

***Gegenüberstellung von Endlagerkonzepten
in Salz und Tongestein
(FKZ 02 E 9511)***

***Sicherheit in der Nachbetriebsphase
Geochemie (A6)***

DBE TECHNOLOGY GmbH
Eschenstraße 55
D-31224 Peine

Dezember 2004

Projektleiter:

W. Filbert

DBE TECHNOLOGY GmbH

Bearbeiter:

P. Amelung

H.-J. Engelhardt

DBE TECHNOLOGY GmbH

W. Fiebiger

M. Schellhorn

Stephan Schmidt KG

G. Bracke

W. Müller

Institut für Sicherheitstechnologie ISTECH

H.-G. Fiederling-Kapteinat

HGF Consulting

DBE TECHNOLOGY GmbH

Die diesem Bericht zu Grunde liegenden Arbeiten wurden im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit (BMWA), vertreten durch den Projektträger für Wassertechnologie und Entsorgung im Forschungszentrum Karlsruhe, durchgeführt (FKZ 02 E 9511). Die Verantwortung für den Inhalt liegt jedoch allein bei den Autoren.

Dieser Bericht unterliegt samt Inhalt dem Schutz des Urheberrechts und darf nur mit Zustimmung der DBE TECHNOLOGY GmbH oder ihrer Auftraggeber ganz oder in Teilen vervielfältigt werden.

Zusammenfassung

Im Rahmen des FuE-Vorhabens „Gegenüberstellung von Endlagerkonzepten in Salz und Tongestein (GEIST)“ wurde ein Endlagerkonzept im Tongestein entworfen und dem für Steinsalz vorliegenden Konzept gegenübergestellt. Dabei wurden die charakteristischen Unterschiede zwischen einem generischen Endlager für hochaktive Abfälle im Salz und einem in Tongestein herausgearbeitet. Insbesondere wurden die Besonderheiten des Wirtsgesteins Ton hinsichtlich der Technik, der Sicherheit und der Kosten analysiert und offene Fragen identifiziert. Die Gegenüberstellung konzentrierte sich auf den Bereich des Endlagers. Im vorliegenden Anlagenband A6 der Studie wurden zum Thema Geochemie die Grundlagen zu Tonsedimenten und Evaporiten zusammengestellt, die Auswirkungen der Betriebsphase eines Endlagerbergwerks auf das Tongebirge untersucht und die Nachbetriebsphase eines Endlagers in Ton betrachtet.

Die Betriebsphase eines Endlagers kann in mehrere Teilphasen gegliedert werden. Zuerst erfolgt die Auffahrung des Grubengebäudes in Verbund mit geowissenschaftlichen und geotechnischen Untersuchungen. Während der Betriebsphase im engeren Sinne erfolgt die Einbringung der radioaktiven Abfälle und abschließend werden die Verfüll- und Verschlussmaßnahmen des Grubengebäudes (Stilllegung) durchgeführt. Insbesondere die letzten beiden Teilphasen des Betriebes können sich in Abhängigkeit der Endlagerkonzeption sowie der vorgesehenen Einlagerungs- und Stilllegungsstrategie zeitlich überlappen.

Der Betrieb eines Bergwerkes erfordert eine Bewetterung des Grubengebäudes, wodurch eine Abkühlung des Gebirges hervorgerufen wird und feuchte, sauerstoffhaltige Luft in die untertägigen Hohlräume eingeführt wird. Des Weiteren beeinflussen die bergmännischen Arbeiten die gebirgsmechanische Situation, wodurch Ausbau- bzw. Stützmaßnahmen erforderlich sind. Hierzu müssen, wie ebenso im Rahmen der Stilllegung unterschiedliche wasserhaltige Baustoffe eingesetzt werden.

Die Störung des ursprünglichen geochemisch/mineralogischen Gebirgszustandes kann chemische Reaktionen hervorrufen, von denen sowohl das Gebirge als auch die eingebrachten Baustoffe betroffen sein können. Diese Prozesse werden in diesem Teil des Berichtes qualitativ beschrieben, da für quantitative Angaben ausreichende bzw. detaillierte Informationen zur Endlagerauslegung und der verwendeten Baustoffe nicht in einem hinreichenden Tiefgang vorliegen. Die Identifizierung der Prozesse zeigt, dass

- bei Tonsedimenten ein zügiger Ausbau der untertägigen Hohlräume nicht nur im Hinblick auf die Stabilisierung des Gebirges, sondern ebenso zum Schutz des Wirtsgesteins zu empfehlen ist und
- das Einbringen von Wasser weitestgehend zu reduzieren ist, da hierdurch Stoffreaktionen und -transporte minimiert werden können.

Notwendige Baustoffe können auch dafür genutzt werden, das chemische Milieu im Hinblick auf eine Verbesserung der Radionuklidrückhaltung zu beeinflussen. Auf jeden Fall ist es erforderlich, basierend auf den Sicherheitsnachweiskriterien für ein Endlager, auch Materialanforderungen in Bezug auf deren chemisch/mineralogischen Stoffbestand herzuleiten, die die Verfüll- und Barrierebaustoffe zu erfüllen haben. Hierbei ist insbesondere den folgenden Schutzzielen eine besondere Bedeutung zu widmen:

- Arbeitsschutz (konventionelles Schutzziel),
- Grundwasserschutz (konventionelles Schutzziel) sowie
- radiologisches Schutzziel.

Zur Gewährleistung des Grundwasserschutzes und des radiologischen Schutzzieles sind Anforderungen an die Permeabilität und die Sorptionskapazität der Baustoffe zu entwickeln. Des Weiteren sind Grenzwerte beispielsweise für den Sulfidanteil und den Feuchtegehalt herzuleiten. Aufgrund der möglichen Folgereaktionen von Sulfiden, vor allem bei Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff, ist dem im Endlagerbereich verbleibende Sauerstoffgehalt eine besondere Beachtung zu schenken. Vorteilhaft ist die Verwendung hydraulisch abbindender Baustoffe, da hierdurch im Hinblick auf die Rückhaltung toxischer Stoffe und Radionuklide ein günstiges chemisches Milieu geschaffen wird. Hierbei ist besonders der hohe pH-Wert und das Bindungspotential für Kohlendioxid hervorzuheben.

Zu begrenzen sind ferner die Mengen an organischem Material bzw. des organischen Anteils der einzusetzenden Baustoffe sowie von Metall, da die hieraus mögliche resultierende Gasbildung Transportprozesse im Gebirge fördert. Auf diese Prozesse wird im Kapitel 4 detailliert eingegangen.

Soweit die erforderlichen Vorkehrungen bzw. Maßnahmen getroffen wurden, kann ausgeschlossen werden, dass in der Betriebsphase chemisch/mineralogische Prozesse ablaufen, die die Langzeitsicherheit eines Endlagers signifikant beeinflussen könnten. Die Betriebszeit eines Endlagers im Ton, die mit ca. 70 Jahren angenommen wird, ist zu kurz, dass im größeren Umfang Transport und/oder Diffusionsprozesse stattfinden können. Stofftransporte, insbesondere im Verbund mit der Wärmeentwicklung durch die eingebrachten radionuklidhaltigen Abfälle sind jedoch Voraussetzung für umfangreichere chemisch/mineralogische Prozesse.

Inhaltsverzeichnis		Seite
1	Einleitung	1
2	Tonsedimente und Evaporite – Beschreibung ihres chemisch/mineralogischen Stoffbestandes und charakteristischer Materialeigenschaften	5
2.1	Tone und Tongesteine	5
2.1.1	Eigenschaften von Ton und Tongesteinen	14
2.1.1.1	Spezifische Oberfläche	15
2.1.1.2	Sorptionsvermögen	16
2.1.1.3	Porosität	19
2.1.1.4	Permeabilität	20
2.1.1.5	Quell- und Schrumpferhalten	21
2.1.1.6	Thermische Eigenschaften	22
2.1.2	Porenlösungen von Ton und Tongesteinen	23
2.2	Marine Evaporite	28
2.2.1	Gebirgslösungen mariner Evaporite	29
2.3	Gase in Evaporiten sowie in Tonsedimenten	34
2.3.1	Sauerstoff	34
2.3.2	Wasserstoff	35
2.3.3	Schwefelwasserstoff	36
2.3.4	Kohlendioxid	37
2.3.5	Stickstoff	40
2.3.6	Kohlenwasserstoff	40
2.3.7	Edelgase	41
2.3.7.1	Radon	41
2.3.7.2	Argon	42
2.3.7.3	Helium	42
2.3.7.4	Quecksilber	42
2.4	Druck- und Temperaturbedingungen im Endlagerbereich	42
2.4.1	Druck	43
2.4.2	Temperatur	43
2.5	Zusammenfassung	43
3	Auswirkungen der Betriebsphase eines Endlagerbergwerks auf das Tongebirge	47
3.1	Drucksenkung	47
3.2	Temperaturänderung	48
3.3	Luftfeuchtigkeit	49
3.4	Einbringung von Baustoffen	50
3.4.1	Hydraulisch abbindende Baustoffe	51
3.4.2	Bentonit und weitere Materialien	53
3.4.2.1	Bentonit	54
3.4.2.2	Modifizierte Tone	55

3.4.2.3	Ausbruchmaterial	58
3.4.2.4	Baustoffe auf Basis CaSO ₄ , Baukalke	58
3.4.2.5	Organische Baustoffe	58
3.5	Geochemisch/mineralogische Prozesse in der Betriebsphase	58
3.5.1	Reaktionen des Wirtsgesteins	59
3.5.2	Reaktionen hydraulisch abbindender Baustoffe	60
3.5.2.1	Carbonatisierung	60
3.5.2.2	Korrosion	61
3.5.3	Reaktionen des Bentonits	62
3.5.4	Metallkorrosion	63
3.5.5	Reaktionen weiterer Baumaterialien bzw. Verfüllstoffe	63
4	Betrachtung der Nachbetriebsphase eines Endlagerbergwerks im Ton	65
4.1	Mikrobielle Aktivität	65
4.2	Einfluss der radioaktiven Zerfallsprozesse	67
4.2.1	Temperatureinfluss	67
4.2.1.1	Thermische Gasentwicklung	68
4.2.1.2	Thermisch induzierte chemisch/mineralogische Reaktionen des Mineralbestandes	69
4.2.2	Primäre Gasbildung der Versatzmaterialien und des Wirtsgesteins	74
4.2.3	Radiolyse	75
4.3	Metallkorrosion	76
4.4	Zusammenfassung der Prozesse – Radionuklidlöslichkeit	81
4.4.1	Bentonit	83
4.4.2	Verhalten ausgewählter Radionuklide im Abhängigkeit des chemischen Milieus	85
4.5	Zusammenfassung	89
5	Anhänge	93
6	Literaturverzeichnis	103
7	Abbildungsverzeichnis	129
8	Tabellenverzeichnis	133
9	Abkürzungsverzeichnis	135
10	Verzeichnis der Anlagenbände	137

1 Einleitung

Mit der Entscheidung der Bundesregierung, neben dem Endlagermedium Salz auch andere geologische Formationen auf ihre Eignung als Wirtsgestein für radioaktive Abfälle zu untersuchen, ergibt sich auch die Notwendigkeit, grundlegende konzeptionelle Ansätze für ein generisches Endlager in nichtsalinarem Gestein zu entwickeln.

Untersuchungen zur Endlagerung hochradioaktiver Abfälle im Salz werden in der Bundesrepublik Deutschland seit mehr als 30 Jahren durchgeführt. Im Rahmen einer Vorstudie fasste das Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK) im Auftrag des Bundesministeriums für Forschung und Technologie 1979 den bis dahin vorliegenden Kenntnisstand zur Direkten Endlagerung zusammen. In dem auf diesen Ergebnissen aufbauenden Forschungs- und Entwicklungsschwerpunkt Andere Entsorgungstechniken wurde in den Jahren 1981 bis 1984 ein technisches Konzept für die Direkte Endlagerung entwickelt und ein umfassender Vergleich der beiden Entsorgungswege mit und ohne Wiederaufarbeitung angestellt. Die Bundesregierung entschied auf Grundlage der dabei erzielten Ergebnisse, die Arbeiten zur Direkten Endlagerung bis zur Anwendungsreife weiterzuführen. In diesem Zusammenhang wurden von 1985 bis 1993 sowohl Demonstrationsvorhaben als auch systemanalytische Arbeiten durchgeführt. Während in den Demonstrationsversuchen technische Komponenten entwickelt und erprobt wurden, dienten die Systemanalyse Mischkonzept (SAM) /1-1/ und die Systemanalyse Endlagerkonzepte (SEK) /1-2/ dazu, für unterschiedliche Mischungsverhältnisse von Brennelementen und Wiederaufarbeitungsabfällen vollständige Entsorgungssysteme zu erarbeiten und hinsichtlich Sicherheit, technischer Machbarkeit und Wirtschaftlichkeit zu bewerten.

Seit 1979 wurde der Salzstock Gorleben auf seine Eignung als Endlager für alle Arten fester radioaktiver Abfälle untersucht. Über zwei Schächte und entsprechende Strecken wurde der Salzstock in 840 m Teufe bis zum Moratorium 2000 großräumig erschlossen und geowissenschaftlich erkundet. Nach Feststellung der Eignung aufgrund der Erkundung sollte sich das atomrechtliche Genehmigungsverfahren mit dem Ziel der Errichtung und des Betriebes des Endlagers anschließen. Um dieses Ziel wirksam erreichen zu können, war es erforderlich, ein Konzept für eine durchzuführende Planung zu erstellen. Das Planungskonzept sollte parallel zur untertägigen Erkundung des Salzstockes erstellt werden und die Grundlage für standortspezifische Sicherheitsanalysen, die für den Eignungsnachweis des Salzstockes notwendig sind, bilden.

Ende der 90er Jahre wurde spezifisch für den Standort Gorleben auf Basis der bis dahin bekannten Erkundungsergebnisse und einer präzisierten Abfallprognose bis 2080 eine Aktualisierung des Konzeptes Endlager Gorleben /1-3/ erarbeitet. Insofern liegen Untersuchungs- und Planungsergebnisse für ein Endlager im Salz in einem hinreichenden Tiefgang vor, der für eine vergleichende Gegenüberstellung von Endlagerkonzepten in anderen geologischen Formationen erforderlich ist.

Zielsetzung des nachfolgend beschriebenen Vorhabens ist es, die Grundlagen für eine Gegenüberstellung eines generischen Endlagers im Salz und eines im Tongestein unter vergleichbaren Randbedingungen zu schaffen. Dazu sind die wesentlichen Unterschiede der beiden Konzepte herauszuarbeiten und ihre Auswirkungen in Bezug auf Sicherheit, technische Machbarkeit und Kosten etc. zu analysieren. Ausgehend von dieser allgemeinen Zielsetzung wurden umfangreiche Planungen und Untersuchungen durchgeführt und die jeweiligen Ergebnisse in einem zusammenfassenden Hauptband /1-4/ und 6 Anlagenbände (A1 – A6) dargestellt.

Die veröffentlichten internationalen Überlegungen und konzeptionellen Ansätze für ein Endlager im Tongestein wurden für die Länder Belgien, Schweiz, Frankreich und Spanien zusammengestellt. Berücksichtigung fanden dabei die zugrundeliegenden Endlagerszenarien, Behälterkonzepte und Materialien, radiologische und thermische Basisdaten, Einlagerungskonzepte, Endlagerauslegung und -technik, Sicherheitsnachweiskonzepte sowie Terminpläne und Kostenansätze für die Realisierbarkeit der Endlager (Anlagenband 1) /1-5/.

Um einen Vergleich der technischen Endlagerkonzepte im Wirtsgestein Salz und Ton zu ermöglichen, wurde zunächst das deutsche technische Endlagerkonzept in Salz (Stand 1998) zusammenfassend dargestellt. Beschrieben wurde das zugrundegelegte Abfallmengenszenarium, die berücksichtigten Behälterkonzepte, radiologische und thermische Basisdaten, Einlagerungskonzepte, Endlagerflächenbedarf und Anforderungen an Verfüllmaßnahmen und -materialien sowie Verschlussmaßnahmen. Zur Aufstellung eines technischen Endlagerkonzeptes im Wirtsgestein Ton wurden danach die dazu vorhandenen bergmännischen Erfahrungen bei der Streckenauffahrung und beim Bohren ausgewertet, das Abfallmengenszenarium 2002 dargestellt, Behälterkonzepte und -materialien international und national ausgewertet, Endlagerauslegungen für POLLUX-Behälter, HAW- und Brennstabkokillen durchgeführt sowie ein Verfüll- und Verschlusskonzept aufgestellt. Der Vergleich der beiden technischen Endlagerkonzepte erfolgte in den Bereichen Bergbau in den Wirtsgesteinen, Endlagerbehälterkonzepte, erforderliche Endlagerflächen, Verfüll- und Verschlusskonzept sowie Kosten (Anlagenband 2) /1-6/.

Betrachtungen zur Sicherheit in der Betriebsphase wurden thematisch für den betrieblichen Strahlenschutz, hinsichtlich der Kritikalität beim Endlagerkonzept im Ton und für Safeguardsmaßnahmen in der Betriebsphase durchgeführt. Als eine erste Grundlage für die Einlagerungstechnologie wurde eine Abschirmrechnung für eine mit Bentonit ummantelte HAW-Kokille durchgeführt (Anlagenband 3) /1-7/.

Betrachtungen zur Sicherheit in der Nachbetriebsphase wurden hinsichtlich Langzeitsicherheit, Kritikalitätssicherheit und Safeguardsaspekten durchgeführt (Anlagenband 4) /1-8/.

Ein Vergleich der Wirtsgesteine Ton/Tonstein und Steinsalz in den Ablagerungsräumen der Norddeutschen Senke und des Süddeutschen Molassebeckens schließen das Vorhaben ab. Darin enthalten sind die Anforderungen an ein Wirtsgestein, die geologische Situation im Süddeutschen Molassebecken und in der Norddeutschen Senke, die Evaporitgesteine in der Norddeutschen Senke, Mineralogie, Temperaturumfeld der Gesteine und ihre Explorierbarkeit. (Anlagenband 5) /1-9/.

Ergebnisse von Untersuchungen hinsichtlich der Eignung von Tongesteinsformationen für die Endlagerung radioaktiver Abfälle legte die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) 1982 und Anfang der 90er Jahre vor /1-10/, /1-11/. Nach Angaben der BGR sind die geologischen Einheiten Unterkreide und Dogger α (Opalinuston) zur Errichtung eines Endlagers geeignet. Die Teufe der Oberfläche des einschlusswirksamen Gebirgsbereiches soll laut /1-12/ hierbei mindestens 300 m betragen und die Mächtigkeit des Tonhorizontes mindestens 100 m (500 m-Sohle als Einlagerungssohle). Als Endlagergebäude kommen POLLUX-Behälter oder Brennstabkokillen sowie HAW-Kokillen in Betracht, die von Bentonit ummantelt werden sollen.

Einer der Schwerpunkte im Bereich - Endlagersicherheit in der Nachbetriebsphase - besteht darin, geochemische Prozesse, die einen Einfluss auf die Langzeitsicherheit eines Endlagers im Ton haben können und bei der Endlagerkonzeption Berücksichtigung finden müssen, zu beschreiben und im Hinblick auf die Langzeitsicherheit zu bewerten.

Der vorliegende Bericht gliedert sich in drei Teile. Die Herleitung und Bewertung möglicher geochemisch/mineralogischer Reaktionen in den Wirtsgesteinen Salz und Ton in Folge des Betriebes eines Endlagers und der Einlagerung wärmeentwickelnder Abfälle erfordert die ausreichende Kenntnis des Ausgangs- oder Ursprungszustandes des Wirtsgesteins. Aus diesem Grund wird im Kapitel 2 zuerst ein Überblick von Merkmalen toniger und evaporitischer Sedimente gegeben, bevor Befunde zu den Einheiten Unterkreide und Dogger α dargestellt werden. Hierbei wird vertiefend auf die chemisch-mineralogische Zusammensetzung der Wirtsgesteine Salz und Ton, die geogenen Gase sowie die Porenlösungen in den Tonformationen bzw. Lösungsvorkommen im Salzgestein eingegangen.

In Kapitel 3 werden Verfüll- und Verschlussmaterialien beschrieben, die derzeit zum Verfüllen und/oder zum Verschluss der untertägigen Hohlräume international in Betracht gezogen werden. Für die langfristige Funktionstüchtigkeit der geotechnischen Barrieren sowie den Nachweis der Langzeitsicherheit des Endlagers ist das zeitabhängige Verhalten dieser Materialien bei Kontakt mit Wässern unter den in-situ Druck-/Temperaturbedingungen von entscheidender Bedeutung. Dargestellt werden geochemische Prozesse, die während der Auffahrung, des Betriebes und der Stilllegung des Endlagers auftreten können.

Kapitel 4 geht auf geochemische Prozesse ein, die in der Nachbetriebsphase zu erwarten sind und die Langzeitsicherheit eines Endlagers beeinflussen können. Hierzu zählen beispielsweise Mineralreaktionen, die Korrosion von Metallen und Baustoffen und Gasbildungsprozesse.

2 Tonsedimente und Evaporite – Beschreibung ihres chemisch/mineralogischen Stoffbestandes und charakteristischer Materialeigenschaften

2.1 Tone und Tongesteine

Tonhaltige Sedimente enthalten neben den namensgebenden Tonmineralen beigemengte Mineralphasen, wie Quarz, Feldspat, Carbonate, Schwerminerale sowie organische Substanz, Porenlösung und im geringen Umfang Gase. Ihr Ursprung ist der Eintrag von Verwitterungsprodukten in Sedimentationsbecken, wobei marine und limnische Tone zu unterscheiden sind. Charakteristisch für Tonablagerungen ist die Dominanz feinkörniger bzw. feinkristalliner Mineralpartikel. So werden Tonminerale gewöhnlich als Silikatminerale im Korngrößenbereich $< 2 \mu\text{m}$ definiert.

Über den Aufbau und Zusammensetzung von Tonmineralen informieren beispielsweise Lehrbücher von /2-1/, /2-2/, /2-3/, /2-4/ und /2-5/. Grundbausteine der Tonminerale sind Silizium-Sauerstoff-Tetraeder sowie Aluminium- und Magnesium-Sauerstoff-Oktaeder. Diese Grundbausteine bilden Schichtstrukturen, die die für viele Tone typische blättchenförmige Struktur bedingen. Zwischen die Schichtpakete können sich Ionen mit jeweils in die betreffende Gitterposition passenden Ionen-Radien (z.B. Na^+ , Ca^{2+} und K^+ , sowie Fe^{2+} , Fe^{3+} und Mg^{2+}), Wassermoleküle, organische Substanzen und andere Verbindungen einlagern und damit die „Aufweitung“ einiger Tonminerale verursachen. Tonpartikel entsprechen selten der theoretischen Formel ihres Aufbaus. Ihre Kristallstruktur ist sehr unscharf und reicht von relativ geordneten Strukturzuständen bis zu starken Fehlordnungen. Aus der Vielfalt an Tonmineralen und der zahlreichen Substitutionsmöglichkeiten in ihrer Kristallstruktur folgt eine ausgeprägte Heterogenität des mineralogischen Stoffbestandes. Es fehlen größere kristallchemisch homogene Bereiche.

Die Systematik der Tonminerale umfasst Zwei-, Drei- und Vierschichtsilikate sowie Schichtsilikate mit Wechsellagerungsstrukturen, die sich aus der unterschiedlichen Verknüpfung der SiO_4 -Tetraederschichten und der Mg- (Brucitschicht) oder Al-Oktaederschichten (Hydrargillitschicht) ergeben:

- Zweischichtminerale: jeweils eine SiO_4 -Tetraeder- und eine Al-Oktaederschicht sind kombiniert (1:1-Tonminerale);
- Dreischichtminerale: jede Al-Oktaederschicht beidseitig mit einer SiO_4 -Tetraederschicht verbunden (2:1-Tonminerale). Diese Schichtpakete werden über Zwischenschichtkationen fixiert;
- Vierschichtminerale: an Stelle der Zwischenschichtkationen der Dreischichtminerale tritt eine weitere Oktaederschicht;
- Wechsellagerungsminerale (Mixed layer-Minerale): sie bestehen aus Kombinationen verschiedener Schichten und Schichtgruppen.

Zu den Zweischichtsilikaten zählen Kaolinminerale, zu den Dreischichtsilikaten z.B. Minerale der Glimmer-Gruppe (Illit, Sericit, Muskovit), und der Smectit-Gruppe (Montmorillonit, vgl. Anhang 1) sowie zu den Vierschichtsilikaten Chlorite (siehe Abbildung 2-1). Zu den Wechsellagerungsstrukturen zählen z.B. die Muskovit-Montmorillonit-Mixed-Layer. Eine untergeordnete Rolle bei den Tonmineralen spielen Minerale aus der Gruppe der nadelförmigen Silikate mit Kettenstruktur (z.B. Palygorskit, Sepiolith).

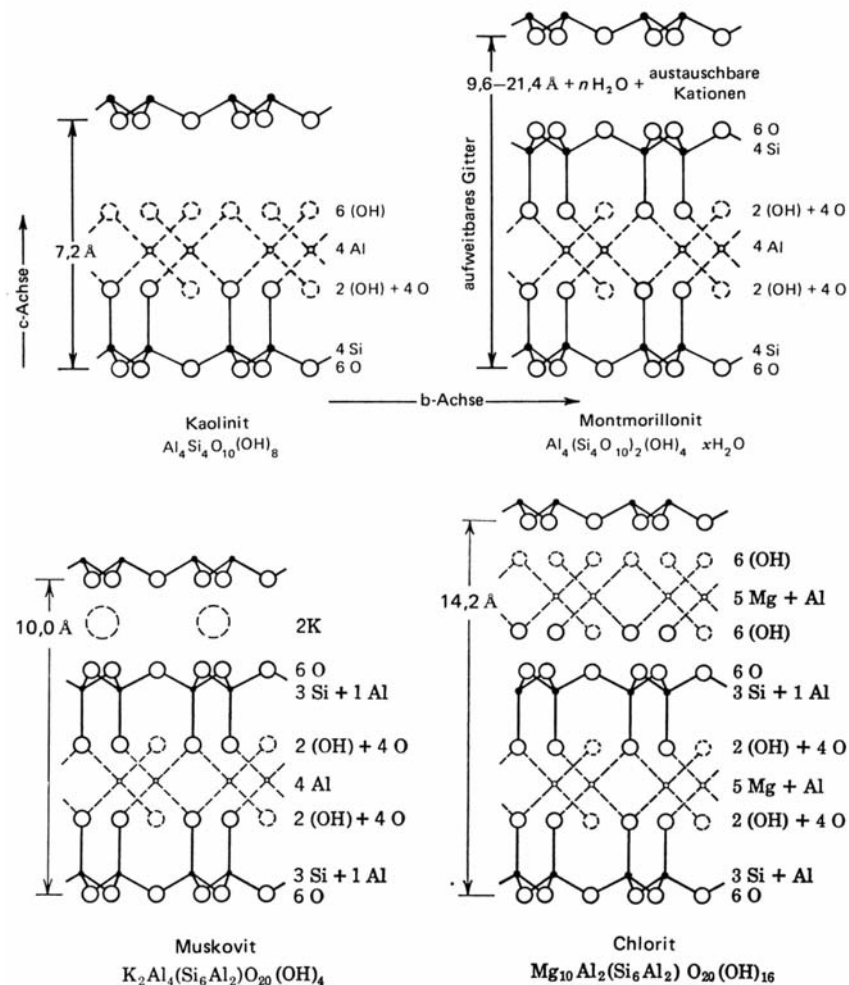


Abbildung 2-1: Struktureller Aufbau der häufigen Tonminerale Kaolinit, Montmorillonit (Smectit), Muskovit (vgl. Illit, Sericit) und Chlorit

Die Zusammensetzung toniger Sedimente im Dreistoffsystem Ton-Sand-Karbonat zeigt Abbildung 2-2.

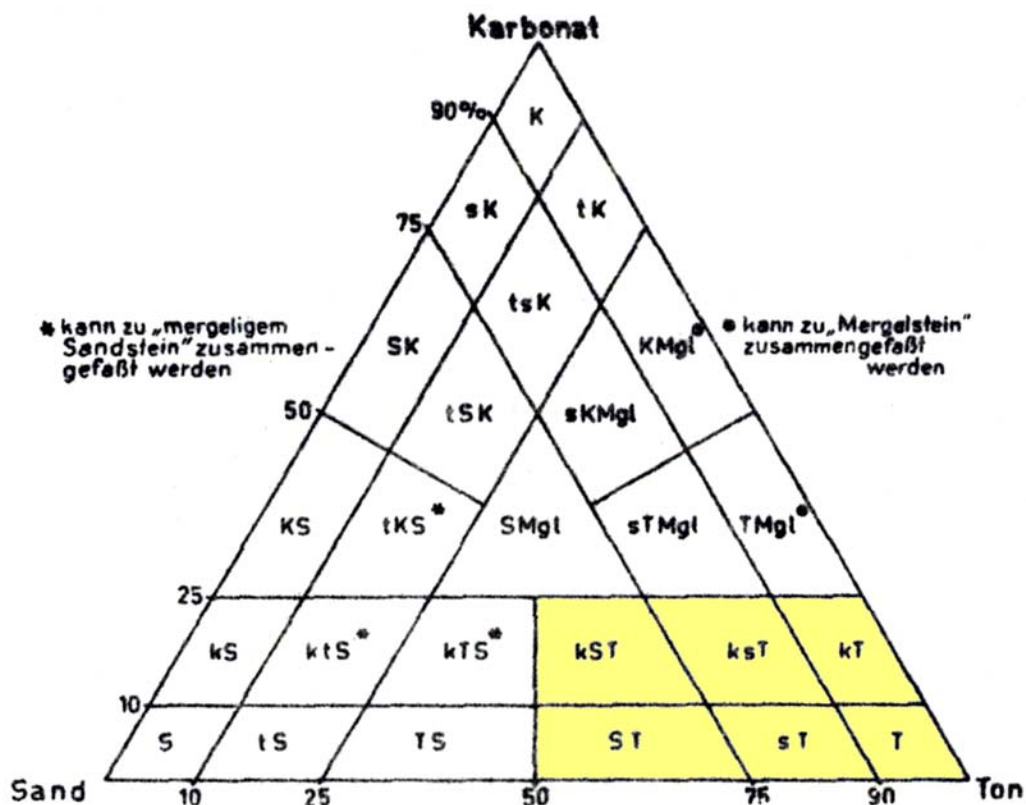


Abbildung 2-2: Darstellung von Tonsedimenten im Dreistoffdiagramm Ton-Sand-Karbonat

Chemische Merkmale der Tongesteine sind die Vorrangstellung des Kaliums über das Natrium, das Molekularverhältnis von Aluminium zu den Alkalien und Calcium von $> 1:1$, und eine in Abhängigkeit des pH-EH-Milieus auftretende Präsenz von Oxiden, Hydroxiden oder Sulfiden von Eisen und Mangan. Auffallend ist bei Tongesteinen ferner ein hoher H_2O , SO_3^- und Fe_2O_3 -Gehalt. Die SiO_2 -Anteile sind im Vergleich zu sauren Magmatiten (z.B. Graniten) sowie Schluff- und Sandsteinen niedrig. Tongesteine mit mehr als 50 % SiO_2 enthalten in der Regel freies SiO_2 (Quarz). Der Zusammenhang zwischen chemischem Stoffbestand und der Gesteinsart eines Sedimentgesteins lässt sich im Überblick z.B. durch ein Konzentrationsdreieck mit den Eckpunkten SiO_2 - $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$ in Abbildung 2-3 verdeutlichen. Die Ursache für das hohe $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis ist die Häufigkeit kaliumhaltiger Schichtsilikate, wie Illit, Sericit und Muskovit sowie von Kalifeldspat im Vergleich zu den meist niedrigen Gehalten an natriumhaltigen Feldspäten (Plagioklasen). Die hohen K_2O -Gehalte korrelieren auf Grund der Substitutionsmöglichkeit mit Rubidium.

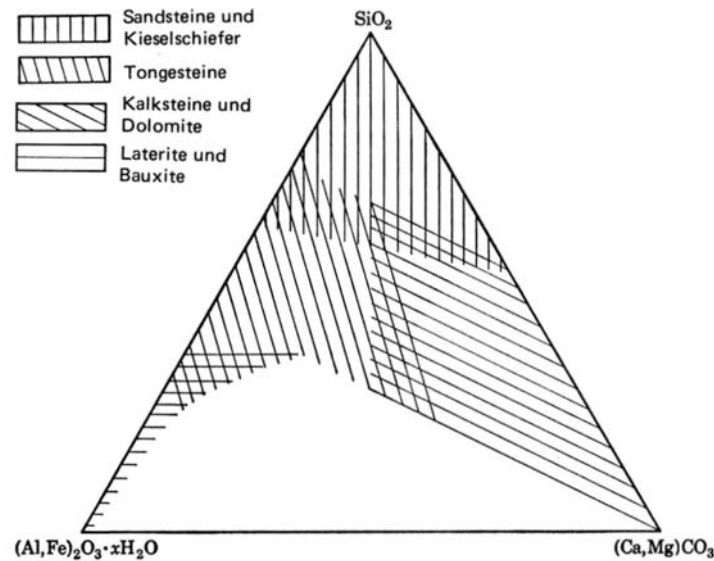


Abbildung 2-3: Verteilung von SiO_2 , $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$ in den häufigsten Sedimenttypen. Der nicht schraffierte Bereich umfasst sehr seltene oder nicht existente Sedimente /2-6/

Wesentlich ist, dass die detritisch in das Sedimentationsbecken eingetragenen Mineralphasen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht miteinander stehen. Hierdurch werden bereits im Sedimentationsbecken chemisch/mineralogische Reaktionen induziert. Wie die Tonmineralassoziationen der Meere belegen, die von den eingetragenen Mineralen geprägt sind, wird der Gleichgewichtszustand aufgrund zu geringer Reaktionszeiten jedoch nicht erreicht.

Werden tonhaltige Sedimente, z. B. in Folge einer Versenkung, einem zunehmendem Druck und ansteigender Temperatur ausgesetzt, so werden die Tone kompaktiert, da Porenlösung aus dem Lockersediment ausgepresst wird. Eine Vielzahl der abgelagerten Minerale und chemischen Verbindungen sind instabil. Während der Versenkung des Sediments kann es daher zur Rekristallisation, Auflösung, Verdrängung, Ersatz und Neubildung von Mineralphasen kommen. Die chemisch-mineralogischen und physikalischen Vorgänge zu denen ebenso ein Abbau organischer Substanz zählt, werden unter dem Begriff der Diagenese zusammengefasst.

Die Kompaktion bewirkt eine Porositätsabnahme und ist neben dem Kompaktionsvermögen des Tonsediments von der Masse der darüber liegenden Gesteine abhängig. Für die Auflösung, Verdrängung, Ersatz und Neubildung von Mineralen ist das Streben nach einer Gleichgewichtseinstellung unter den äußeren Bedingungen des höheren Drucks und der höheren Temperatur bei zunehmender Versenkung von Bedeutung. Faktoren wie Temperatur, Zeit (Versenkungsdauer), Aktivität der chemischen Komponenten sowie Porosität und Durchlässigkeit beeinflussen die Gleichgewichtseinstellung. In einem dichtsichtigen Tonstein wird im allgemeinen ein geschlossenes Reak-

tionssystem vorliegen, d.h. die miteinander reagierenden chemischen Komponenten aus dem Gesteinsmaterial in der Porenlösung sollten in ihrer Gesamtzusammensetzung konstant bleiben, d.h. keine Lösungszufuhr bzw. -abfuhr stattfinden. Die für die Zementation eines Sediments notwendigen Ionen stammen aus dem Porenwasser bzw. der Auflösung anderer Minerale. Während der Diagenese kann eine Rekristallisation erfolgen, d.h. Änderung der Kristallstruktur unter Beibehaltung des Chemismus.

Die postsedimentären Veränderungen werden hervorgerufen durch die Anpassung des chemisch/mineralogischen Stoffbestandes an die Druck-Temperatur-Bedingungen. Die Folge dieser chemisch/mineralogischen Wechselwirkung und der physikalischen Prozesse ist eine Verfestigung der tonhaltigen Sedimente zu Tongesteinen bzw. -schiefern. Über ihren chemischen Stoffbestand informiert Tabelle 2-1.

Eine chemische Charakteristik von Tongesteinen sind die im Vergleich zu den anderen Sedimenten erhöhten Spurenelementanteile, z.B. der Schwermetalle. Schwermetallanteile in Karbonaten, Mergeln und Evaporiten sind mit dem Tonmineralanteil korrelierbar.

	Tonschiefer Plattform	Tonschiefer Durchschnitt	Tone u. Tonschiefer	Tonstein*	Tonstein* (CO₂ korr.)
SiO ₂	50,7	56,8	58,9	61,2	65,08
TiO ₂	0,78	0,8	0,77 / 0,78	0,68	0,72
Al ₂ O ₃	15,1	16,2	16,7	16,2	17,3
Fe ₂ O ₃	4,4	3,3	2,8	4,23	4,50
FeO	2,1	3,2	3,7	2,58	2,74
MnO	0,08	0,09	0,1 / 0,09	Spuren	Spuren
MgO	3,3	2,8	2,6	2,57	2,24
CaO	7,2	3,7	2,2	3,27	0,52
Na ₂ O	0,8	1,4	1,6	1,37	1,46
K ₂ O	3,5	2,6	3,6	3,41	3,63
H ₂ O	5,0	5,0 H ₂ O ⁺	5,0	--	--
P ₂ O ₅	0,1	0,14	0,16	0,18	0,19
CO ₂	6,1	2,5	1,3	2,77	--
C _{org}	0,7	0,6	< 1	keine Angabe	keine Angabe
SO ₃	0,6	0,3	0,2		

*Angaben nach /2-7/ ohne Wasseranteil des Sediments normiert auf 100 Massen-%

Tabelle 2-1: Durchschnittliche chemische Zusammensetzung von Tonen (vgl. /2-8/, /2-9/)

Die Menge und die Art von Fe-Verbindungen und organische Substanzen sind maßgeblich für die Färbung der Tone bzw. Tongesteine. Die häufig einheitliche Farbe und

die Feinkörnigkeit der Tonminerale täuschen eine Einheitlichkeit des chemisch/mineralogischen Stoffbestandes vor.

Nach Art der Beimengungen unterscheidet man karbonatische, kieselige und bituminöse Tonsteine. Charakteristisch ist bei Sedimenten ein fließender Übergang ihrer chemisch/mineralogischen Zusammensetzung, wie in Abbildung 2-4 für ton- und kalkhaltige Sedimente dargestellt. Abbildung 2-5 zeigt die Variation des Karbonat-, Quarz- und Tonmineralanteils von Tonformationen, die im Rahmen von Projekten zur Endlagerung radioaktiver Abfälle untersucht wurden oder werden.

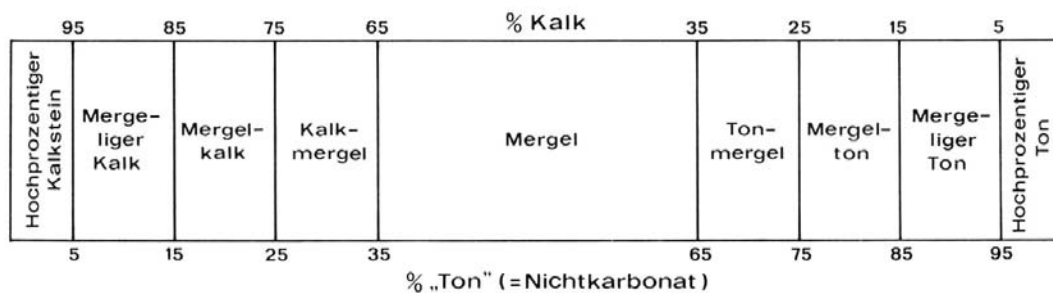


Abbildung 2-4: Klassifikation der ton- und kalkhaltigen Sedimente /2-8/

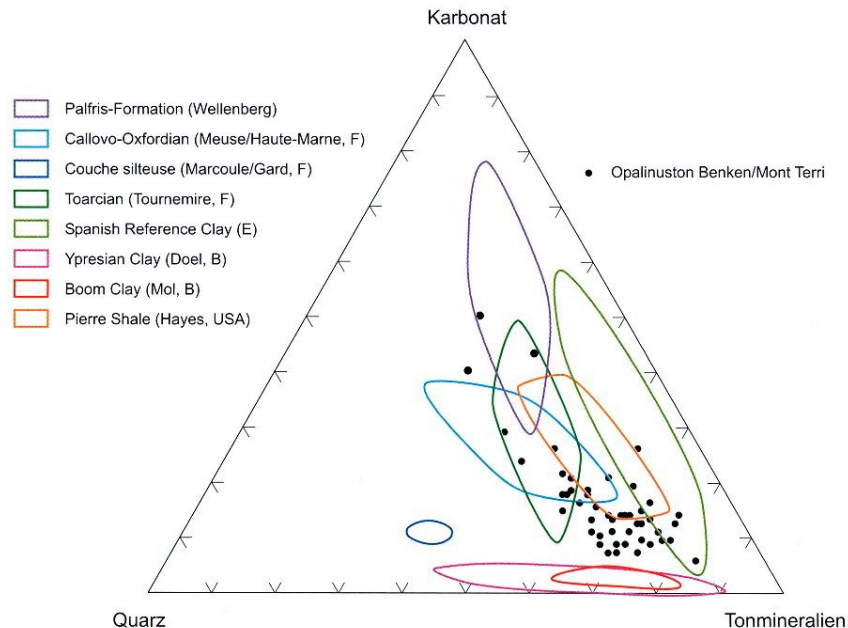


Abbildung 2-5: Mengenverhältnis von Karbonat, Quarz und Tonmineralen von Tongesteinen /2-10/

Hervorzuheben ist, dass die Komplexität von Tonmineralen (siehe chemische Analysen, Anhang 1 und 2) eine eindeutige mineralogische Charakterisierung von Tonen und Tongesteinen erschwert und die Feinkörnigkeit eine visuelle Ansprache des Mineralbestandes verhindert. Zur Bestimmung des mineralogischen Stoffbestandes einer

Tonprobe müssen daher häufig Infrarot-spektrometrische und röntgendiffraktometrische Analysen im Verbund mit einer chemischen Analytik der Haupt- und Nebenbestandteile herangezogen werden.

Von besonderer Bedeutung ist, dass die Tiefenvorgabe des AkEnd /1-12/ nur bedingt Rückschlüsse auf den chemisch/mineralogischen Stoffbestand und die Eigenschaften des Tonsedimentes erlaubt. Die Ursachen hierfür sind die Variationen des Mineraldetritus, der ursprünglich in das Sedimentationsbecken eingetragen wurde, die Abhängigkeit von Mineralreaktionen vom Chemismus der Porenlösung und die unterschiedlichen Druck- und Temperaturgeschichte, die das Sediment über die geologischen Zeiträume erfuhr.

Angaben zur mineralogischen und chemischen Zusammensetzung des Opalinustons zeigen Tabelle 2-2 und Tabelle 2-3.

Mineral	A	Mittelwert B	Standard- abweichung B	C
Illit	25	18	6	16 – 22
Kaolinit	16	17	6	26 – 32
Illit / Smektit	13	14	4	6 – 12
Chlorit	4	5	2	5 – 9
Quarz	30	20	5	14
Calcit	6	16	10	11
Dolomit / Ankerit		1	0,4	
Siderit	3	4	2,4	~ 4
Feldspat		3	1,3	
K-Feldspat				< 2
Albit				bis ~ 2
Pyrit	1 (≤ 3)	1,1	1	1,7
Akzessorien	2			
Organischer Kohlenstoff	$\leq 1,6$	0,6	0,3	

Tabelle 2-2: Mineralogischer Stoffbestand des Opalinustons nach /2-11/ und /2-12/ (A), durchschnittliche Zusammensetzung nach /2-13/ (B) sowie am Standort Mont Terri (C) nach /2-14/ in Massen-%

Verbindung	Massen-%	Verbindung	Massen-%
SiO ₂	60	Na ₂ O	0,4
Al ₂ O ₃	14,1	K ₂ O	2,8
TiO ₂	Keine Angabe	P ₂ O ₅	0,02 – 0,4
Σ Fe als Fe ₂ O ₃	4,8	SO ₂	0,1
MnO	0,03	TOC	< 0,4
MgO	1,4	Glühverlust (LOI)	9,3
CaO	6,7		

Tabelle 2-3: Chemischer Stoffbestand des Opalinustons in Massen-% nach /2-14/, /2-15/. Nach /2-16/ ist der Anteil organischer Substanz (TOC) < 2 %

Übersichten über die Unterkreide liefern /2-19/ für Gesamtdeutschland, sowie /2-17/, /2-18/, /2-20/, /2-21/ und /2-22/ für Norddeutschland. In den tonigen Sedimenten wird folgender Mineralbestand beobachtet: Quarz, Feldspat, Calcit, Dolomit, Glimmerminerale, Kaolinit, Illit, Chlorit und Tonminerale mit Wechsellagerungsstruktur. Dolomit/Ankerit und Siderit sind nur untergeordnet und lokal vertreten. Pyrit, ein Faziesanzeiger für die reduzierenden Ablagerungsbedingungen von Tonen, ist in nahezu jeder Stufe identifizierbar, wenn auch z.T. nur in Spuren. Bei Untersuchungen der Fraktionen < 0,63 µm und 2 – 0,63 µm wurde festgestellt, dass die Tonmineralverteilung stark variiert. Abbildung 2-6 und Abbildung 2-7 zeigen die Tonmineralverteilung in den Fraktionen < 0,63 µm und 2 – 0,63 µm nach /2-23/.

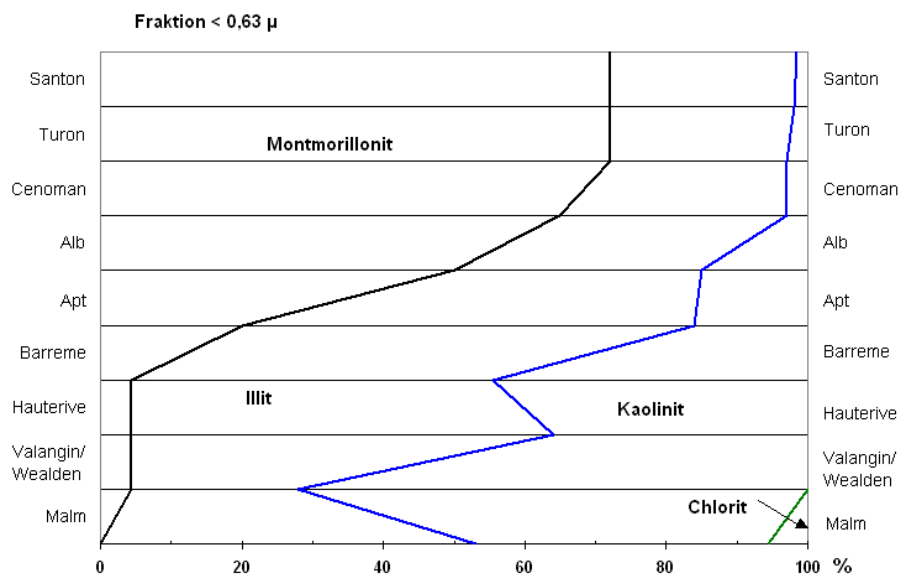


Abbildung 2-6: Tonmineralverteilung der Unterkreide-Tone Fraktion < 0,63 µm /2-23/

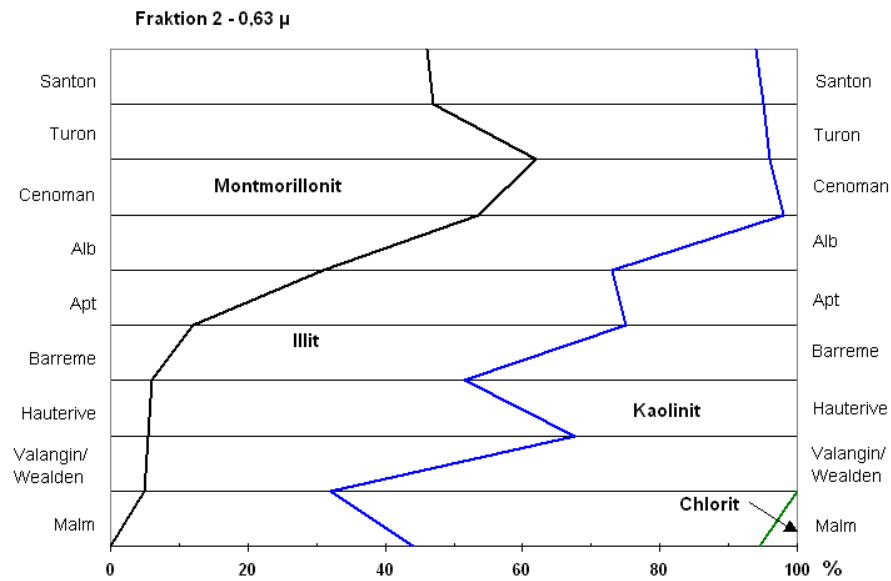


Abbildung 2-7: Tonmineralverteilung der Unterkreide-Tone in der Fraktion 2 - 0,63 µm /2-23/

Über die Gesamtzusammensetzung der Unterkreide im Bezirk Salzgitter informiert Abbildung 2-8. Auffallend sind die teilweisen hohen Anteile an organischem Kohlenstoff. Im Durchschnitt liegt der C_{org} -Anteil im Valangin bis Alb über 0,5 %, also über dem Schwellenwert für tonige Erdölmuttergesteine. Im Wealden, Barrême und Unteren Apt sind die Werte in den C_{org} -reichen Blättertonsteinen und im Fischeschiefer i.d.R. höher als 2 %, in Ausnahmefällen über 20 % (Wealden).

/2-24/ gibt für die Unterkreide-Tone des Mittel- und Oberalb im Raum Hannover (Bohrung Kirchrode I und II) einen Karbonatgehalt von 10 bis 40 %, einen Quarzanteil von 5 bis 20 % und einen Tonanteil zwischen 50 bis 80 % an. Die Tonmineralfraktion besteht aus Smektiten, Illit, Kaolinit sowie einem geringen Anteil an Chlorit.

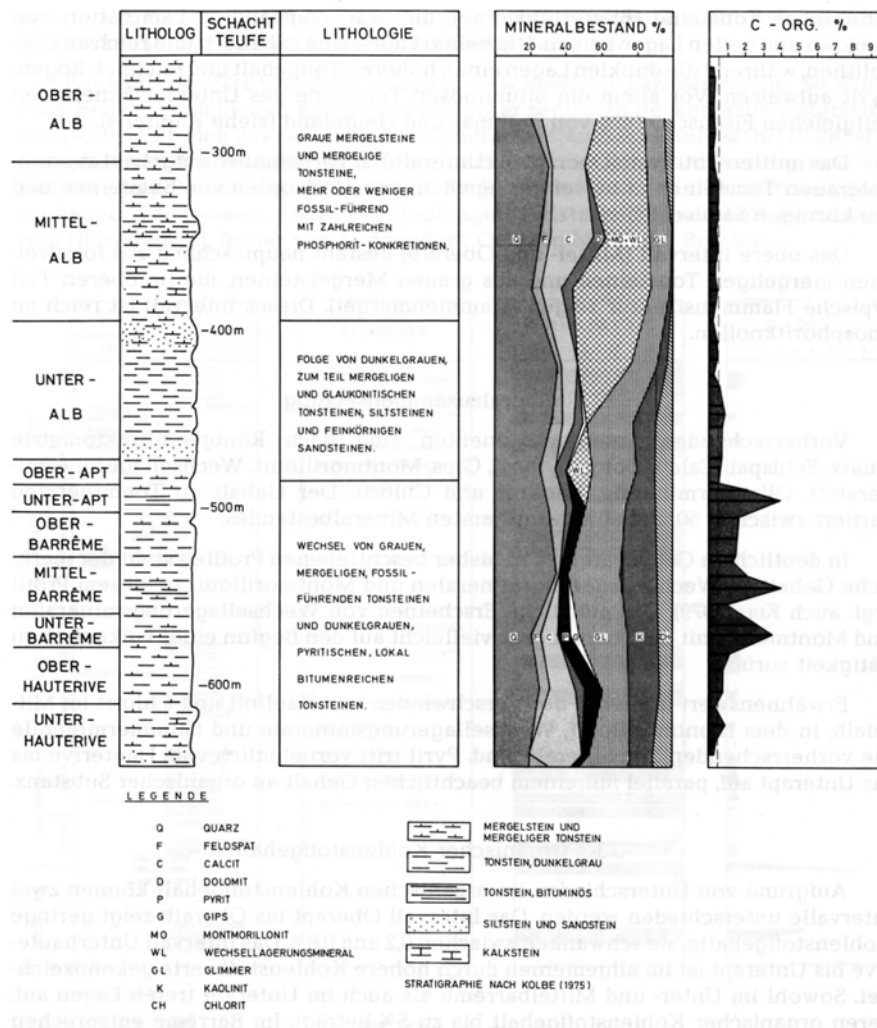


Abbildung 2-8: Lithologie, lithologische Kurzbeschreibung, Mineralbestand und organischer Kohlenstoffgehalt, Hauterive bis Alb, Schacht Konrad II, Salz- gitter Bezirk /2-18/

2.1.1 Eigenschaften von Ton und Tongesteinen

Materialeigenschaften, die zur Bewertung bzw. zum Nachweis der Langzeitsicherheit eines Endlagers im Ton untersucht werden müssen, sind

- die spezifische Oberfläche,
- das Sorptionsvermögen für Anionen und Kationen,
- die Porosität und Permeabilität,
- das Quell- bzw. Schrumpfverhalten sowie
- thermische Eigenschaften, wie die Wärmeleitfähigkeit und spezifische Wärmekapazität

Diese Eigenschaften sind abhängig vom chemisch/mineralogischen Stoffbestand und werden daher durch chemisch/mineralogische Prozesse im Sediment beeinflusst. Aufgrund dieser Kopplung werden die Materialeigenschaften im Folgenden kurz beschrieben.

2.1.1.1 Spezifische Oberfläche

Tonminerale haben aufgrund ihrer Feinkörnigkeit im Vergleich zu den meisten weiteren gesteinsbildenden Mineralen eine hohe spezifische Oberfläche. Analysenresultate fasst Tabelle 2-4 zusammen.

Kaolin-Mineralen	1 – 20 m ² /g
Illite	65 – 100 m ² /g
Wechsellagerungsminerale	100 - 300 m ² /g
Chlorite	< 200 m ² /g
Vermiculite	600 – 700 m ² /g
Smektiten	600 – 800 m ² /g

Tabelle 2-4: Spezifische Oberflächen von Tonmineralen nach /2-25/

Nach Tabelle 2-4 steigt die spezifische (äußere) Oberfläche von 1 m²/g bei Kaolin-Mineralen auf ca. 800 m²/g bei Smektiten. Bei Tonsedimenten bzw. Tongesteinen nimmt daher die spezifische Oberfläche

- mit abnehmender Korngröße,
- mit zunehmendem Anteil an Schichtsilikaten und besonders an quellfähigen Komponenten, wie z.B. bei den Smektiten

zu. Bei Schluffen liegt sie im Vergleich unter 1 m²/g.

Der Opalinuston (Süddeutschland) hat nach /2-26/ und /2-27/ eine spezifische Oberfläche von 135 ± 5 m²/g. Für den Opalinuston in der Bohrung Benken (Schweiz) wurden Werte zwischen 80 und 107 m²/g (im Mittel 94 m²/g) festgestellt.

Für Tonsteine des Apt und Unteralt des Gebietes zwischen Hämelerwald und Hildesheimer Börde wurde eine spezifische Oberfläche zwischen 32 und 50 m²/g bestimmt. Die Barrême Tone weisen eine spezifische Oberfläche zwischen 30 und 37 m²/g auf /2-28/.

Die Tonmergelsedimente der Albformationen der Schachanlage Konrad zeigen im Durchschnitt eine spezifische Oberfläche von 20 bis 35 m²/g. Einzelne niedrigere Werte von 5 bis 20 m²/g sind auf schluffsandige Einschaltungen zurückzuführen. Die Sedi-

mente des Neokoms (Barrême und Hauterive) zeigen Durchschnittswerte von 13 bis 18 m²/g für die spezifischen Gesteinsoberflächen und liegen damit unter den Werten der Albformation /2-29/.

2.1.1.2 Sorptionsvermögen

Bei Tonsedimenten ist das Ionenadsorptionsvermögen der Tonminerale für die Adsorptionskapazität des Gesamtsedimentes maßgeblich. Von geringerer Relevanz ist das Adsorptionsvermögen von Eisen- und Manganoxiden bzw. Eisen- und Manganhydroxiden oder -sulfiden sowie organischer Substanz, während der Beitrag weiterer Beimengungen der Sedimente, wie Quarz und Schwerminerale vernachlässigbar sein dürfte.

Das Ionenaustauschvermögen der Tone setzt sich zusammen aus den austauschbaren Ionen an den Mineraloberflächen der Tonminerale und bei quellfähigen Phasen aus austauschbaren Zwischenschicht-Ionen. Es ist abhängig von:

- der elektrochemischen Ausbildung der Tonmineraloberflächen (Tonmineralzusammensetzung und -struktur),
- der Größe der Tonmineraloberflächen (innere und äußere),
- dem pH-Wert und Elektrolytgehalt der Porenlösung,
- der Temperatur,
- der Größe, Ladung sowie den Komplexbildungseigenschaften des adsorbierbaren Ions.

Das Austauschvermögen der Tonminerale wird gegliedert in die jeweiligen Anteile für Kationen und Anionen. Die Quantifizierung erfolgt anhand von Austauschkapazitäten bzw. Sorptionskoeffizienten (k_d -Werten). Da die Basisflächen der Tone negative Oberflächenladungen aufweisen, ist die Kationenaustauschkapazität (KAK) deutlich größer als die Anionenaustauschkapazität (AAK). Sowohl die AAK als auch die KAK korrelieren mit der Partikelgröße und damit mit der Größe der Oberflächen, die für den Sorptionsprozess zur Verfügung stehen. Aus diesem Grund ist häufig eine Korrelation zwischen der spezifischen Oberfläche und der Sorptionskapazität für gelöste Ionen ersichtlich. Überproportional hohe Sorptionskapazitäten weisen quellfähige Tonminerale wie Smekтите auf, bei denen neben einer Adsorption auf den äußeren Oberflächen eine Ionenadsorption auf den Zwischenschichtplätzen möglich ist (Summe der inneren und äußeren Oberfläche, siehe Tabelle 2-5).

Tonmineral	Kationenaustauschvermögen (meq/g)	
	C_i (Schichtzwischenraum) ¹⁾	C_t (Gesamt) ²⁾
Kaolinit	-	0,01–0,1

Montmorillonit	0,70-1,10	0,70-1,20
Vermiculit	1,30-2,10	1,30-2,10
Illit	1,60-2,30	bis etwa 0,35
Biotit	≈ 2,2	bis etwa 0,05
Muskovit	≈ 2,6	bis etwa 0,05

¹⁾Berechnet auf der Basis der mittleren Schichtladung der Formeleinheit und der mittleren Molmasse

²⁾Experimentell ermittelt

Tabelle 2-5: Kationen-Austauschvermögen von Tonmineralen /2-5/

Die AAK steigt bei fallendem pH-Wert der Porenlösung an, während die KAK abnimmt. Dieser Zusammenhang führt dazu, dass bei Austausch der Porenlösung in einem Sediment gegen eine Lösung mit niedrigerem pH-Wert adsorbierte Kationen in Lösung gehen, während in der Porenlösung gelöste Anionen von der Mineralmatrix adsorbiert werden können.

Die Ionenaustauschkapazität von Mineralen sinkt mit zunehmender Temperatur, wie Gl. (2.1) belegt /2-30/:

$$\ln K_d = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (2.1)$$

mit R universelle Gaskonstante, T Temperatur, ΔH° Enthalpie, ΔS° Entropie. Des Weiteren erfolgt eine Abnahme sowohl mit zunehmendem Diageneseegrad, als auch bei thermischen Einfluss, der zur Dehydroxylierung führt. Wesentlich für die Bindung von Radionukliden in Tonsedimenten ist, dass die Ionenadsorption reversibel ist. Messdaten zur Ionenadsorption bei unterschiedlichen Elektrolytgehalten der Lösung zeigt Tabelle 2-6. Deutlich ist die Abnahme der Sorptionskoeffizienten, z.B. bei Actinium, Cäsium, Radium, Thorium und Uran zu erkennen. Sie beruht auf der Konkurrenz der dargestellten Ionen mit den Hauptbestandteilen der Salzlösung um die Austauschplätze der Tonminerale.

Element	Frishwasser	Salzlösung	Element	Frishwasser	Salzlösung
Actinium	5.000	2.000	Radium	300	40
Americium	20.000	20.000	Rubidium	40	10
Cäsium	400	70	Selen	1	1
Gadolinium	50	50	Strontium	6	2
Niob	60	60	Technetium	6	1
Nickel	300	90	Thorium	2.000	200
Neptunium	300	300	Uran	80	20
Protactinium	6.000	6.000	Zirkonium	100	

Tabelle 2-6: Sorptionskoeffizienten eines Silt-Ton-Gemisches bestimmt in Experimenten [ml/g] mit unterschiedlichen Sediment/Lösungskombinationen nach /2-31/

Auffällig ist die Abnahme der Sorptionskoeffizienten von Actinium, Cäsium, Nickel, Radium, Rubidium, Strontium, Technetium, Thorium, Uran und Zirkonium bei der Verwendung von Salzlösung. Die Abnahme ist auf die Konkurrenz der gelösten Salzionen mit den untersuchten Elementen um die Austauschplätze der Tonminerale zurückzuführen.

Ergebnisse zur Kationenaustauschkapazität des Opalinustons fasst Tabelle 2-7 zusammen.

K ⁺	0,54 – 1,55	Mg ²⁺	2,15 – 2,74
NH ⁴⁺	1,58	Sr ²⁺	0,0 – 0,12
Na ⁺	2,87 – 5,85		
Ca ²⁺	2,54 – 3,49	Σ KAK	9,45 – 1,692

Tabelle 2-7: Resultate zur Kationenaustauschkapazität in meq/100 g vom Opalinuston Mont Terri. Mittelwerte von Messreihen verschiedener Labore /2-32/

Karbonatische Oberalb-Proben der Unterkreide im Bereich Salzgitter/Konrad (östl. Niedersächsisches Becken) kommen auf Kationenaustauschkapazitäten von 15 bis 20 meq/100g /2-28/. Die KAK-Werte des Mittel- und Unterhalb liegen aufgrund der hier dominierenden Smektitkomponente in der Tonfraktion bei 30 bis 34 meq/100 g. Für Neo-

konsedimente und die Tonmergelsteine des Oberjuras wurden KAK-Werte von 10 bis 18 meq/100g ermittelt.

2.1.1.3 Porosität

Tone und Tongesteine verfügen aufgrund des Auftretens von Porenlösung und im geringen Umfang von Gasen über eine Porosität. Untersuchungsergebnisse zum Umfang der Porosität sind in der Abbildung 2-9 dargestellt.

Bei tonigen Sedimenten tritt bei zunehmender Versenkung (Kompaktion) durch Abpressen von Porenlösung sowie durch Einregelungen und Rekristallisationen der Mineralphasen eine Porositätsabnahme und damit Dichtezunahme ein /2-33/.

Für den Opalinuston in der Bohrung Benken (540 – 650 m Tiefe) wurde ein Wert von rund 12 Vol.-% bestimmt. Die Unterkreide-Tone (ohne den Hilssandstein) im Bereich der Schachtanlage Konrad weisen in einer Tiefe von 230 – 800 m eine effektive Porosität von 10 Vol.-% auf /2-28/.

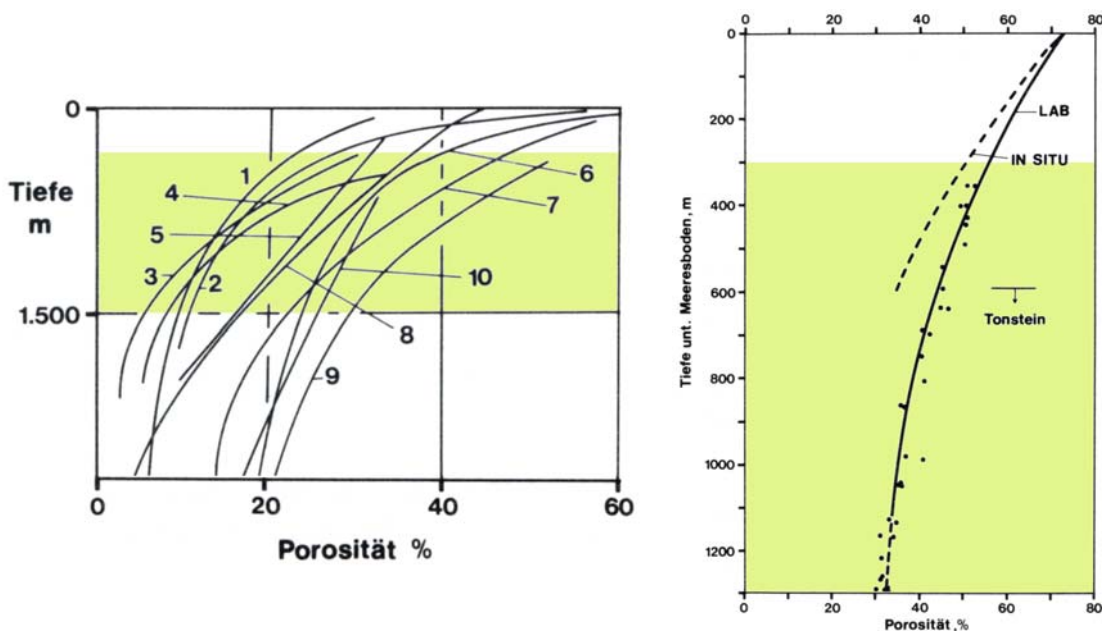
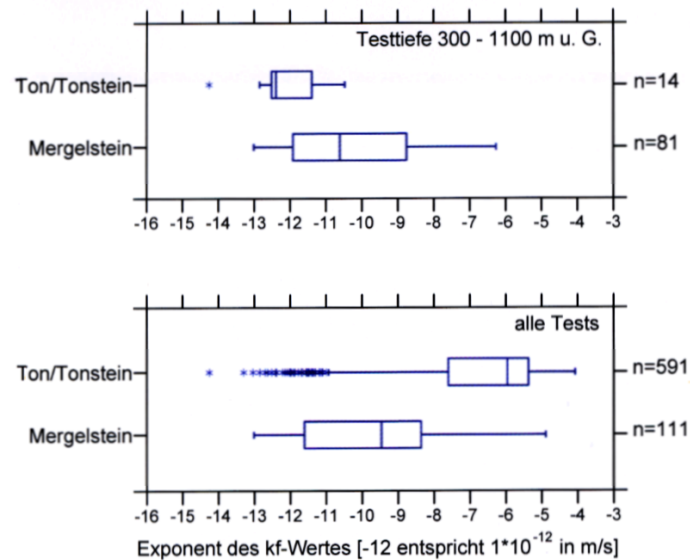


Abbildung 2-9: Porosität von Tonen und Tongesteinen in Abhängigkeit von der Versenkungstiefe nach /2-33/

2.1.1.4 Permeabilität

Befunde zur Permeabilität von Tonen und Tongesteinen sind in Abbildung 2-10 und Abbildung 2-11 dargestellt.



n = Anzahl der ausgewerteten Permeabilitäten

Abbildung 2-10: Statistische Verteilung der k_f -Werte von Ton/Tonstein und Mergelstein aus dem Tiefenbereich 300–1.100 m unter Geländeoberfläche (oben) sowie unabhängig der Tiefenlage (unten) /2-33/

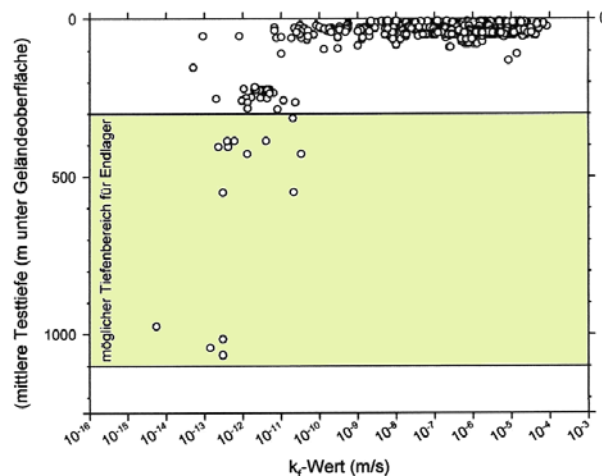


Abbildung 2-11: Tiefenabhängige Verteilung der k_f -Werte des Gesteinstyps Ton/Tonstein /2-33/

Die Darstellungen zeigen, dass die Permeabilität eines Tons mit zunehmender Versenkung (ansteigender Tiefenlage) sinkt. Neben der Kompaktion und chemisch/mineralogischen Eigenschaften des Gesteins (z.B. Diageneseegrad) ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Permeabilität eines Tonsedimentes auch vom Elektrolytgehalt der Porenlösung abhängig ist. Elektrolyte reduzieren in den meisten Fällen die Bindungsfähigkeit der Wassermoleküle an den Gesteinsoberflächen. Über die Abhängigkeit der Permeabilität von der Kationenbelegung eines Tons (Stoffbestand der Porenlösung) informiert Abbildung 2-12.

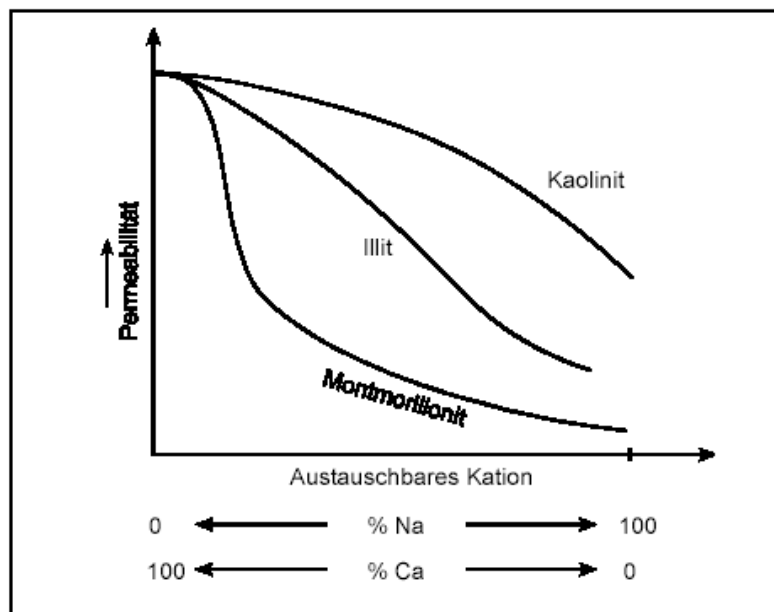


Abbildung 2-12: Permeabilität als Funktion der Kationenbelegung /2-35/

Für den Opalinuston in Süddeutschland wird ein Gebirgsdurchlässigkeitswert (K_F -Wert) um 10^{-13} m/s genannt /2-26/, /2-27/. Für den Opalinuston am Standort Benken (Nordschweiz) wurde ein Wert von 1×10^{-14} bis 6×10^{-14} m/s ermittelt. Von Sedimenten der Unterkreide wurden Gebirgsdurchlässigkeitsbeiwerte für die Tonsteine am Standort Schacht Konrad bestimmt /2-36/. Demnach kommen die Tonsteine des Alb auf ca. 10^{-11} m/s sowie das Apt und Barrême auf $< 10^{-11}$ m/s.

2.1.1.5 Quell- und Schrumpfverhalten

Eine im Hinblick auf die Entwicklung der Porosität sowie Permeabilität und damit des Isolationspotentials wesentliche Eigenschaft von Tonen ist deren Quell- und Schrumpfverhalten. Das Quellen beruht auf der Aufnahme, das Schrumpfen auf der Abgabe von Wasser (oder verschiedener organischer Moleküle), wobei intrakristalline und osmotische Prozesse zu unterscheiden sind. Quellen und Schrumpfen sind reversibel und demnach von der Verfügbarkeit von Wasser abhängig.

Intrakristalline Prozesse beruhen auf der Hydratisierung der Zwischenschichtkationen und damit der Hydratisierungsenergie dieser Kationen. Nach /2-5/ ist bei der osmotischen Quellung der Konzentrationsunterschied zwischen den nahe der Tonoberfläche elektrostatisch festgehaltenen Ionen der diffusen Doppelschicht und der Elektrolytkonzentration im Lösungswasser die treibende Kraft.

Das Quellen bzw. Schrumpfen ist bei Smektiten (Montmorillonit) sowie bei smektithaltigen Wechsellagerungsmineralen, wie Illit-Smektit-Wechsellagerungen ausgeprägt. Wird der Quellprozess eines Tons behindert, so dass die Volumenvergrößerung eingeschränkt ist, so baut sich ein Quelldruck auf. Bei der intrakristallinen Quellung von Montmorillonit kann durch Einlagerung von Wasser ein Quelldruck von bis zu 400 N/mm^2 erreicht werden /2-37/. Insgesamt sind die bei der osmotischen Quellung auftretenden Quelldrücke wesentlich kleiner als diejenigen, die durch innerkristalline Quellung verursacht werden. Das Quell- und Schrumpfvermögen eines Tonsedimentes oder -gesteins nimmt ab,

- mit sinkendem Tonmineralanteil (steigendem Silt- und Sandanteil),
- mit ansteigendem Elektrolytgehalt (Salzgehalt) der Porenlösung,
- mit zunehmendem Diagenesegrad des Sedimentes, da bei der Diagenese eine Umwandlung quellfähiger Tonminerale, wie Smektit, in nicht quellfähige Minerale erfolgt (Chloritisierung, Illitisierung).

2.1.1.6 Thermische Eigenschaften

Wesentliche thermische Parameter sind die thermische Leitfähigkeit bzw. Wärmeleitfähigkeit und die spezifische Wärmekapazität. Die Wärmeleitfähigkeit wird bestimmt von

- der mineralogisch/chemischen Zusammensetzung des Sediments,
- der Gesteinstextur und dem Gefüge,
- der Porosität, der Porenverteilung und der Porenfüllung, z.B. der chemischen Zusammensetzung der Porenflüssigkeit sowie
- der Dichte und Temperatur.

Die Wärmeleitfähigkeit von Tonsedimenten ist aufgrund der planaren Kristallstruktur von Tonen /2-38/ anisotrop und steigt bei abnehmender Porosität des Sediments. Durchschnittliche Messwerte für Tonminerale und Mineralphasen, die in Tonen auftreten, sind in Tabelle 2-8 angegeben.

Bei der Wärmekapazität ist der Einfluss der Gesteinstextur und der Porenverteilung vernachlässigbar. Von Relevanz ist, dass die Wärmekapazität insbesondere mit der Porosität abnimmt. Dieser Effekt ist mit der Abnahme des Wasseranteils (Anteil Poren-

lösung) im Sediment verbunden, da Wasser (Porenlösung) im Vergleich zu den Feststoffphasen eine höhere Wärmekapazität hat ($4.187 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$).

Tonmineral	WLF [W/(m · K)]	Nebengemengeteile	WLF [W/(m · K)]
Wechsellagerungsminerale	$1,85 \pm 0,54$	Calcit	$3,26 \pm 0,23$
Smektit	$1,88 \pm 0,15$	Dolomit	$5,33 \pm 0,26$
Illit	$1,85 \pm 0,23$	Quarz	$7,70 \pm 0,88$
Kaolinit	$2,64 \pm 0,20$	Pyrit *	19,2
Chlorit	$3,26 \pm 0,25$		

Tabelle 2-8: Durchschnittliche Wärmeleitfähigkeit (WLF) von Tonmineralen und möglicher Nebengemengeteile von Tonsedimenten /2-39/; Index * /2-40/

Wasser hat zum Vergleich mit den Angaben der Tabelle 2-8 eine Wärmeleitfähigkeit von $0,597 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ bei 20°C und von $0,645 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ bei 50°C . Für den Opalinuston der Schweiz werden für den Tiefenbereich von 589 - 675 m Werte von $1,8 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (vertikal) sowie $3,2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (horizontal) angegeben. Für den Tiefenbereich von 675 – 759 m betragen die Werte $1,3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (vertikal) und $2,0 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (horizontal). Die spezifische Wärmekapazität steigt im Temperaturbereich bis 100°C mit der Temperatur. Im Mittel beträgt die spezifische Wärmekapazität des wassergesättigten Opalinustons $920 \pm 80 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ /2-10/.

2.1.2 Porenlösungen von Ton und Tongesteinen

Die Porenlösung von Tonen leitet sich vom Ablagerungsraum, d.h. in den meisten Fällen von einer Meerwasserlösung oder Flusswasser ab. Bei der Verdichtung/Kompaktion des Sedimentes werden beachtliche Wassermengen ausgetrieben. Die verbleibende Porenlösung setzt sich aus 3 verschiedenen Typen zusammen:

- Freies Porenwasser, das nicht durch Mineraloberflächen und adsorbierte Kationen beeinflusst wird,
- Äußeres Schichtwasser (extern gebundenes Porenwasser), das in die elektrostatischen Doppelschichten der Tonmineraloberflächen eingebunden ist.
- Zwischenschichtwasser (intern gebundenes Porenwasser), das sich strukturell in der Schicht zwischen den Schichtpaketen – insbesondere in Smektiten, findet.

Größere Vorkommen von Formationswässern sind im Porenraum reiner Tongesteine nicht zu erwarten. Die Formationswässer dürften in eingelagerten Silt- oder Sandlagen

sowie in angrenzenden Sedimenten höherer Porosität ggf. in Kluftsystemen gespeichert sein.

Bei marinen Tonen bzw. im marinen Milieu sedimentierten Tonen kann vorausgesetzt werden, dass die ursprüngliche Zusammensetzung der Porenlösung im Durchschnitt dem chemischen Stoffbestand des Meerwassers entsprach, wobei jedoch lokal brackische Verhältnisse nicht ausgeschlossen werden können. Darüber hinaus kann die Meerwasserlösung bereits im Sedimentationsbecken durch die Evaporation von Wasser beeinflusst worden sein.

Eine Abschätzung des Einflusses einer Evaporation ist auf der Basis geochemischer Modellierungen sowie durch Untersuchungen an Meerwassersalinen möglich. Enthält das Tonsediment keine Carbonate anorganischen Ursprungs, so trat maximal eine Evaporation bis zum Stadium der Calcit-Sättigung auf. Mit zunehmendem Anteil anorganischer Carbonate (vgl. Mergel) wurde die Calcit-Sättigung überschritten und erfolgt in Abhängigkeit des Eintrages an Tonmineraldetritus ein Übergang zu carbonatdominierten Sedimenten. Auszuschließen ist dagegen in den meisten Fällen ein Erreichen bzw. Überschreiten der Gips-Sättigung, da Gipsvorkommen in Tonsedimenten von vernachlässigbarer Bedeutung sind. Hinweise zum chemischen Stoffbestand von Meerwasser während einer Evaporation bis zur Gips-Sättigung sind in der Tabelle 2-9 zusammengestellt, wobei die Resultate bei Untersuchungen von Meerwasser-Salinen gewonnen wurden.

Mit zunehmendem Diageneseegrad des Tonsedimentes sind folgende Veränderungen des Porenwasserchemismus festzustellen:

- Magnesium wird den Porenlösungen entzogen. Im Kationendreieck K-Ca-Mg sind daher die Projektionspunkte von Porenlösungen verglichen mit der Zusammensetzung des Meerwassers nach der K-Ca-Seite hin verschoben (siehe Abbildung 2-13). Diagenetische Vorgänge, welche der Porenlösung Magnesium entziehen, sind die Bildung von Dolomit und Chlorit /2-42/.
- Der Anteil gelösten Calciums steigt stetig an (vgl. Abbildung 2-14).

Dichte	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	pH	Eh
<i>Meerwassereinlass (Saline #1)</i>									
[g/cm ³]	Gramm pro Liter Lösung (g/l)						ppm		[mV]
1,027	10,6	0,42	1,44	0,41	19,72	2,77	65	8,32	+392
1,029	11,6	0,48	1,54	0,45	21,51	2,98	69	8,12	+418
1,031	12,8	0,52	1,65	0,48	23,51	3,30	77	8,11	+425
1,031	12,8	0,53	1,75	0,51	23,82	3,30	78	8,12	+416
1,036	15,0	0,59	1,97	0,60	27,76	3,83	91	8,18	+410
1,049	21,3	0,78	2,62	0,78	38,92	5,14	121	8,10	+421
1,052	22,4	0,81	2,74	0,84	40,61	5,58	131	8,08	+417
1,061	25,9	1,00	3,29	1,00	47,43	6,47	153	8,10	+355
1,068	29,5	1,06	3,42	1,09	53,08	7,16	155	8,29	+358
1,077	33,2	1,26	3,98	1,25	59,77	8,51	176	8,35	+352
1,082	35,9	1,33	4,33	1,32	64,92	9,09	188	8,22	+402
1,086	37,6	1,39	4,67	1,35	68,09	9,56	211	8,19	+410
1,087	37,5	1,41	4,78	1,43	68,48	9,89	210	8,19	+404
1,096	40,9	1,56	5,59	1,51	75,62	10,63	223	8,21	+409
<i>Calcit- (CaCO₃-) Sättigung</i>									
1,106	46,1	1,69	6,19	1,45	84,94	11,28	255	8,13	+408
1,121	51,1	2,01	7,29	1,30	98,76	13,12	282	7,62	+342
1,129	58,9	2,15	7,79	1,14	106,35	15,13	289	7,54	+388
<i>Gips- (CaSO₄-) Sättigung</i>									

Tabelle 2-9: Veränderung der chemischen Zusammensetzung von Meerwasser bei zunehmender Evaporation nach /2-41/ (vgl. Anhang 3)

Die Analysendaten (Abbildung 2-13) in mol/kmol H₂O wurden auf die Meerwasserzusammensetzung normiert, d.h. das der darstellende Punkt des Meerwassers in der Dreiecksmittle liegt. Die Formationswässer (offene Rauten) liegen zwischen den Eckpunkten von Ca und K. Bei den eindunstenden Meerwasserlösungen ist mit zunehmendem Evaporationsgrad eine Abnahme des Ca-Anteiles festzustellen. Die Zechsteinlösungen liegen auf der Verbindungslinie K-Mg und nahe des Mg-Eckpunktes.

Des Weiteren ist in den Porenlösungen vieler Sedimentbecken eine Zunahme der Konzentration an gelösten Stoffen mit der Tiefe zu beobachten. Laborversuche zeigen, dass beim Durchströmen von niedrig durchlässigen Sedimente (z. B. kompaktierte Tone) sich durch Filtration die Konzentration der Ionen in der Porenlösung erhöht.

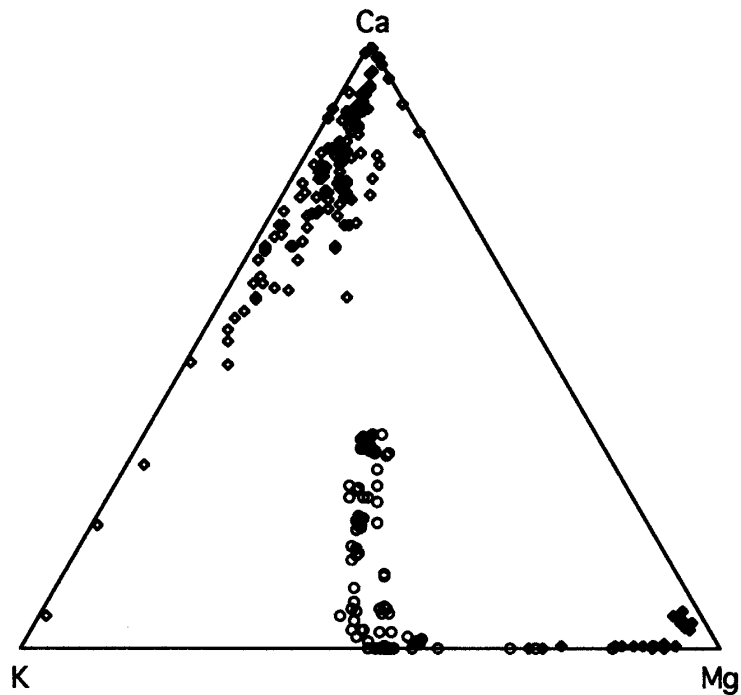


Abbildung 2-13: Ca-K-Mg-Diagramm mit den darstellenden Punkten von Formationswässern klastischer Sedimente, Meerwässern unterschiedlichen Evaporationsgrades und Salzlösungen des Zechsteins

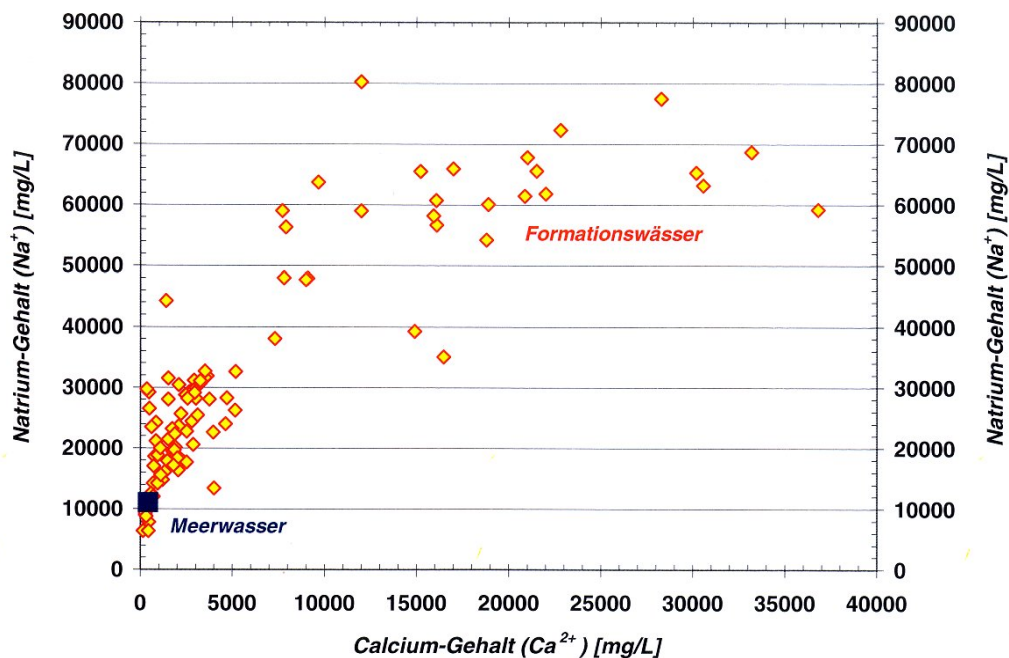


Abbildung 2-14: Abhängigkeit des Na- und Ca-Gehaltes von Formationswässern in Milligramm/Liter aus Sedimenten des Nordseebeckens sowie von Meerwasser (vgl. DIN 4030)

Die Ionenfiltration beim Hindurchtreten von Elektrolytlösungen durch semipermeable Tonmembranen ist Folge der negativen Schichtladung der Tonminerale. Das Filtrat ist geringer konzentriert als die Eingabelösung und es entsteht eine konzentriertere Lösung im Filter. Der Filtrationsgrad nimmt zu mit der Kationenaustauschfähigkeit des Tonminerals und der Kompaktion. Er wird mit zunehmender Konzentration der fließenden Lösung und zunehmender Temperatur geringer. Bei Konzentrationserhöhungen der gelösten Komponenten kann es zu Übersättigungen kommen, die eine Kristallisation zur Folge haben können. /2-43/ wies auf die empfindliche Beeinträchtigung der Membraneigenschaften natürlicher Tongesteine durch Kerogengehalte hin. Da die Filtrationseffekte Anionen- und Kationen-spezifische Unterschiede aufweisen und außerdem auch Wechselwirkungen bestimmter Ionen mit den Tonmineralen auftreten, können derartige Prozesse nur schwer quantifiziert werden. /2-44/ gibt vertikale Konzentrationsgradienten von $50 - 300 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ an. Diese Gradienten bleiben bis 4.000 m konstant.

Die Porenlösungen von Sedimenten der Unterkreide haben einen Gesamtsalzgehalt zwischen 30 und 250 g/l. Beispielhaft zeigt Tabelle 2-10 Analysenresultate von Lösungen, die den Bohrungen Wesendorf nahe der Schachtanlage Konrad entnommen wurden.

Da der pH-Wert wesentlich vom Partialdruck des Kohlendioxids beeinflusst wird, ist die Bandbreite groß. Der pH-Wert soll in einem Bereich von 6,9 bis 8,2 variieren; das Redoxpotential von $-0,140$ bis $-0,240 \text{ V}$.

Eine mittlere Zusammensetzung der Porenlösung von Opalinuston zeigt Tabelle 2-11 /2-13/ (vgl. Anhang 4, Porenwasserzusammensetzung im Opalinuston nach /2-14/, in der Collovo-Oxford-Formation im Bure sowie im FEBEX-Bentonit). Der CO_2 -Partialdruck wurde aus Modellrechnungen ermittelt /2-45/.

Element	B 1037 [g/l]	B 1032 [g/l]
Na^+	27	37
K^+	0,196	0,216
Ca^{2+}	3,70	6,60
Mg^{2+}	0,899	1,013
Cl^-	59,0	68,5
SO_4^{2-}	0,138	k. A.
Br^-	0,098	k. A.
BO_3^{3-}	0,152	k. A.

k. A. = keine Angabe

Tabelle 2-10: Analysenresultate von Proben der Bohrungen Wesendorf (Neokom-Wässer) nahe der Schachtanlage Konrad /2-29/

PH	7,24			mol/l	g/l
Eh [mV]	-167		S (VI) – SO ₄ ²⁻	2,40 x 10 ⁻²	0,770 – 2,31
Log pCO ₂	-2,2				
	mol/l	g/l	S (-II)	1,41 x 10 ⁻¹¹	4,4·10 ⁻¹⁰
CO ₃ ²⁻ (total)	2,70 x 10 ⁻³	0,162	F ⁻	1,67 x 10 ⁻⁴	0,0032
Na ⁺	1,69 x 10 ⁻¹	3,885	Cl ⁻	1,60 x 10 ⁻¹	5,672
K ⁺	5,65 x 10 ⁻³	0,221	Br ⁻	2,40 x 10 ⁻⁴	0,019
Mg ²⁺	7,48 x 10 ⁻³	0,182	Fe (II)	4,33 x 10 ⁻⁵	0,0024
Ca ²⁺	1,05 x 10 ⁻²	0,421	Mn	2,42 x 10 ⁻⁵	0,0013
Sr ²⁺	3,04 x 10 ⁻⁴	0,027	Si	1,78 x 10 ⁻⁴	0,0050

Tabelle 2-11: Eigenschaften und mittlere Zusammensetzung des Porenwassers im Opalinuston für 25°C /2-13/

2.2 Marine Evaporite

Marine Evaporite entstehen bei der Evaporation von Meerwasserlösung und bestehen aus charakteristischen Abfolgen von Evaporitmineralen bzw. Gesteinen. Bei fortschreitender Wasserverdunstung aus der Meerwasserlösung kristallisieren die Evaporitminerale in der Reihenfolge zunehmender Löslichkeit. Die Abfolge (progressive Phase) besteht dann aus:

- Carbonatdominierten Sedimenten an der Basis, gefolgt von
- Calciumsulfat-Ablagerungen,
- Steinsalz und
- im Stadium hoher Meerwassereindunstung aus Kalium-Magnesium-Salzen (KMg-Salzen, „Kaliflöze“, z.B. Carnallitit).

Wird die eingedunstete Meerwasserlösung durch den Nachfluss von Meerwasser verdünnt, so kristallisieren die Minerale in der Reihenfolge abnehmender Löslichkeit (rezessive Phase). Aus diesem Grund findet man in der Natur häufig, dass sich Steinsalz und Schichten von Anhydrit (CaSO₄) Kaliflöze überlagern. Die Ablagerungen der progressiven und rezessiven Phase bilden einen salinen Zyklus.

Evaporitminerale haben eine einfache stöchiometrische Zusammensetzung. Da sie aus denselben Komponenten bestehen, die in der Meerwasserlösung dominieren, können marine Evaporite (die Feststoffphasen und die Lösungen) durch das Quinäre System Na-K-Mg-Cl-SO₄-H₂O beschrieben werden, soweit darüber hinaus das Calcium zu berücksichtigen ist durch das Hexäre System ozeaner Evaporite Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O. In marinen Evaporiten sind nur relativ wenige Spurenelemente von Relevanz. Hierzu gehören insbesondere Brom, Jod, Lithium, Rubidium und bei calciumhaltigen Mineralen Strontium.

Da Festlandsdetritus in das Meerwasserbecken eingetragen werden, sind Evaporite häufig mit klastischen Sedimenten, insbesondere mit hohem Tonmineralanteil, vergesellschaftet. Tonmineraleinschaltungen finden sich vor allem an der Basis und am Top eines salinaren Zyklus sowie als Bestandteil der Carbonat- und Calciumsulfat-Ablagerungen. Evaporitgesteine, die einem hohen Evaporationsgrad der Meerwasserlösung entsprechen, beinhalten dagegen meist nur sehr geringe Anteile an tonigen Komponenten.

Untersuchungen dieser wasserunlöslichen Komponente der Evaporitgesteine belegen, dass die Tonminerale in Folge des Kontaktes mit Mg-reichen Salzlösungen umfangreiche Umwandlungsprozessen unterlagen. So finden sich heute neben Illit vor allem Mg-reiche Silikate, wie Mg-Chlorit oder Koenenit. Die Menge an quellfähigen Phasen ist vernachlässigbar und weist auf einen Verlust an Quellfähigkeit ggf. in das Meerwasserbecken eingetragener Smekтите oder Wechsellagerungsminerale hin.

Im Hinblick auf die Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in Steinsalzabfolgen ist hervorzuheben, dass

- die Wärmeleitfähigkeit von Steinsalz höher ist als die aller anderen für die Endlagerung in Betracht gezogenen Gesteine,
- Steinsalz eine sehr geringe Porosität und Permeabilität aufweist, die eine vollständige Isolation der Radionuklide über geologische Zeiträume gewährleistet,
- ein geringes Sorptionsvermögen für Radionuklide besitzt.

Des Weiteren können die Evaporitgesteine als mechanisch und thermisch isotrop betrachtet werden.

2.2.1 Gebirgslösungen mariner Evaporite

In Salinar finden sich Lösungen vor allem in carbonatisch-anhydritischen Folgen sowie im geringen Umfang in Kalisalzseinheiten (Kaliflözen), während sich in den mächtigen Steinsalzabfolgen fast ausschließlich sogenannte Flüssigkeitseinschlüsse (fluid inclusions) mit sehr geringen Volumina gespeichert sind. Im Hinblick auf die Genese sind folgende Typen an Lösungen zu unterscheiden:

- Reste der Lösung aus dem Sedimentationsbecken (eindunstende Meerwasserlösung), die dauerhaft im Salzgebirge fixiert wurden und
- sogenannte Metamorphoselösungen, bei denen eine Reaktion der im Salzgebirge eingeschlossenen Salzlösung mit Salzgesteinen, wie den KMg-Salzen, erfolgte.

Der Chemismus von Restlösungen des Sedimentationsbeckens, die in Steinsalzformationen fixiert wurden, kann nach Gesetzmäßigkeiten der Meerwasserevaporation hergeleitet werden. Es ist jedoch zu beachten, dass chemische Prozesse zu einer MgSO_4 -„Verarmung“ der Meerwasserlösung führen können. Abbildung 2-15 zeigt die Gehalte der sogenannte fiktiven Komponenten 2KCl , MgCl_2 und MgSO_4 von Restlösungen in Abhängigkeit der Konzentration an 2NaCl . Mit zunehmender Evaporation sinkt die 2NaCl -Konzentration aufgrund der Ausfällung von Halit. Die Konzentrationen von Verbindungen des Calciums wurden bei dieser Darstellung vernachlässigt. Die Angaben sind demnach gültig für das sogenannte Quinäre System $\text{Na-K-Mg-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

Die Entwicklung der Lösungszusammensetzung in Abbildung 2-15 wird widergegeben für „unverändertes Meerwasser“ (keine MgSO_4 -Verarmung) und bei einer MgSO_4 -Verarmung der Meerwasserlösung (Stadium II).

Lösungen mit höherer MgCl_2 -Konzentration entstehen im Sedimentationsbecken während der Bildung von Kalium-Magnesium-Salzen („Kaliflözen“). Die Abbildung 2-16 zeigt deren Zusammensetzung.

Die Konzentrationen von 2KCl , MgCl_2 und MgSO_4 in Abbildung 2-16 sind in Abhängigkeit der 2NaCl -Konzentration dargestellt, die während des Evaporationsprozesses abnimmt. Die Entwicklung der Lösungszusammensetzung wird widergegeben für „unverändertes Meerwasser“ (keine MgSO_4 -Verarmung) und bei einer MgSO_4 -Verarmung der Salzlösung (Stadium II).

Reste der Meerwasserlösung wurden seit der Zeit ihrer Entstehung, d.h. während der gesamten geologischen Geschichte des Evaporitkörpers nicht mehr chemisch verändert und erlauben demnach Rückschlüsse auf die Sedimentationsbedingungen der Salze.

Die Lösungsmetamorphose beruht auf Reaktionen von Evaporitmineralen mit Lösungen, sofern die Lösungen an den Mineralphasen untersättigt sind. Von besonderer Bedeutung sind in der Natur die Reaktionen mit Kalium-Magnesium-Salzen (Carnallit) (siehe Anhang 5):

- Bei Kontakt von Lösungen mit Carnallit kann sich zunächst eine Q-Lösung und schließlich eine R-Lösung bilden. Die R-Lösung stellt die Gleichgewichtslösung zu den im Carnallit enthaltenen Mineralen (Halit, Carnallit, Kieserit) dar.
- Bei der Reaktion mit kieseritischen Hartsalzen (Zusammensetzung, siehe Anhang 5) gehen Sylvit und Kieserit in Lösung, wodurch eine Gleichgewichtslösung Q entsteht.

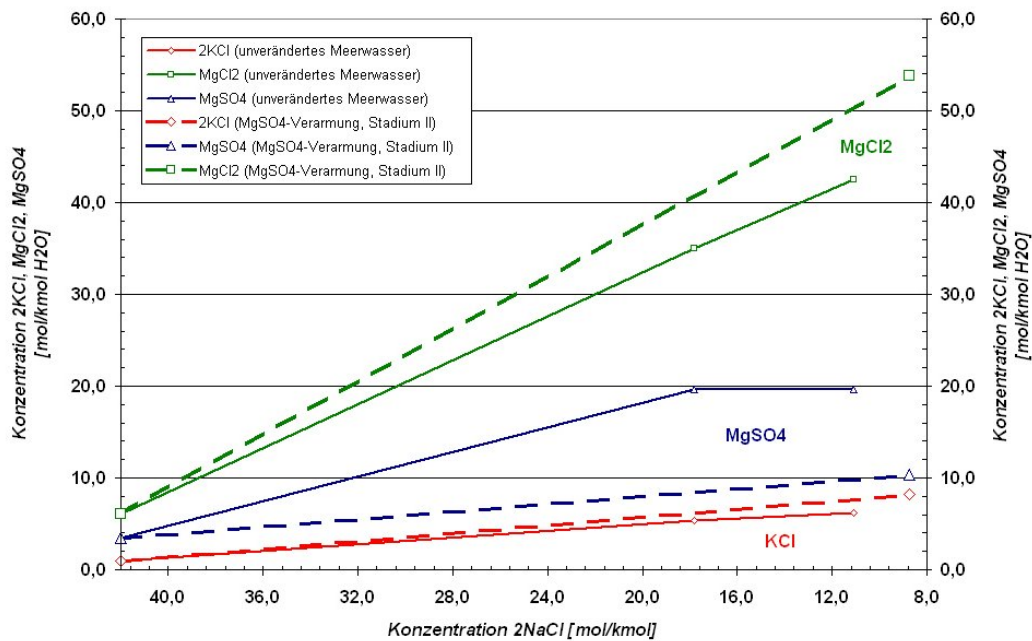


Abbildung 2-15. Chemismus von Lösungen, während der Phase der Steinsalzausfällung. Konzentration von 2KCl, MgCl₂ und MgSO₄ in Abhängigkeit der Konzentration von 2NaCl

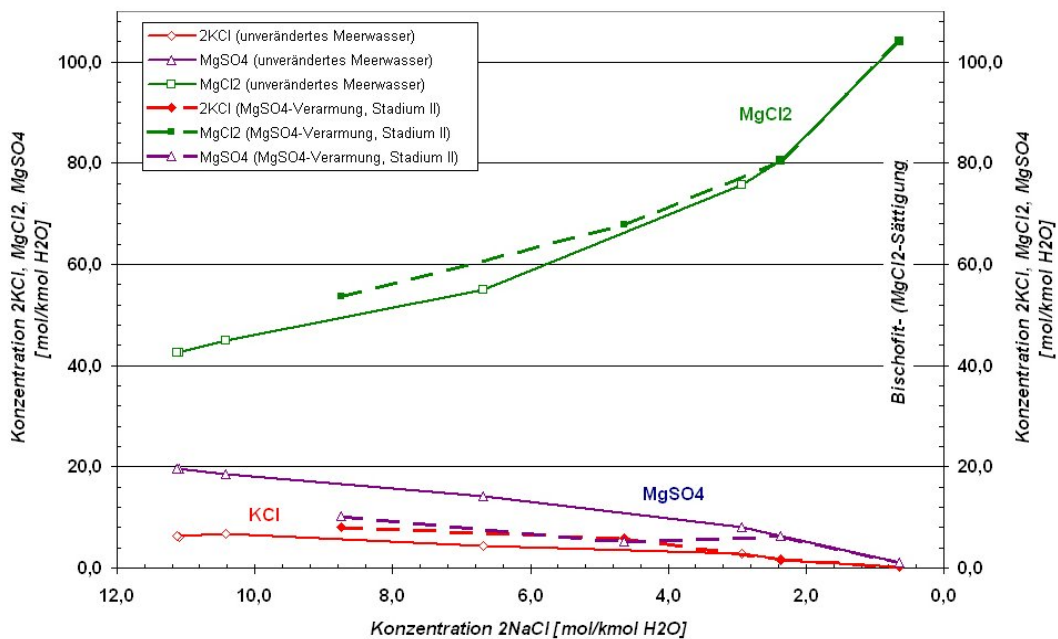


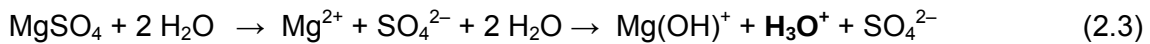
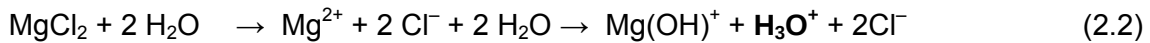
Abbildung 2-16. Chemismus von Lösungen, während der Bildungsphase von KMg-Salzen (z.B. Carnallit)

Aufgrund ihres häufigen Auftretens ist die chemische Zusammensetzung der Gleichgewichtslösung Q und der Gleichgewichtslösung Z, die bei maximaler Evaporation des Meerwasser entsteht in Tabelle 2-12 angegeben.

	Q-Gleichgewichtslösung			Z-Gleichgewichtslösung		
	[g/kg H ₂ O]	[mol/kmol H ₂ O]	[Massen-%]	[g/kg H ₂ O]	[mol/kmol H ₂ O]	[Massen-%]
Na ⁺	10,64	8,34	0,728	2,22	1,74	0,143
K ⁺	21,75	10,02	1,489	0,87	0,4	0,055
Mg ²⁺	103,27	76,55	7,069	142,01	105,26	9,108
Cl ⁻	315,25	160,19	21,578	407,01	207,28	26,163
SO ₄ ²⁻	10,05	1,88	0,688	6,12	1,15	0,393
H ₂ O	1.000	1.000	68,448	1.000	1.000	64,138

Tabelle 2-12: Chemischer Stoffbestand einer Gleichgewichtslösung Q, Gleichgewichtslösung Z (Quinäres System ozeaner Evaporite; Na-K-Mg-Cl-SO₄-H₂O) bei 25 °C

In marinen Evaporiten fixierte Salzlösungen sind sauer, d.h. dass ein pH-Wert < 7 vorliegt. Einen maßgeblichen Einfluss auf den pH-Wert haben hierbei die Salze MgCl₂ und MgSO₄ (vgl. Gl. 2.2 und 2.3), während der Einfluss von Kohlendioxid (Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht) vernachlässigbar ist:



Des Weiteren ist für die Salzlösungen ein negativer Eh-Wert charakteristisch. Die reduzierenden Verhältnisse kommen beispielsweise durch erhöhte Gehalte an Schwermetallen, wie Fe²⁺ (FeCl₂) zum Ausdruck. Weitere Angaben zur Geochemie salinarer Lösungen können beispielsweise den Arbeiten von /2-46/, /2-47/, /2-48/, /2-49/, /2-50/, /2-51/, /2-52/, /2-53/ und von /2-54/ entnommen werden.

Abbildung 2-17 und Abbildung 2-18 zeigen den Einfluss chemischer Reaktionen in Tonen auf den Chemismus der Porenlösungen sowie die Entwicklung der Meerwasserzusammensetzung während der Evaporation.

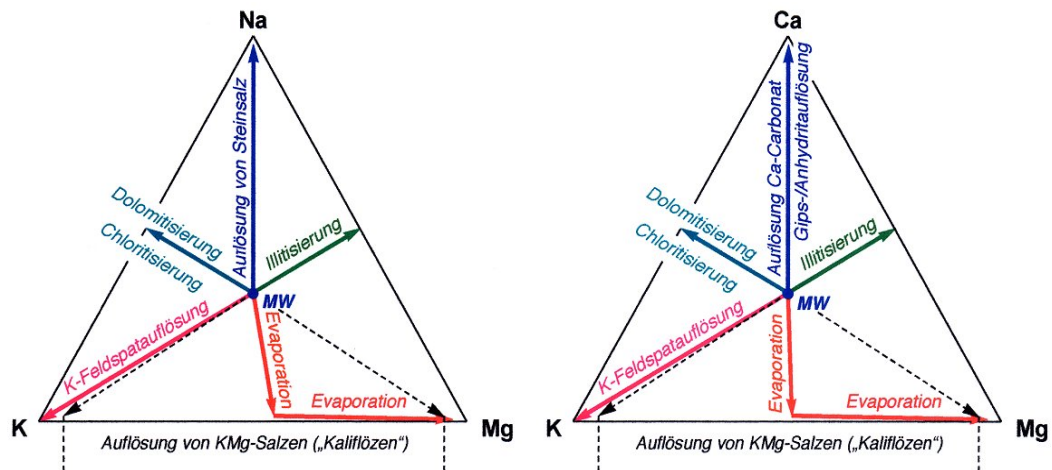


Abbildung 2-17: Ternäre Diagramme Na-K-Mg und Ca-K-Mg

Die Daten in Abbildung 2-17 sind auf eine mittlere Meerwasserzusammensetzung normiert (darstellender Punkt des Meerwassers im Dreiecksmittelpunkt). Die Veränderung des Chemismus von Porenlösungen klastischer Sedimente sowie bei Evaporation von Meerwasser werden aufgezeigt. Die Mischung von Lösungen unterschiedlichen Ursprungs und der Einfluss durch Ionenfiltration ist nicht dargestellt.

Abbildung 2-18 zeigt die Zusammensetzung von Formationswässern und Porenlösungen mariner Tonsedimente, Evaporationspfad des Meerwassers und Zusammensetzung von Lösungen in marinen Evaporiten.

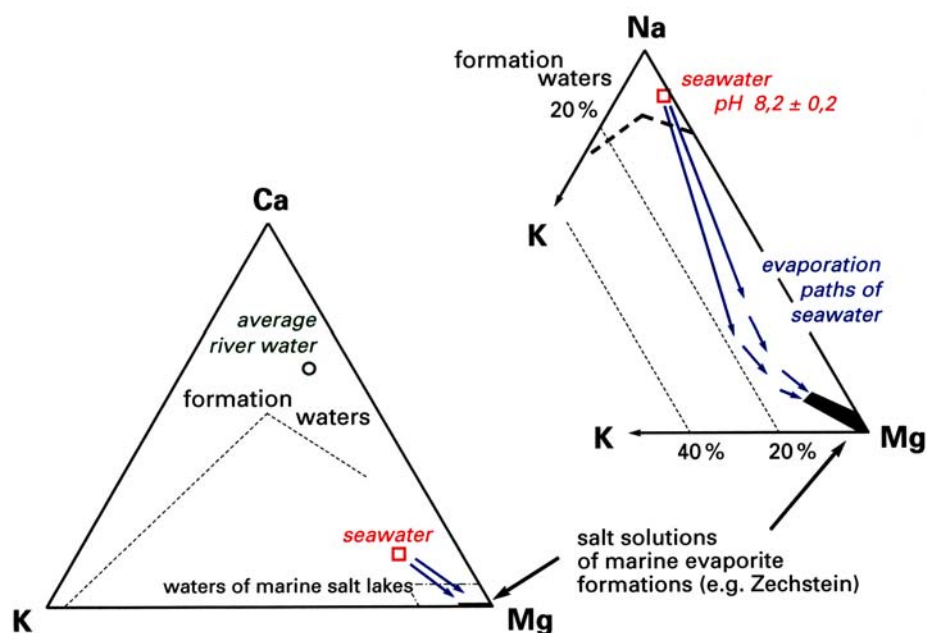


Abbildung 2-18: Ternäre Diagramme Na-K-Mg und Ca-K-Mg

2.3 Gase in Evaporiten sowie in Tonsedimenten

Zum Stoffbestand der Wirtsgesteine Steinsalz und Ton gehören neben den Feststoffkomponenten und Lösungen auch Gase. Einen Überblick über die Zusammensetzung, Volumina, Mobilität und Fixierung von Gasen in Salzgesteinen liefert /2-55/.

Die vorkommenden Gasgemische gehören in den meisten Fällen zu einer der folgenden drei Gruppen:

1. Gasgemische, welche größere Anteile an brennbaren Kohlenwasserstoffverbindungen (CH₄ und höhere Kohlenwasserstoffe) neben Wasserstoff, Stickstoff, Kohlendioxid, Sauerstoff, Edelgasen und Schwefelwasserstoff enthalten.
2. Gasgemische, die zu einem großen Teil aus Kohlendioxid bestehen neben Stickstoff, Wasserstoff, Edelgasen und Schwefelwasserstoffe.
3. Vereinzelt wurden nahezu reiner Stickstoff nachgewiesen.

In der Tonformation können in Abhängigkeit der physiko-chemischen Bedingungen unterschiedliche natürlich vorkommende Gasgemische auftreten. Die Gase liegen als Einschlüsse adsorbiert oder gelöst im Grund- oder Porenwasser vor.

Da qualitativ in Evaporiten und Tonen die gleichen Gase zu erwarten sind – quantitative Aussagen sind in Folge der regionalen Unterschiede und variierenden Genese nicht möglich - werden im Folgenden die einzelnen Gase der Wirtsgesteine Ton und Steinsalz zusammen beschrieben.

2.3.1 Sauerstoff

Die Tonsedimente enthalten Porenlösungen, die Luftkontakt hatten. Die Porenlösungen in Evaporiten enthalten z. B. durchschnittlich 6,0 mg O₂/l /2-55/, während für Grundwässer ein Mittelwert von ca. 10 mg O₂/l (O₂-Sättigung¹) angegeben wird /2-56/. Der O₂-Gehalt wird jedoch bei Anwesenheit organischer Substanz meistens bereits im Verlauf frühdiagenetischer Prozesse durch Redoxreaktionen verbraucht, wie die (Gl. 2.4) beispielhaft zeigt:



Unter reduzierenden Bedingungen kann O₂ demnach praktisch ausgeschlossen werden. Sauerstoff kann nur bei oxidierendem Milieu erhalten bleiben, wobei dessen Löslichkeit mit zunehmender Temperatur und Salinität der Porenlösung (vgl. diagenetische

¹ In 1 l Wasser sind bei 0 °C 49,1 cm³ O₂. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit ab. Sie beträgt bei 50 °C in 1 l Wasser nur noch 20,9 cm³ O₂.

Prozesse) abnimmt (vgl. Rotsedimente). NaCl-gesättigte Lösungen enthalten unter Oberflächenbedingungen nur noch 1,0–3,0 mg O₂/kg H₂O bzw. 0,7–2,2 mg O₂/kg Lösung.

Gelangen O₂-haltige Wässer mit reduzierenden Tonsedimenten oder -schiefern in Kontakt, so werden die Fe(II)- und Mn(II)-Verbindungen des Sediments ebenso wie die organische Substanz durch O₂ oxidiert. Als Beispiel ist die Sulfidoxidation von Pyrit und Markasit (FeS₂) nach (Gl. 2.5) zu nennen /2-56/:



Die Sulfide werden demnach in Sulfate überführt, wobei freie Schwefelsäure entsteht, die auf das Gestein einwirken und Kationen herauslösen kann. Dieser meist aufgrund des Sauerstoffbedarfs oberflächennah ablaufende Prozess führt zur Bildung Na₂SO₄-haltiger Wässer.

2.3.2 Wasserstoff

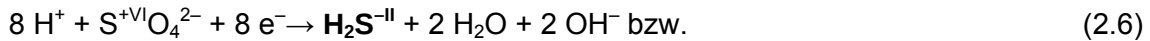
Wasserstoff kommt in der unteren Erdatmosphäre in freiem Zustand nur spurenweise vor (5×10^{-5} Vol.-%) und seine Löslichkeit in Wasser ist mit ca. 2,15 l H₂/100 l Wasser (0°C, 1 atm) gering. Wasserstoff entsteht beispielsweise bei mikrobiologischen Prozessen. H₂ kann in vielen Fällen zur Reduktion von Stickstoff-, Schwefel- und Sauerstoffverbindungen verbraucht werden. Wasserstoff ist ein verbreiteter Bestandteil vieler Erdgasvorkommen /2-55/. Als Folge der hohen Dissoziationsenergie des H₂-Moleküls ($D^\circ = 419 \text{ kJ/mol}$) ist Wasserstoff-Gas bei gewöhnlicher Temperatur relativ reaktionsträge, während atomarer Wasserstoff außerordentlich reaktionsfähig ist. Wasserstoff-Atome lassen sich aus H₂-Molekülen durch Zufuhr von thermischer, elektrischer oder Strahlungsenergie erzeugen.

Die Beobachtung, dass wässrige Lösungen, aus denen sich Wasserstoff entwickelt (z. B. durch Auflösen von unedlen Metallen oder durch Elektrolyse) stärker reduzierend wirken als molekularer Wasserstoff, wird vielfach durch die Bildung von Wasserstoff „in statu nascendi“ (im Stadium des Entstehens) gedeutet.

Die Geschwindigkeit der Diffusion ist bei gegebenen äußeren Bedingungen der Wurzel aus dem Molekulargewicht des Gases umgekehrt proportional. Da der Wasserstoff unter allen Verbindungen das kleinste Molekulargewicht (2,016 g/mol) besitzt, ist H₂ das leichteste und mobilste aller Gase. Wasserstoff verbleibt offensichtlich nicht längerfristig in einem geologischen Reservoir. Die Anwesenheit von H₂ im Gestein lässt daher vermuten, dass eine Neubildung im Gesteinsverband oder eine Diffusion aus tieferen Schichten stattfindet.

2.3.3 Schwefelwasserstoff

Schwefelwasserstoff (H₂S) entsteht unter natürlichen Bedingungen und ist gut löslich. 1 Liter Wasser löst bei 0 °C und Atmosphärendruck 4,65 und bei 20 °C 2,61 l H₂S. Häufig erfolgt die H₂S-Bildung durch die bakterielle Reduktion gelöster Sulfate (Desulfurikation) im anaeroben Milieu durch das Bakterium Desulfovibrio. Spezies dieser Gattung sind noch bei NaCl-Gehalten von 200 g/l und Temperaturen bis 80 °C lebensfähig.



Auch Schwefel und organische Schwefelverbindungen können an der H₂S -Bildung beteiligt sein. Die Bildung von Metallsulfiden ist möglich. Die Desulfurikation ist wesentlich dafür verantwortlich, dass Wässer in Kontakt mit Erdöl oder Erdgas im anaeroben Milieu sulfatarm bis -frei sind.

H₂S entsteht aus organischen Schwefelverbindungen, wie Eiweißen, und bei der Reaktion von Kohlenwasserstoffen mit Sulfatmineralen und gelösten Sulfatanteilen (vgl. Gl. 2.7). Allerdings sollen beide Prozesse erst nach der Sedimentabsenkung in größere Tiefen, d.h. bei Temperaturen von etwa 100 °C einsetzen. Unter diesen Bedingungen beginnt die chemische Zersetzung von organischen Schwefelverbindungen in organisches Material später als die Bildung von Methan /2-55/.

Der elementare Schwefel der Salzstöcke von Louisiana und Texas soll durch bakterielle Reduktion von Gips und/oder Anhydrit hervorgegangen sein, wobei Erdöl als Energiequelle diente. Es wurde zu CO₂ oxidiert, während das Sulfat zu H₂S reduziert wurde. Anschließend reagierte das H₂S mit dem restlichen Sulfat zu Schwefel weiter /2-6/.

Die wässrige Lösung von H₂S ist eine sehr schwache zweibasige Säure (Gl. 2.8):



Die Lösung zersetzt sich bei Sauerstoffkontakt schon bei gewöhnlicher Temperatur nach (Gl. 2.9) allmählich unter Schwefelabscheidung:



Ein gemeinsames Auftreten von O_2 und H_2S kann demnach ausgeschlossen werden. H_2S ist sowohl im gasförmigen wie im gelösten Zustand ein mittelstarkes Reduktionsmittel (ϵ_0 in basischer Lösung $-0,447$ Volt).

Weitere in natürlichen Wässern präsente metastabile S-Phasen sind Sulfit (SO_3^{2-}), Thiosulfat ($S_2O_3^{2-}$) und Dithionit ($S_2O_4^{2-}$). Zu beachten ist, dass bei normalen Umgebungstemperaturen die Redoxreaktionen im S-System meist langsam verlaufen. So ist auch bei Anwesenheit von Bakterien nicht unüblich, dass im reduzierenden Milieu SO_4^{2-} - neben S_2^{2-} -Anionen vorgefunden werden (vgl. Tabelle 2-11). Einen Überblick der Stabilitätsbereiche in Abhängigkeit des Eh- und pH-Wertes der wichtigsten Schwefelspezies gibt Abbildung 2-19 und Anhang 6.

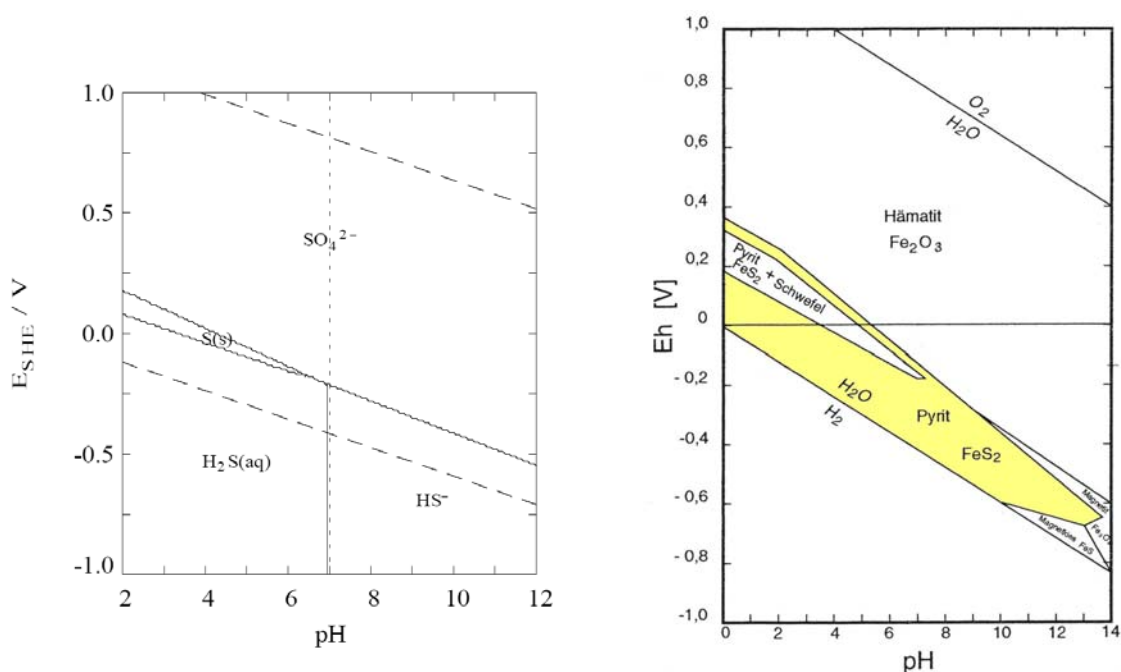
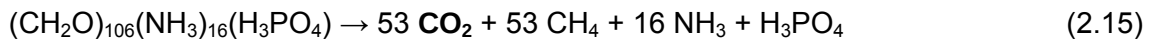
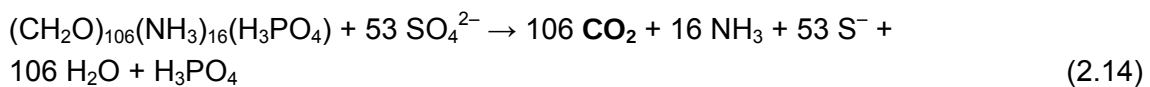
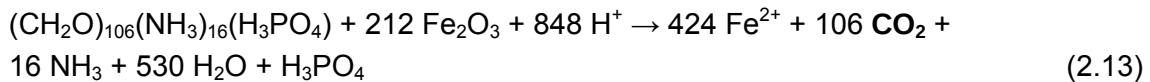
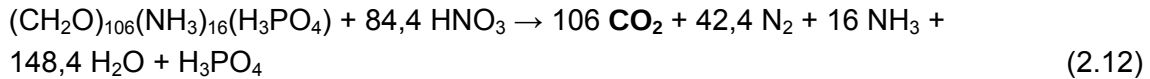
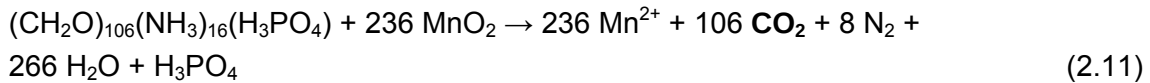
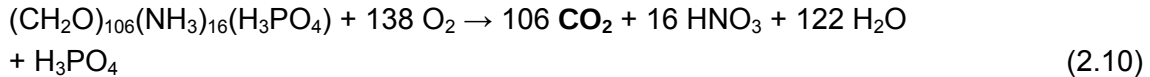


Abbildung 2-19: Pourbaix-Diagramm von Schwefel bei einer Gesamtschwefelkonzentration von $0,02$ mol/kg und einer Temperatur von $25^\circ C$ (links) /2-59/ sowie der korrespondierenden Eisenphasen ($25^\circ C$, 1 atm) /2-57/, /2-58/

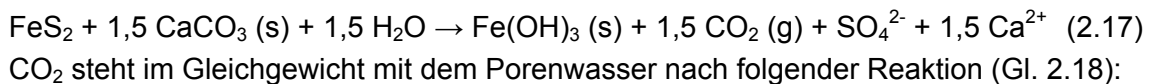
2.3.4 Kohlendioxid

Kohlendioxid kommt in der Natur als Bestandteil der Luft ($0,03\%$) und in Wässern, wie im Meerwasser, und Tiefenwässern, d.h. auch in Porenlösungen von Tonsedimenten vor. Es lässt sich leicht verflüssigen, da seine kritische Temperatur ($31^\circ C$) relativ hoch ist. Im Verlauf der Diagenese wird es bei Vorliegen von Oxidantien (Sauerstoff, Manganoxide, Nitrate, Eisenoxide, Sulfate) oder durch Fermentation aus organischem Material gebildet, wie die (Gl. 2.10) bis (Gl. 2.15) beispielhaft zeigen /2-60/:



Diese Abbauprozesse der organischen Substanz führen dazu, dass Tone höheren Diagenesegrades, wie Tonschiefer, im Vergleich zu marinen Tonsedimenten geringere Anteile organischer Substanz aufweisen. So gibt /2-9/ für Tonschiefer Kohlenstoffanteile von 0,60 und 0,67 Massen-% an und /2-61/ für devonische Tonschiefer des Harzes Werte von 0,24 und 1,5 Massen-%.

Als weitere Quellen von CO₂ können magmatische Prozesse, die thermische Freisetzung aus Carbonaten bei der Kontaktmetamorphose und die Auflösung von Carbonaten durch wässrige Lösungen mit niedrigem pH-Wert in Betracht kommen. Kohlendioxid wird bei der Oxidation von Pyrit und Markasit (FeS₂) freigesetzt, wenn Carbonate präsent sind.



In Analogie zu anderen Gasen sinkt die CO₂-Löslichkeit bei zunehmender Salinität, während die Ausfällung von Karbonaten begünstigt wird. Das Auftreten von CO₂ ist von Bedeutung, da es im Gleichgewicht mit den im Tonsediment auftretenden Carbonaten, wie Calcit (CaCO₃) oder Dolomit (CaMg(CO₃)₂), ggf. Siderit (FeCO₃) steht. In Tonformationen kann ein chemisches Gleichgewicht zwischen den Carbonaten und CO₂ angenommen werden. Grundsätzlich gilt, dass die Löslichkeit von CaCO₃, im Gegensatz zu den meisten anderen Salzen, mit steigender Temperatur etwas abnimmt. Es kommt

hinzu, dass sich CO_2 ebenso wie andere Gase in wärmerem Wasser weniger gut löst als in kühlerem. Die Zunahme des Druckes – unabhängig von seiner Einwirkung auf die Löslichkeit von CO_2 – erhöht die Löslichkeit von CaCO_3 relativ gering. Aus einer an CaCO_3 gesättigten Lösung wird CaCO_3 ausgefällt, wenn der CO_2 -Druck in der Gasphase abnimmt.

p_{CO_2} (atm)	25	50	75	100
Molalität CO_2 in Wasser (50°C)	0,44	0,77	1,00	1,15
Molalität CO_2 in Wasser (100°C)	0,24	0,45	0,64	0,79

Tabelle 2-13: Löslichkeit von CO_2 in Wasser in Abhängigkeit vom p_{CO_2}

Bei der Auffahrung des Endlagers ist daher eine CO_2 -Freisetzung möglich. Darüber hinaus ist das Vorhandensein von CO_2 auf Grund der Bildung löslicher Carbonat-Komplexe mit Radionukliden im Porenwasser von Relevanz.

Die Eigenschaft von CO_2 bereits ab einer Temperatur von 31 °C und einem Druck von 73,8 bar überkritisch zu werden, kann für Ausbreitungsrechnungen eines Endlagers von Bedeutung werden. Unter diesen Bedingungen ist die Dichte fast die der Flüssigkeit, die Viskosität ist in der Größenordnung des Gases und der Diffusionskoeffizient liegt zwischen der der Flüssigkeit und des Gases, so dass hier Wechselwirkungen zu erwarten sind.

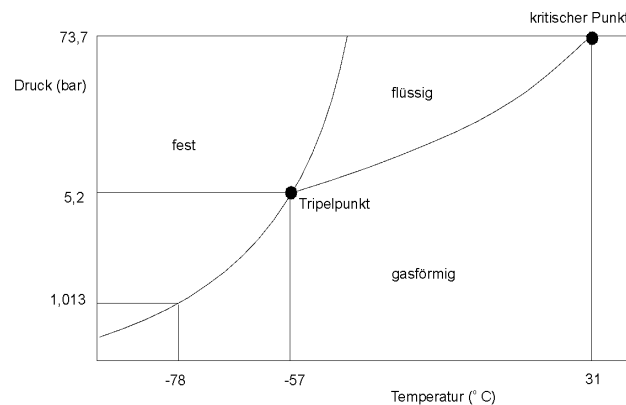


Abbildung 2-20: Schematisches Zustandsdiagramm des Kohlendioxids (nicht maßstäblich)

2.3.5 Stickstoff

Stickstoff ist mit 78 Vol.-% bzw. 75,5 Massen-% in der Umgebungsluft enthalten. In Wasser ist N₂ nur etwa halb so gut löslich wie Sauerstoff bei gleichem Druck. 1 l Wasser löst unabhängig vom Gasdruck bei 0 °C 23,2 cm³ N₂ (0,81 mMol N₂)². Mit steigen der Temperatur nimmt die Löslichkeit ab, so dass sich bei 50 °C in 1 l Wasser nur noch 10,2 (statt 23,2) cm³ N₂ lösen.

Stickstoff kann aus stickstoffhaltigem organischem Material entstehen. Die Umsetzung von Fe-Oxiden mit stickstoffhaltigen organischen Komponenten ist möglich. Auch die thermische Zersetzung organischer Stickstoffverbindungen führt zur Entstehung von Stickstoff. Weiterhin können als Quelle für N₂ in Analogie zu CO₂ und H₂S magmatische Prozesse in Betracht kommen. Ein geringer N₂-Anteil in Tonsedimenten könnte aus der Luft stammen, die bei der Sedimentation eingeschlossen wurde.

2.3.6 Kohlenwasserstoff

Kohlenstoff bildet zahlreiche gasförmige, strukturell als Kette ausgebildete sogenannte („aliphatische“ oder „acyclische“) Kohlenwasserstoffe (KW), die man in „gesättigte“ KW („Alkane“, früher Paraffine), in welchen die C-Atome nur durch einfache Bindungen verknüpft sind, und in „ungesättigte“ KW, in denen eine oder mehrere Doppel- („Alkene“) oder Dreifachbindungen („Alkine“) vorkommen, unterteilt. Des Weiteren werden die bei Atmosphärendruck gasförmigen KW, wie CH₄ (Methan), C₂H₆ (Ethan), C₃H₈ (Propan), C₄H₁₀ (Butan), C₂H₄, (Ethylen), C₂H₂ (Acetylen) auch als niedere KW bezeichnet.

Die Bildung von KW ist genetisch an die Zersetzung organischer Substanz im reduzierenden Milieu gebunden. Bei den Prozessen dürfte es sich vor allem um solche der Diagenese (bevorzugt mikrobiologische Aktivitäten) und der Katagenese (Temperaturanstieg durch Absenkung der Sedimentschichten) handeln. Von Relevanz ist bei Tonsedimenten insbesondere das Auftreten von CH₄, C₂H₆ und C₃H₈.

Wegen der geringen Polarität der Bindungen und des symmetrischen Baues ist das Dipolmoment gesättigter KW null. Die Moleküle sind unpolar. Dies erklärt ihre geringe Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln, wie Wasser oder salinaren Lösungen. Bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar beträgt die Löslichkeit von Methan in Wasser ca. 26 mg/l, von Ethan 61 mg/l, von Propan 75 mg/l und von n-Butan³ etwa 88 mg/l.

² Nach dem Henry-Dalton'schen Gesetz ist die in einer bestimmten Flüssigkeitsmenge gelöste Gasmenge bei gegebener Temperatur unabhängig von dessen Druck, da die in einem bestimmten Gasvolumen (v konstant) enthaltene Molmengen des Gases gemäß dem Gasgesetz $p \cdot v = n \cdot R \cdot T$ bei gegebener Temperatur (T konstant) dem Druck p proportional ist.

³ Geradkettige Alkane werden auch als n-Alkane, verzweigt-kettige als Isoalkane bezeichnet.

Die Löslichkeit steigt demnach mit zunehmendem Molekulargewicht und damit sinken-
der Siedetemperatur an.

Charakteristisch für gesättigte KW ist bei zahlreichen Reaktionen eine geringe Reakti-
onsgeschwindigkeit. So tritt beispielsweise bei Raumtemperatur eine spontane Reakti-
on mit O₂ nicht ein. Diese Eigenschaft kommt in hohen Aktivierungsenergien⁴ der Re-
aktionen zum Ausdruck.

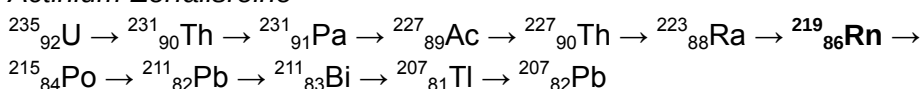
2.3.7 Edalgase

Als Edelgase können in Tonformationen Argon (Ar), Helium (He) und Radon (Rn) aus
den radioaktiven Zerfallreihen auftreten, wobei Radon auf Grund seiner Radioaktivität
eine besondere Relevanz zukommt. Im Folgenden werden Eigenschaften diese Gase
beschrieben.

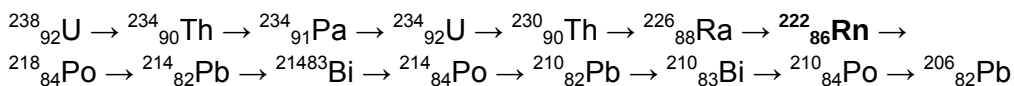
2.3.7.1 Radon

Tonsedimente enthalten die Radionuklide Uran-238, Uran-235, Thorium-232 und Kali-
um-40. Das radioaktive Edelgas Radon tritt als Produkt der Actinium-, Uran- und Thori-
um-Zerfallsreihe auf. Es bilden sich die Isotope Rn-219 (Zerfall Uran-235; Halbwerts-
zeit ca. 4 sec), Rn-220 (Zerfall Thorium; Halbwertszeit ca. 55 sec) und Rn-222 (Zerfall
Uran-238; Halbwertszeit ca. 3,8 Tage). Rn-222 hat die größte Bedeutung, da es die
längste Halbwertszeit hat.

Actinium-Zerfallsreihe

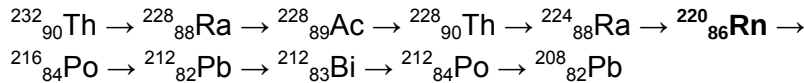


Uran-Zerfallsreihe



⁴ Die Aktivierungsenergie einer Reaktion ist der Parameter, der die Temperaturabhängigkeit
der Reaktionsgeschwindigkeit im Wesentlichen bestimmt. Man findet empirisch, dass sich für
viele Reaktionen bei einer Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten ge-
gen 1/T eine Gerade ergibt.

Thorium-Zerfallsreihe



2.3.7.2 Argon

${}^{40}_{18}\text{Ar}$ entsteht aus dem radioaktiven Zerfall von ${}^{40}_{19}\text{K}$ und kommt dadurch in der Erdatmosphäre und in Gesteinen vor. Die Gasmenge an ${}^{40}_{18}\text{Ar}$ wird von der Menge an Kalium im Sediment im Wesentlichen bestimmt. Das radioaktive Isotop ${}^{40}_{19}\text{K}$ kommt in der Natur mit einer Häufigkeit von $1,19 \times 10^{-2}$ Atom-% in Kalium vor. In Tongesteinen ist es nahezu vollständig in Glimmern, wie Muskovit, Biotit oder Sericit sowie im Illit und Kalifeldspat fixiert.

2.3.7.3 Helium

Helium wird wie Radon während des Zerfalls von Radionukliden der natürlichen Zerfallsreihen gebildet. Die Gasmenge ist daher von der Menge dieser Radionuklide im Sediment abhängig. Meist sind nur sehr geringe He-Anteile in der Gasphase nachweisbar. Die z. B. Methan-Stickstoff-Gemische der Gasfelder in Osthannover enthalten z. B. 0,03-0,2 Vol.-% He /2-55/.

2.3.7.4 Quecksilber

In Erdgasen sind neben den bereits beschriebenen Hauptkomponenten häufig auch sehr geringe Mengen an Quecksilber enthalten. Aus diesem Grund können in der Gasphase von Tonsedimenten Spurenanteile von Hg auftreten.

2.4 Druck- und Temperaturbedingungen im Endlagerbereich

Im Hinblick auf mögliche chemisch/mineralogische Reaktionen während der Betriebsphase und der Nachbetriebsphase des Endlagers ist die Kenntnis der ursprünglichen Druck-Temperaturbedingungen des Tongebirges erforderlich. Im Folgenden wird Herleitungen dieser Rahmenbedingungen beschrieben.

2.4.1 Druck

Die Teufe der Einlagerungssohle eines Endlagers soll im Ton etwa in einer Teufe von 500 m liegen. Die minimale und maximale Teufe des Bergwerks soll ca. 300 bzw. 1.500 m entsprechen /2-62/. Der zu erwartende Druck kann somit nach Gl. (2.19) abgeschätzt werden:

$$\text{Druck} = \text{Fallbeschleunigung [9,81 m/s]} \cdot \text{Gesteinsdichte} \cdot \text{Teufe} \quad \text{Gl. (2.19)}$$

Er ergibt sich zu ca. (Durchschnittsdichte der überlagernden Gesteine 2,1 g/cm³) 6,2 MPa (300 m) bzw. 10,3 MPa (500 m) und 30,9 MPa (1.500 m). Würde die Porenlösung des Sediments Kontakt mit Grundwasser haben, so wäre der Druck der Porenlösung niedriger und könnte aus der Durchschnittsdichte der Lösungen berechnet werden. Bei artesisch gespannter Lösung sowie bei sogenannten überkonsolidierten Tonen wären dagegen höhere Werte zu erwarten.

2.4.2 Temperatur

Die Temperaturbedingungen können auf der Grundlage der Teufenvorgaben des Endlagers abgeschätzt werden. Als Beispiel sind in Abbildung 2-21 für das süddeutsche Molassebecken die zu erwartenden Temperaturen in Abhängigkeit von der Teufe dargestellt. In einem Teufenbereich von ca. 500 m kann eine ursprüngliche Gebirgstemperatur zwischen 26 und 34°C angenommen werden.

2.5 Zusammenfassung

Tonsedimente und Evaporite weisen bereits nach ihrer Definition deutliche stoffliche Unterschiede auf, die bei der Auffahrung eines Bergwerks, der Gebirgserkundung und bei der Konzeption eines Endlagers für wärmeentwickelnde Abfälle zu berücksichtigen sind. So sind Tonsedimente klastische Sedimente, die von Gemengen feinkristalliner Tone dominiert werden. Die geringe Korngröße beeinträchtigt die visuelle Ansprache des Mineralbestandes, darüber hinaus wird die Mineralidentifizierung und Charakterisierung in Folge der Substitutionsmöglichkeiten in der Kristallstruktur von Tonmineralen erschwert. Der Mineralbestand von Tonsedimenten ist von zahlreichen Faktoren abhängig, wie

- dem Mineralbestand des Detritus, der in das Sedimentationsbecken eingetragen wurde, d.h. von der lithologischen Situation im Umfeld des Sedimentationsbeckens,
- vom Chemismus der Porenlösung, die wiederum abhängig ist vom chemischen Stoffbestand der Lösung im Sedimentationsbecken sowie
- vom Diagenesegrad, der beeinflusst wird durch die Druck- und Temperaturbedingungen, die das Tonsediment im Verlauf der geologischen Entwicklung erfuhr.

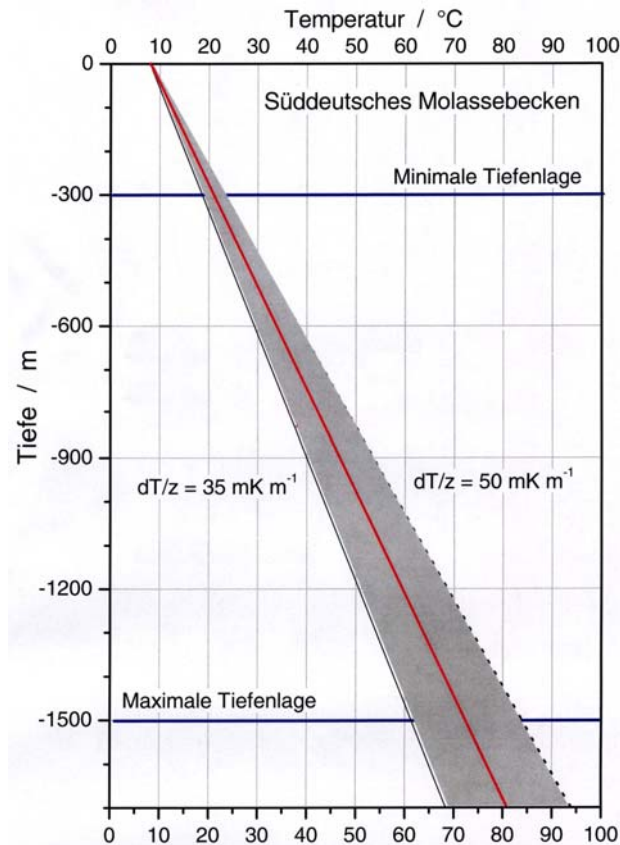


Abbildung 2-21: In Folge des Temperaturgradienten zu erwartende Temperaturzunahme im Süddeutschen Molassebecken nach /2-63/

Aufgrund der komplexen Zusammenhänge können aus der Tiefenlage und den geologischen Rahmenbedingungen nur eingeschränkt Aussagen zum Stoffbestand und zu den Eigenschaften von Tonsedimenten getroffen werden.

Im Vergleich zu Evaporiten weisen Tonsedimente eine geringere Wärmeleitfähigkeit, größere Permeabilität, Porosität und ein größeres Sorptionsvermögen für gelöste Ionen auf. Im Gegensatz zu den Evaporiten ist es daher im Rahmen der Langzeitsicherheitsanalyse erforderlich neben dem Abdichtungseffekt Sorptionseffekte zu berücksichtigen. Problematisch ist, dass bisher keine ausreichende und abgesicherte Datenbasis zur Verfügung steht, um die komplizierten Mineralreaktionen im Ton und deren Einfluss auf das Sorptionsvermögen geochemisch modellieren zu können.

Evaporite bestehen aus Assoziationen definierter Mineralphasen, die meist bereits visuell oder mittels einfacher Verfahren identifizierbar sind. Ihre Bildung erfolgt nach bekannten Gesetzmäßigkeiten, so dass sehr gut Prognosen zum Stoffbestand und zu den Eigenschaften der Evaporite getroffen werden können. Auch in den großen Homogenbereichen von Evaporitkörpern, wie dem Staßfurt-Steinsalz, dass z. B. in den Kernzonen der Salzdiapire Norddeutschlands auftritt, ist aufgrund der gesetzmäßigen

Verteilung von Spurenelementen eine eindeutige stratigraphische Einordnung von Evaporitlagen möglich.

Im Hinblick auf die Bewertung der Abdichtungswirkung von Evaporiten ist von Relevanz, dass die Lösungseinschlüsse der Evaporite anhand ihres chemischen Stoffbestandes auf einfachem Wege klassifiziert werden können. Lösungswegsamkeiten und der Einfluss von Metamorphoselösungen und/oder von Lösungen, die im Verlauf der geologischen Geschichte in den Evaporitkörper eindringen sind daher einfach zu erkennen und zu beschreiben. Zur geochemischen Modellierung von Reaktionen liegen ausreichend Befunde und die erforderlichen Daten zur Reaktion innerhalb von Evaporitsystemen zur Verfügung. Evaporitsysteme zeichnen sich durch relativ hohe Reaktionsgeschwindigkeiten aus, so dass ihr Verhalten auf der Basis von Gleichgewichtsbeziehungen herleitbar ist. In Tonformationen liegen chemisch/mineralogische Ungleichgewichte vor, so dass die Reaktionskinetik eine besondere Rolle spielt. Darüber hinaus ist festzuhalten, dass die Modellierung zum Transport von Radionukliden oder zum Wärmetransport im Gebirge beim Wirtsgestein Ton aufgrund der Anisotropie zahlreicher Gesteinseigenschaften erschwert werden.

Das Auftreten von Lösungsreservoirien hat einen erheblichen Einfluss auf die Planung und Durchführung von Erkundungsarbeiten, die Ausführung bergmännischer Tätigkeiten und die Bewertung und den Nachweis der Langzeitsicherheit eines Endlagers. In Evaporiten sind die Lösungen nahezu ausschließlich an charakteristische Gesteinseinheiten gebunden, während in Tonformationen die Lösungen neben dem Porenraum des Tons vor allem in Silt-Sand-Einschaltungen auftreten, die nur sehr eingeschränkt stratigraphisch eingestuft werden können. Während die Lösungen im Ton niedrigsalinar und Mg-arm sind sowie einen pH-Wert um den Neutralpunkt aufweisen, sind die Gebirgslösungen von Evaporiten hochsalinar, Mg-reich und sauer. In beiden Fällen liegen negative Eh-Werte (reduzierende Bedingungen vor). Diese Charakteristika sind im Hinblick auf Korrosionserscheinungen von Baustoffen und Metallen, wie den Endlagergebinden, zu berücksichtigen.

3 Auswirkungen der Betriebsphase eines Endlagerbergwerks auf das Tongebirge

Ein Grubengebäude wird üblicherweise durch mindestens zwei zumindest im Deckgebirge ausgebaute wasserdichte Schächte erschlossen. Das Erstellen des Grubengebäudes ist mit einer Druckentlastung und damit mit einer Bildung von Auflockerungszonen im Umfeld der untertägigen Hohlräume verbunden. Bergmännisch erstellte Hohlräume müssen durch Einbauten und Stützmaßnahmen (z. B. Anker und Spritzbeton) gesichert werden. Die Art der Einbauten und der Stützmaßnahmen ist u. a. abhängig von den Gesteinseigenschaften, der gebirgsmechanischen Situation, z. B. den Spannungszuständen sowie der Ausbildung (Größe und Form) der Hohlräume.

Nach der Erkundung und Feststellung der Eignung der Lagerstätte folgt im Anschluss des Auffahrens der Zugangs- und Einlagerungsstrecken sowie je nach Einlagerungskonzept dem Abteufen von Bohrlöchern die Einlagerung der Abfälle. Die Zeitphase zum Auffahren des Bergwerkes und der Erkundungsarbeiten dürfte hierbei z. B. aufgrund der größeren räumlichen Erstreckung bei einem Endlager im Ton im Vergleich zum Salz deutlich länger dauern. Die Betriebsphase des Bergwerks endet mit der Verfüllung der Hohlräume mit geeigneten Versatz- bzw. Verfüllmaterialien. Anforderungen an die Verfüllung des Endlagerbergwerkes und an Verschlussmaßnahmen sind in den Sicherheitskriterien für die Endlagerung radioaktiver Abfälle /3-1/ aufgeführt. Darüber hinaus sind aus der Strahlenschutzverordnung Sicherheitsvorkehrungen abzuleiten.

Im Folgenden sind die zu betrachtenden Rahmenbedingungen während der Betriebsphase eines Bergwerkes und mögliche chemische Prozesse qualitativ beschrieben. Die Endlagerung der Abfallgebinde findet kontinuierlich während der Betriebsphase des Endlagers statt, ebenso der Verschluss der Einlagerungsbereiche. Die hieraus resultierenden Einflüsse auf das Endlager werden jedoch im Kontext mit der Betrachtung der Nachbetriebsphase in Kapitel 4 diskutiert.

Aufgrund der bergmännischen Erstellung der untertägigen Hohlräume sowie der Erfordernisse der Bergbautätigkeiten (z. B. Bewetterung) sowie des Einbringens von Baustoffen wird das chemisch/mineralogische Milieu des Wirtsgesteins mannigfaltig beeinflusst. Im Folgenden werden diese Faktoren näher beschrieben.

3.1 Drucksenkung

Als Folge der Auffahrung untertägiger Hohlräume tritt eine Drucksenkung in den angrenzenden Gebirgsbereichen auf. Die Veränderungen des primären Spannungszustandes verursacht die Entstehung dilatanter Gebirgsbereiche. Die Drucksenkung ist abhängig von der Teufenlage des jeweiligen Hohlraumes, darüber hinaus beeinflussen die Größe (Dimensionen), die Form der untertägigen Hohlräume und die Durchführung

von Sicherungs- bzw. Stützmaßnahmen (Ausbau) das Ausmaß der Entstehung dilatanter Gebirgsbereiche.

Die Druckentlastung beeinflusst im vernachlässigbaren Umfang die Phasenbeziehungen der Feststoffphasen im Gebirge. Darüber hinaus ist die Ausbildung dilatanter Gebirgsbereiche mit einem Entweichen von Gasen aus der Porenlösung und einer deutlichen Volumenzunahme der Gasphase gekoppelt. Soweit möglich, d.h. wenn kein dichter Ausbau erfolgte, werden die entweichenden Gase mit der Bewetterung des Bergwerks abgeführt. Das Ausmaß der Volumenzunahme eines idealen Gases kann nach Gl. (3.1) berechnet werden:

$$V_2 = (p_1 \cdot V_1 / T_1) \cdot (T_2 / p_2). \quad (3.1)$$

Bei einer ursprünglichen Gebirgstemperatur von 30°C (T_1) und Grubentemperatur von 20°C (T_2) sowie einem Ausgangsdruck des Gebirges von 103 bar (p_1) im Vergleich zum Atmosphärendruck (p_2 : 1,013 bar) resultiert daher eine Volumenzunahme von 1 m³ Gas (V_1) zu ca. 68 m³ Gas (V_2).

Von besonderer Bedeutung ist die Drucksenkung des CO₂-Partialdruckes, da das Gas im Gleichgewicht mit den Carbonaten steht. Die Senkung des CO₂-Partialdruckes führt daher

- zu einer Ausfällung von Carbonaten (vgl. $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$) und
- zu einem Anstieg des pH-Wertes (vgl. $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$).

Die Kompressibilität der Feststoffphasen und der Lösung ist dagegen vernachlässigbar. Das bekannte Entweichen von Radon aus einem tonigen Sediment kann im Hinblick auf den Arbeitsschutz von Relevanz sein, beeinflusst jedoch nicht die Langzeitsicherheit des Endlagers.

3.2 Temperaturänderung

Die ursprüngliche Gebirgstemperatur wird während der Betriebsphase beeinflusst durch

- die Bewetterung der untertägigen Hohlräume sowie die Verwendung von Druckluft,
- das Einbringen von Baustoffen und Wasser und
- das Einlagern wärmeentwickelnder Abfälle.

Für die Erdoberfläche kann eine Jahresmitteltemperatur von ca. 8,5°C angenommen werden und damit eine Differenz zur Gebirgstemperatur von durchschnittlich 17,5°C bis 25,5°C, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass beim Betrieb einer Wetterheizung

die Temperaturdifferenz reduziert wird. Eine Temperatursenkung des Gebirges resultiert maßgeblich aus dem Einfluss der Bewetterung.

Das Ausmaß der Abkühlung ist neben den Faktoren, die den Temperatureinfluss hervorrufen, von Gesteinsparametern abhängig. Sie sinkt mit zunehmender Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit des Gebirges.

Der Einfluss der Temperatursenkung auf den chemisch-mineralogischen Stoffbestand des Gebirges ist vernachlässigbar. Zwar wird hierdurch z. B. die Löslichkeit von Salzen in den Porenlösungen reduziert. Das Überschreiten von Sättigungsgrenzen ist jedoch aufgrund des geringen Elektrolytgehaltes nur bei Phasen zu erwarten, deren Löslichkeit vernachlässigbar gering ist.

3.3 Luftfeuchtigkeit

Mit der Bewetterung gelangt Luft in das Bergwerk, deren Feuchtigkeit variiert. Bei niedrigen Luftfeuchtigkeiten kann in Abhängigkeit der Zugänglichkeit und der Gebirgsporemeabilität Porenlösung des Gebirges verdunsten, während die gelösten Salze kristallisieren. Dieser Effekt tritt bereits bei relativ hohen Luftfeuchtigkeiten auf, da die Porenlösungen eine geringe Salinität aufweisen und damit eine hohe Gleichgewichtsfeuchte. Als Folge der Verdunstung ist mit zunehmender Porosität ein Dichteanstieg und eine Volumenabnahme des Gesteins festzustellen.

Bei hohen Luftfeuchtigkeiten ist ein Eintrag von Wasser in das Grubengebäude nicht auszuschließen. Dieser Effekt ist vor allem dann zu erwarten, wenn beim Durchströmen der untertägigen Hohlräume der Taupunkt der Luft (Kondensationspunkt von Wasser) erreicht wird. Eine Überschreitung des Taupunktes ist zu erwarten, wenn die Lufttemperatur bei Eintritt in das Bergwerk sinkt. Diese ist daher zeitlich begrenzt. Über die maximale Wassermenge die Luft in Abhängigkeit der Temperatur aufnehmen kann, informiert Abbildung 3-1.

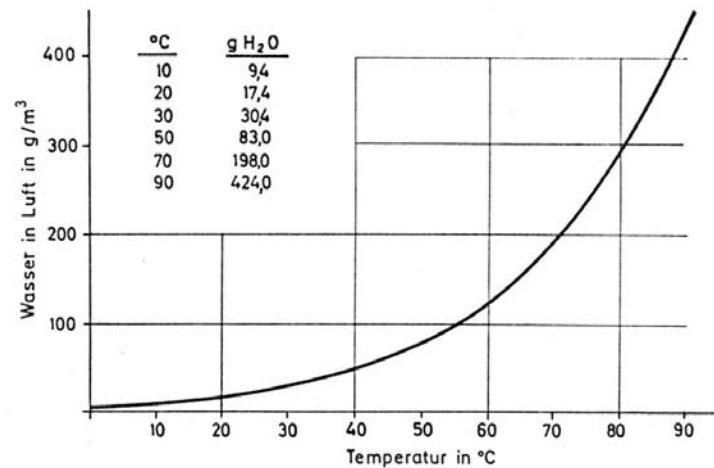


Abbildung 3-1. Wassergehalt wassergesättigter Luft in Abhängigkeit der Temperatur /3-2/

Bei Untersuchungen in Mont Terri am Opalinuston /3-3/ konnte der Einfluss eines Stollens auf die Druckspiegel ca. 10 Jahre nach dem Stollenbau bis zu einem Abstand von ca. 20 m nachgewiesen werden. Es zeigt sich, dass sich die Drucksenke um den Stollen noch ausdehnt /3-4/. Eine ungesättigte Zone bildete sich im unmittelbaren Stollennahfeld aus (Mächtigkeit ca. 2 m). Die Ausdehnung dieser ungesättigten Zone ist ausgeprägten jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen und korreliert mit den Temperatur- und Feuchtigkeitsschwankungen in der Stollenluft sowie mit den Ventilationsverhältnissen. Die Feststellung belegt, dass im Opalinuston praktisch der gesamte Feuchteaustrag aus dem Gebirge über die Gasphase erfolgt, zumal entlang des Stollenabschnitts in der Tonformation keine Feuchtestellen beobachtet werden.

3.4 Einbringung von Baustoffen

Während der Betriebsphase, insbesondere im Verlauf der Stilllegung des Endlagers werden Baustoffe in das Grubengebäude eingebracht. Die Menge der Baustoffe ist abhängig von der gebirgsmechanischen Situation (Stabilisierungsmaßnahmen), vom Abfallinventar (Erstellung von Permeationsbarrieren, Baustoffbestandteile der Abfallgebinde) sowie vom Gesamtvolumen der untertägigen Hohlräume (Verfüllmaßnahmen).

Die Verfüll- und Verschlussmaterialien müssen mineralogisch und geochemisch kompatibel mit dem Wirtsgestein sein. In Folge des Einbringens der Baustoffe dürfen die Eigenschaften des Wirtsgesteins nicht geschädigt werden. Falls möglich, sollte im Hinblick auf die Rückhaltung der Radionuklide eine Verbesserung des chemisch/mineralogischen Milieus im Endlagerbereich eintreten. In Betracht kommende Baustoffe werden im Folgenden beschrieben. Nähere Informationen zu den aufgeführten

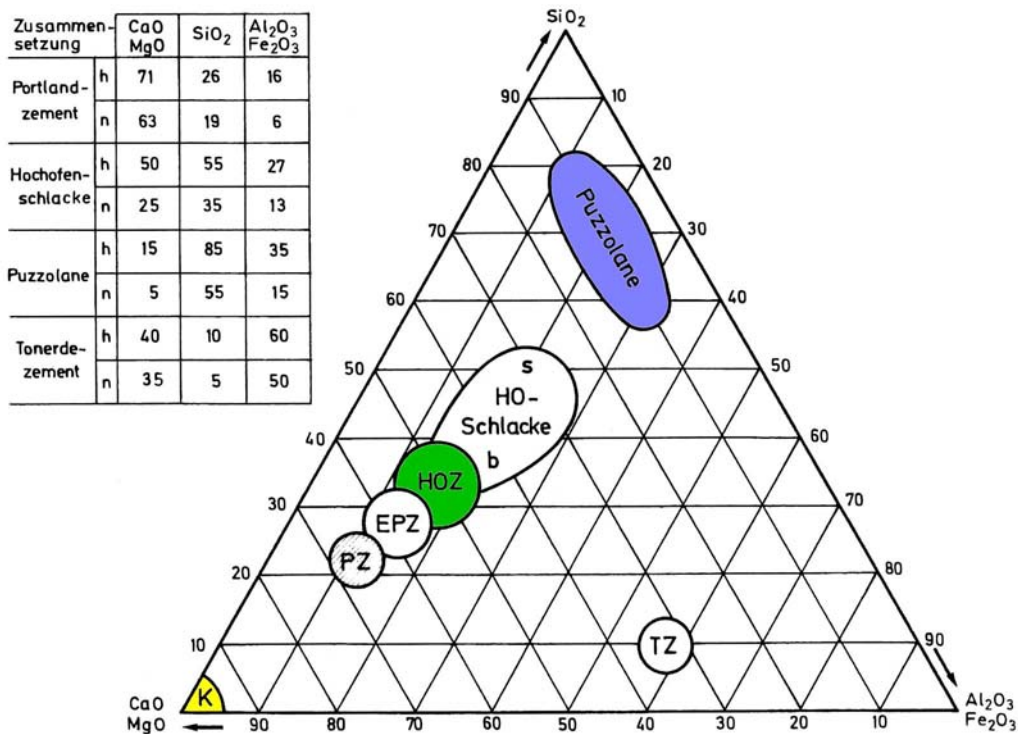
ten Baustoffen und ihrer chemisch/mineralogischen Charakteristika enthalten zahlreiche Publikationen und Lehrbücher, wie z. B. /3-2/, /3-5/, /3-6/, /3-7/, /3-8/ und /3-9/.

3.4.1 Hydraulisch abbindende Baustoffe

Zu hydraulisch abbindenden Baustoffen liegen die umfangreichsten Erfahrungen zum praktischen Einsatz vor (z. B. /3-10/). Des Weiteren handelt es sich um die am besten untersuchte Baustoffgruppe. Die zum Einsatz kommenden Baustoffe können den Gruppen Beton, Mörtel sowie Spritzbeton zugeordnet werden. Betone und Mörtel unterscheiden sich im wesentlichen in der Korngröße des Zuschlages. Die Unterschiede eines Betons oder Mörtels zu einem Spritzbeton beruhen insbesondere auf der Modifizierung der Baustoffkomponenten in Bezug auf die Verarbeitbarkeit und Einbringung des Baustoffs. Es ist jedoch zu beachten, dass auch Spritzbetone mit CaSO_4 eingesetzt werden. Hydraulisch abbindende Baustoffe (vgl. /3-11/) bestehen aus den Komponenten

- Zement (im Hinblick auf den Arbeitsschutz dürfte ein chromatreduzierter Zement zum Einsatz kommen),
- Ggf. Betonzusatzstoff des Typs I (nahezu inaktive Stoffe, wie Quarz- oder Kalksteinmehl),
- Ggf. Betonzusatzstoff des Typs II (puzzolanische oder latent-hydraulische Stoffe, die aktiv am Abbindeprozess des Baustoffs teilnehmen),
- Zuschlag (Sand, Kies, Kalkstein etc.),
- Wasser sowie
- ggf. Betonzusatzmitteln (Stoffe, die die Eigenschaften des frischen oder festen, d.h. abgebundenen Baustoffs verändern, wie Fließmittel oder Luftporenbildner).

Abbildung 3-2 zeigt das Rankinsche Diagramm hydraulischer Bindemittel. Hierbei handelt es sich um ein ternäres System mit den drei Komponenten SiO_2 , $\text{CaO}+\text{MgO}$ (Oxide zweiwertiger Metalle) und $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Oxide dreiwertiger Metalle, Sesquioxide).



EPZ = Eisenportlandzement, K = Baukalke, HOZ = Hochofenzement

Abbildung 3-2: Rankinsches Diagramm hydraulischer Bindemittel (Zemente, Betonzusatzstoffe Typ II)

Beispielhaft sind in Tabelle 3-1 chemische Analysen von Portlandzement und Hochofenzement dargestellt. Zu berücksichtigen ist die Zugabe geringer Anteile an Anhydrit oder Gips (Sulfatträger des Zements) sowie ggf. weiterer NebenkompONENTEN, wie Kalksteinmehl. Im Hinblick auf die Zusammensetzung des Zementgels ist zu beachten, dass chemisch, d.h. in der Kristallstruktur der Hydratationsprodukte nur das Anmischwasser bis zu einem Wasser-Zement-Wert von ca. 0,25 gebunden wird. Das im Vergleich zur chemischen Bindekapazität im Überschuss zugegebene Wasser wird als Porenlösung im Gel- und ggf. Kapillarporen des Zementgels gebunden.

Bei Spritzbeton erfolgt durch den Einsatz modifizierter Zemente und/oder den Einsatz von Zusatzmitteln ein schnelles Erstarren. Für den Baustoff ist eine sorgfältige Nachbehandlung unerlässlich. So werden beispielsweise Spritzbetonoberflächen durch Besprühen mit Wasser feucht gehalten. Hierdurch wird zusätzlich Feuchtigkeit ins Grubengebäude eingebracht.

	Portland-ZK	Hütten-sand	HOZ	Filterstäube * / **	SFA	Ton-schiefer
SiO ₂	21,6	38,6	30,7	50,7 / 45,4	50,0	56,8
Al ₂ O ₃	4,69	10,1	10,4	19,52 / 24,5	24,3	16,2
Mn ₂ O ₃	0,06	0,26	0,18	k.A.	0,21	0,09 MnO
Fe ₂ O ₃	2,08	0,33	0,93	9,31 / 11,8	10,3	6,9
CaO	66,96	35,1	44,5	7,31 / 5,99	5,50	3,7
MgO	0,91	10,9	7,34	1,96 / 2,25	2,38	2,8
Na ₂ O	0,26	0,36	0,36	1,15 / 1,28	0,51	1,4
K ₂ O	0,74	0,53	0,81	1,76 / 2,46	3,40	2,6
SO ₃	1,03	0,02	1,46	3,40 / 2,93	1,39	0,3
LOI	0,30	0,00	0,30	k.A.	1,40	5,6 ***

Index*: Mittlere Zusammensetzung Filterstäube Steinkohle-Trockenfeuerungskraftwerke
Index**: Mittlere Zusammensetzung Filterstäube Steinkohle-Schmelzfeuerungskraftwerke
Index***: Summe organischen Kohlenstoffs (C_{org.}) und Kristallwasser

Tabelle 3-1: Chemischer Stoffbestand von Portland-Zementklinker (ZK), Hütten-sand und Hochofenzement (HOZ), Filterstäube nach /3-12/, einer Steinkohlenflugasche (SFA) nach /3-13/ sowie von Tonschiefer

Bei sämtlichen hydraulisch abbindenden Baustoffen ist zu beachten, dass die Abbinde-reaktionen stark exotherm sind. Bei Spritzbeton ist der Temperatureintrag in das Berg-werk gering oder vernachlässigbar, da der Baustoff nach dem Aufbringen mit Wasser besprüht wird und die Wärme über die Bewetterung abgeführt wird. Werden Mörtel o-der Betone jedoch im Sinne eines Massenbaustoffs eingesetzt, so ist die Wärmemen-ge nicht vernachlässigbar und muss im Hinblick auf das Entstehen thermomechani-scher Zwangsbeanspruchungen berücksichtigt werden. Des Weiteren ist der Einfluss der Wärme bzw. des Temperaturanstieges auf das geochemisch/mineralogische Milieu im Endlagerbereich zu prüfen.

3.4.2 Bentonit und weitere Materialien

Bentonite sind smektitische Tongesteine. Sie entstehen durch Umwandlung vulkani-scher Aschen oder durch Degradation von Illit, eines strukturell ähnlichen Tonminerals mit hohen Kaliumgehalt im Schichtzwischenraum. Bentonite können geringe Gehalte von Quarz, Karbonat, Glimmer, Feldspat, Fe-Sulfide oder -[Hydr-]oxide, organische Substanz und/oder weitere Tonminerale, insbesondere Illit, enthalten.

Weitere Materialien, deren Einsatz im Rahmen der Betriebsphase in Erwägung gezogen werden könnten, sind:

- Modifizierte Tone als chemische Barriere (Sorptionsbarriere),
- Ausbruchsmaterial,
- Baustoffe auf Basis von CaSO_4 (Gipsbinder, Anhydritbinder),
- Baukalke (Luftkalk, Wasserkalk, hydraulischer Kalk) oder
- Organische Baustoffe.

Des Weiteren ist bezüglich einer Beeinflussung des chemischen Milieus das Einbringen organischer Baustoffe (z.B. Bitumina, Teere, Holz, Kunststoffe) sowie Betriebsmittel zu berücksichtigen.

3.4.2.1 Bentonit

Die meisten Bentonite bestehen aus Montmorillonit mit Ca, Na oder K als austauschfähige Kationen, der mit zunehmendem Diagenesegrad in nicht quellfähige Strukturen, wie Illit umgewandelt wird. Ausführliche Informationen zu Bentonit enthalten z. B. die Arbeiten von /3-14/, /3-15/, /3-16/, /3-17/, /3-18/, /3-19/, /3-20/, /3-21/, /3-22/ und /3-23/.

Nach den vorliegenden Konzepten zur Endlagerung hochradioaktiver Abfälle im Ton ist die Verwendung von Bentonit in unterschiedlichen Arten vorgesehen, z.B.

- graphitisiert sowie als
- Bentonit-Quarzsand-Mischungen,
- Bentonit-Gesteismehl-Mischungen,
- Bentonit-Abraum-Mischungen sowie als
- DYWIDAG-Mineralgemisch (Mischung aus Kies 8 bis 32 mm, Sand 0,1 bis 2 mm und Bentonitmehl).

Des Weiteren resultiert eine Variation der Materialien aus der Verwendung von Bentoniten, die sich beispielsweise in der Kationenbelegung unterscheiden. Einen Überblick des mineralogischen Stoffbestandes von Bentoniten, deren Einsatz im Rahmen von Endlagerprojekten in Betracht gezogen wird, gibt Tabelle 3-2. Bentonite sollen als chemische Barriere, insbesondere aufgrund ihrer ausgeprägten Sorptionseigenschaften für Kationen und/oder als Permeationsbarriere, als Folge der Quell-/Schrumpfeigenschaften eingesetzt werden. Problematisch ist hierbei jedoch, dass das Sorptionsverhalten aufgrund der Abhängigkeit von zahlreichen chemischen Milieufaktoren nur eingeschränkt modellierbar ist.

Tabelle 3-3 stellt die chemische Zusammensetzung ausgewählter Bentonite und eines durchschnittlichen Tonschiefers dar. Auffallend sind die Unterschiede im FeO- und K₂O-Anteil, die auf deutlich geringe Gehalte von Chlorit und Illit bzw. Sericit im Bentonit zurückzuführen sind.

Tabelle 3-4 steht den Spurenelementgehalten in Bentoniten mit Durchschnittswerten für marine Tone und Tonschiefern gegenüber.

Die Zusammensetzung der Bentonit-Porenwässer wird im Wesentlichen durch die reaktionsfreudige Begleitminerale und durch Kationenaustausch bestimmt. Begleitminerale können das Porenwasser signifikant beeinflussen, da das Wasser-Feststoffverhältnis niedrig ist /3-33/.

3.4.2.2 Modifizierte Tone

Bei Tongesteinen ist im Hinblick auf die Rückhaltung von Radionukliden neben der Gesteinsdurchlässigkeit die Sorption gelöster Schadstoffe zu berücksichtigen. Bei Tonmineralen und demnach ebenso bei Bentoniten ist jedoch die Anionenadsorption eingeschränkt. Dies ist besonders in Bezug auf langlebige Anionen in wässriger Lösung wie ¹²⁹I und ⁹⁹Tc von Bedeutung. Forschungsarbeiten belegen, dass die Anionenadsorption von Smektit oder Vermiculit ansteigt, wenn die anorganischen gegen organische Zwischenschicht-Kationen ausgetauscht werden (z.B. /3-34/, /3-35/, /3-36/, /3-37/, /3-38/, /3-39/, /3-40/, vgl. /3-41/), wodurch jedoch die Kationenaustauschkapazität sinkt.

Für das Anwendungsgebiet der Grundwassersanierung werden als Sorptionsmedium Bentonit-Zeolith-Mischungen untersucht, wobei die Zeolithe aus Steinkohle-Flugasche durch einen hydrothermalen Prozess gewonnen werden /3-42/. Auch ein Einsatz dieser Materialien, wäre im Rahmen der Endlagerung radioaktiver Abfälle denkbar.

Da der Einsatz dieser Materialien jedoch derzeit noch fragwürdig ist, wird ihr Einfluss bzw. mögliche Wechselwirkungen mit weiteren Stoffkomponenten des Endlagers im Folgenden nicht weiter betrachtet.

Minerale in %	MX-80	MX-80	MX-80	MX-80	MX-80	MX-80	MX-80	FoCa	Kinnekulle	Kunipa F	Almeria (FEBEX)	Calcigel	Calcigel
Buffermaterial betrachtet in	Schweiz/ Schweden	Schweiz/ Schweden	Schweiz/ Schweden	Schweiz/ Schweden	Schweiz/ Schweden	Schweiz/ Schweden	Schweiz/ Schweden	Belgien/ Frankreich	Japan	Japan	Spanien	-	-
Quellfähige Tonminerale								80	35 - 40		93 +/- 2		
Montmorillonit	75,0	73,5	65 - 75	80 - 84						98 - 99		66,0	71,3
Kaolinit	< 1,0							4				2	
Quarz	15,2	15	10 - 14	6 - 7				6	30 - 40	< 1	2 +/- 1	8,3	8
Karbonat	1,4	1,4										3,8	3,8
Chlorit + Glimmer			2 - 4										
Chlorit													< 1
Glimmer (Muskovit)	< 1,0	< 1										12 - 15	12 - 15
Glimmer (Phlogopit)						2 - 4							
Karbonate + Chlorit					3 - 5								
Calcit						0,5 - 2		1,4		< 1			
Goethit								6					
Feldspäte (Plagioklas)	5 - 8	5 - 8	5 - 9	3							3 +/- 1	2 - 4	2 - 4
Cristobalit											2 +/- 1		
Hämatit								0,25					
Gips								0,4					
Pyrit	0,3	0,3										n.n.	0
Org. Kohlenstoff	0,4	0,4										0,03	0,03
Akzessorien	2,0	2										2 - 3	2 - 3
Schwerminerale			1 - 3										
	/3-24/	/3-25/	/3-26/	/3-27/	/3-28/	/3-29/	/3-30/	/3-31/				/3-24/	/3-25/

Mineralogie verschiedener Bentonite (n.n. = nicht nachweisbar)

Calcigel wurde früher als Montigel bezeichnet

Tabelle 3-2: Mineralogie verschiedener Bentonite

Verbindungen	MX-80	MX-80	Montigel	Tonschiefer Durchschnitt
SiO ₂	60,3	66,9	58,4	58,9
TiO ₂	Sp	0,2	Sp	0,77 – 0,78
Al ₂ O ₃	19,6	20,8	18,5	16,7
Fe ₂ O ₃	3,8	4,7	5,5	2,8
FeO	0,13	k. A.	0,17	3,7
MgO	2,4	3,1	3,12	2,6
MnO	Sp	k. A.	0,02	0,1
CaO	1,83	1,9	1,87	2,2
Na ₂ O	0,03	2,8	0,07	1,6
K ₂ O	0,10	0,6	0,73	3,6
P ₂ O ₅	k. A.	0,1	k. A.	0,16

k. A.: keine Angabe

Tabelle 3-3: Chemische Zusammensetzung von Bentonit MX-80 und Montigel /3-25/ in Massen-%

	Niederbayrische B.		Amerikanische und Japanische B.		Marine Tone	Tonschiefer	
	Bentonit	< 0,6 µm	Bentonit	< 0,6 µm	Gesamtmaterial		
Cr	30	12	5	3	82	90	423
Mn	224	200	103	34	k. A.	850	575
Co	21	37	14	20	11	19	8
Ni	36	33	29	24	29	68	29
Cu	11	9	3	2	18	45	45
Zn	111	118	144	165	k. A.	95	130
Pb	37	36	48	21	22	12	80
Li	44	36	37	27	81	66	46
Rb	59	31	31	20	150	140	243
Sr	51	20	164	26	184	300	290
Ba	141	29	246	16	375	1.600	250
P	180	19	190	65	k. A.	700	733

k. A.: keine Angabe

Tabelle 3-4: Spurenelementgehalte in Bentoniten verglichen mit Durchschnittswerten für marine Tone und Tonschiefer nach /3-32/ in ppm [µg/g]

3.4.2.3 Ausbruchmaterial

Zur Verfüllung untertägiger Hohlräume ist auch der Einsatz vom Abraum oder Ausbruchmaterial denkbar, dass bei der Bergwerksauffahrung gewonnen wurde. Dieses kann unter Tage gelagert werden, größere Mengen müssen jedoch zur Lagerung nach über Tage verbracht und dort gelagert (aufgehaldet) werden. Möglich ist ferner der Einsatz artverwandter Gesteine, wie Tone und Mergel, die an anderen Lokaltäten gewonnen werden. Im Rahmen der Verfüllung von Schächten kommt auch Basalt- und/oder Diabasschotter zur Erstellung einer setzungsstabilen Füllsäule als Baustoff in Betracht.

3.4.2.4 Baustoffe auf Basis CaSO_4 , Baukalke

Baustoffe auf Basis von CaSO_4 sowie Baukalke zählen wie die hydraulisch abbindenden Baustoffe (Baustoffe auf Zementbasis) zu den anorganischen Bindemitteln. Baukalke können in die Gruppen Luft- und Wasserkalk sowie hydraulische Kalke gegliedert werden. Im chemisch/mineralogischen Sinn besteht eine Verwandtschaft zu den hydraulisch abbindenden Baustoffen.

3.4.2.5 Organische Baustoffe

Organische Baustoffe umfassen z. B. Asphalte, Bitumina und Teere. Möglich ist ihr Einsatz vor allem bei Abdichtungsmaßnahmen. Des Weiteren werden organische Baustoffe zur Fixierung radionuklidhaltiger Abfälle eingesetzt.

3.5 Geochemisch/mineralogische Prozesse in der Betriebsphase

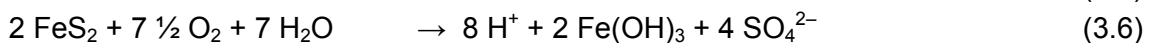
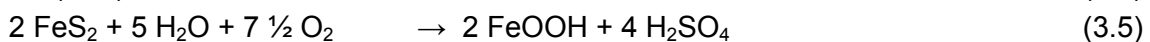
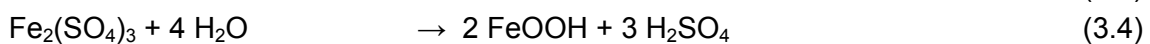
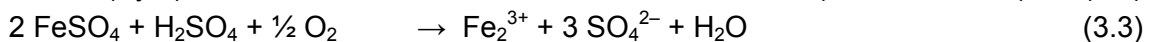
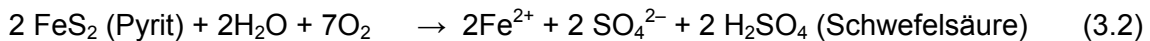
Reaktionen, die in der Betriebsphase auftreten können, beruhen auf den unterschiedlichen chemischen Milieus der folgenden „Endlagerkomponenten“:

- Wirtsgestein
- Baustoffe
- Bentonit (Einsatz z. B. als Sorptions- und Permeationsbarriere)

Die Reaktionen erfordern grundsätzlich einen Stoffaustausch (Lösung, Gas) und damit Stoffaustauschprozesse im signifikanten Umfang. Reaktionen der eingelagerten Abfallgebilde werden während der Betriebsphase ausgeschlossen und daher im folgenden nicht diskutiert.

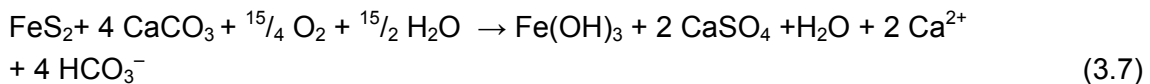
3.5.1 Reaktionen des Wirtsgesteins

Reaktionen des Tons können auf den Kontakt mit Wässern bzw. Lösungen in Verbund mit Sauerstoff zurückzuführen sein. Hierbei ist von Relevanz, dass Luft und Luftfeuchtigkeit während der Betriebsphase durch die Bewetterung in das Bergwerk gelangt. Des Weiteren wird Luft und Wasser (Feuchtigkeit) z. B. mit Bau- und Verfüllmaterialien eingetragen. Mögliche Reaktionen sind die Oxidation von Sulfiden, z. B. in dilatanten Gebirgsbereichen oder in den Verfüllmaterialien, sofern diese Sulfide enthalten, wie die folgenden Reaktionen für Fe-Verbindungen belegen /3-43/:



Folgereaktionen der sauren Lösungen mit dem Gestein können zur Mobilisierung von Kationen und damit beispielsweise zur Bildung von Na_2SO_4 -Wässern führen. In der Natur findet häufiger eine Bildung von Eisenvitriolen statt.

In kalkigen Tonsteinen verläuft die Oxidation von Pyrit etwa bei neutralen pH-Bedingungen ohne Bildung von Schwefelsäure, wobei Pyrit und Calcit gelöst werden sowie Gips und Fe-Hydroxid ausfallen:



Sauerstoffverbrauchende Reaktionen sind im Endlagerbereich so lange zu erwarten, bis der in der Betriebsphase eingetragene Sauerstoff vollständig verbraucht ist. Neben den negativen Folgen soll die Bildung von Fe-Hydroxiden die Sorptionskapazität des Tons geringfügig erhöhen /3-45/. In der Nachbetriebsphase sind aufgrund des zu erwartenden reduzierenden Milieus Folgereaktionen der sauren Lösungen nicht vollständig auszuschließen. Hierbei sind vor allem Reaktionen mit Barrierematerialien (z. B. Abfallgebinde, Bentonit) von Relevanz.

Ein signifikanter Einfluss der Porenlösungen des Bentonits auf das Wirtsgestein kann ausgeschlossen werden. Ferner zu betrachten sind jedoch Reaktionen mit Lösungen, die bei der Verwendung hydraulisch abbindender Baustoffe und/oder Baukalke entstehen können, z. B. in Folge eines Baustoffblutens, eines Abseigerns oder Drainierens von Lösung aus dem frischen Baustoff und/oder durch einen Stofftransport von Porenlösung aus dem Baustoff. Das basische Lösungen hydraulisch abbindender Baustoffe und Baukalke (vgl. /3-46/, /3-47/, /3-48/, /3-49/, /3-50/) mit Tonen reagieren, ist am chemisch/mineralogischen Stoffbestand von Tonmaterialien ersichtlich. So fallen die

darstellenden Punkte von Tongesteinen, -schiefern und Bentonit in das Feld der Puzzolane (vgl. /3-7/) des Rankinschen Diagramms (vgl. Abbildung 3-2, Tabelle 3-1).

	Tonschiefer Plattform	Tonschiefer Durchschnitt	Tone + Tonschiefer	Tonstein*	MX80		Montigel
SiO ₂	61,1	65,8	67,5	67,7	68,5	68,6	66,7
CaO+MgO	12,6	7,5	5,5	6,5	4,8	5,1	5,7
Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	26,3	26,7	27,0	25,8	26,7	26,3	27,6

* Angaben nach /3-44/ ohne Wasseranteil des Sediments normiert auf 100 Massen-%

Tabelle 3-5: Verhältnis von SiO₂ zu CaO+MgO sowie Al₂O₃+Fe₂O₃ (Summe 100 %, vgl. Tabelle 2-1) von tonigen Sedimenten sowie zwei Bentonitvarietäten (MX80, /3-51/)

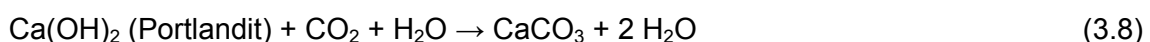
Puzzolane werden aufgrund ihrer Reaktivität als Betonzusatzstoff Typ II eingesetzt. Natürliche Puzzolane sind vulkanischer Tuff (Trass) und Zeolithe. Künstliche Puzzolane sind z. B. Steinkohlenflugasche nach /3-13/, Metakaolin und Mikrosilica (Silikastaub). Bei Kontakt mit den basischen Porenlösungen sind daher in Analogie zu den Puzzolanen Hydratationsreaktionen möglich. Aufgrund der deutlich höheren Wasseranteile der Tone im Vergleich zu Puzzolanen ist die Menge der Reaktionsprodukte jedoch deutlich geringer und die Reaktionen im Hinblick auf die Langzeitsicherheit des Endlagers vernachlässigbar.

3.5.2 Reaktionen hydraulisch abbindender Baustoffe

Mögliche chemische Reaktionen hydraulisch abbindender Baustoffe sind die Carbonatisierung und die Korrosion bei Kontakt mit elektrolythaltigen Lösungen, wie Porenwässern. Diese Vorgänge werden auch unter dem Begriff der „Alterung“ zusammengefasst /3-52/.

3.5.2.1 Carbonatisierung

Als Carbonatisierung wird die Reaktion der Hydratationsprodukte hydraulisch abbindender Baustoffe mit CO₂ verstanden, die vereinfacht durch Gl. (3.8) beschrieben wird:



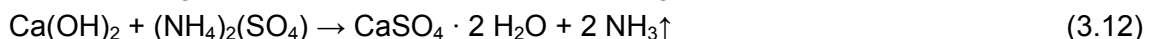
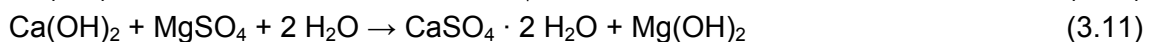
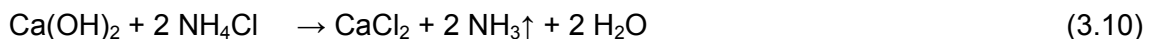
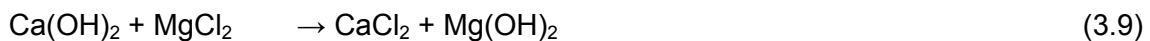
Aus der Reaktion resultiert eine Senkung des pH-Wertes im Baustoff. Als Folgereaktion ist daher eine Korrosion der Baustoffbewehrung möglich. Der Carbonatisierungsfortschritt verlangsamt sich stetig. Bei Außenbauwerken mit einem Wasser/Zement-

Wert $\leq 0,60$ und zeitweiliger Befeuchtung bleibt die Carbonatisierungstiefe in 10 Jahren unter 1 cm /3-7/.

Von Bedeutung ist die Carbonatisierung bei chemischen Barrieren, d. h. wenn das chemische Milieu hydraulisch abbindender Baustoffe zur Rückhaltung gelöster Radionuklide genutzt werden soll. In diesem Fall sind Maßnahmen im erforderlichen Umfang zur Einschränkung der Carbonatisierung zu ergreifen.

3.5.2.2 Korrosion

Zementhaltige Baustoffe können auf vielfältige Weise geschädigt werden. In der Betriebsphase kommt z.B. der Angriff durch Salze, wie Mg^{2+} -, NH_4^+ - und SO_4 -Verbindungen in Betracht. Treten gelöste Mg- und NH_4 -Salze auf, sind die Beispielreaktionen nach Gl. (3.9) und (3.10) von Relevanz. Die Wechselwirkung mit Sulfat verdeutlichen die Gl. (3.11) und (3.12):



Auf der Basis von /3-54/ kann geklärt werden, ob derartige Reaktionen während der Betriebsphase von Bedeutung sind.

Mit zunehmendem Diagenesegrad toniger Sedimente sinkt der Mg-Gehalt der Porenlösungen, so dass der Einfluss des Magnesiums abnimmt. Tabelle 3-6 zeigt, dass bei Opalinuston primär ein Sulfatangriff vorliegt, eine Korrosion durch gelöstes Magnesium jedoch nicht in jedem Fall ausgeschlossen werden kann. Der Umfang der Reaktionen dürfte jedoch bei Verwendung geeigneter Rezepturen und insbesondere bei Verwendung sulfatbeständiger Baustoffmischungen gering sein. Aussagen zum Langzeitverhalten von Beton sind jedoch auf der Basis der DIN 4030 nicht möglich.

Im Hinblick auf die Langzeitsicherheit eines Endlagers kann bei Verwendung von Baustoffen mit organischen Zusatzmitteln, deren Zersetzung zu Gasen von Bedeutung sein. Während der Betriebsphase ist eine Gasbildung auszuschließen, da das basische Zementmilieu sowie weitere Inhaltsstoffe der Zusatzmittel eine Zersetzung, insbesondere der mikrobiellen Form, verhindern. Unter Berücksichtigung der Langzeitstabilität (Nachbetriebsphase) ist jedoch die Zulässigkeit organischer Zusatzmittel zu prüfen.

	Angriffsgrade nach DIN 4030			Opalinuston		
	Schwach	Stark	Sehr stark	Porenlösung	Grundwasser	
pH	6,5 – 5,5	5,5 – 4,5	< 4,5	6,9 – 7,2 – 8,2	k. A.*	k. A.*
NH ₄ ⁺	15 – 30	30 – 60	> 60	k. A.		k. A.*
Mg ²⁺	300 – 1.000	1000 – 3000	> 3000	182	538*	398*
SO ₄ ²⁻	200 – 600	600 – 3000	> 3000	2310	2120*	1282*

k. A.: keine Angabe

Tabelle 3-6: Grenzwerte zum pH-Wert sowie zum Ammonium, Magnesium- und Sulfat-Gehalt in mg/l zur Beurteilung des Angriffsgrades von Wässern vorwiegend natürlicher Zusammensetzung sowie Analysenresultate der Porenlösung des Opalinustons; Index *: Nach /3-53/

3.5.3 Reaktionen des Bentonits

Chemisch/mineralogische Veränderungen des Bentonits könnten zurückzuführen sein auf

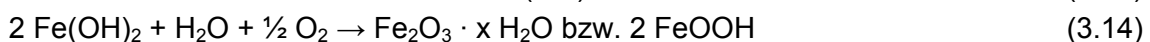
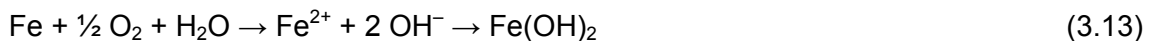
- Veränderungen des Porenlösungschemismus (Kontakt mit dem Wirtsgestein, Einfluss von Wasser sowie alkalischen Lösungen der hydraulischen Baustoffe),
- Temperaturerhöhungen in Folge der radioaktiven Zerfallswärme.

Zu erwarten wäre z.B. ein Anstieg des Diagenesegrades verbunden mit einer Illitbildung aus Smektit (Illitisierung). Dieser Prozess verläuft umso schneller, je höher der K-Anteil in der Porenlösung und die Temperatur ist. In der Betriebsphase werden jedoch keine umfangreichen Reaktionen des Bentonits erwartet. Aus diesem Grund wird auf diesen Prozess und dessen Auswirkung auf die Langzeitsicherheit des Endlagers in Kapitel 4 (Nachbetriebsphase) eingegangen.

Das Konzept der NAGRA sieht vor, bei den Lagerstollen für hochaktive Abfälle, aufgrund der möglichen Interaktion von Hoch-pH-Wässern mit dem zur Verfüllung verwendeten Bentonit keinen Zement zur Stützung und Auskleidung der Lagerstollen einzusetzen. Als Stützmassnahmen sind lediglich Netze und Anker vorgesehen /3-45/.

3.5.4 Metallkorrosion

Metalle kommen in einem Bergwerk als Bestandteil von Bauteilen, Einbauten und Maschinen sowie als Bewehrung hydraulisch abbindender Baukörper (vgl. /3-55/) vor. Unter Korrosion metallischer Werkstoffe werden chemische oder elektrochemische Reaktionen mit Bestandteilen der Umgebung verstanden /3-56/. Das Auftreten von Korrosion setzt das Vorhandensein einer wässrigen Lösung oder von Luft mit höherer Luftfeuchtigkeit voraus (vgl. /3-7/). Werden Metalle als Bewehrung verwendet, so kann während der Betriebsphase eine umfangreichere Metallkorrosion ausgeschlossen werden, da die Metalle durch den hohen pH-Wert des Baustoffes („Betonmilieu“) korrosionsgeschützt sind. Bei den anderen Fällen kann während der Betriebsphase eine Präsenz von Sauerstoff erwartet werden, so dass für Eisen Gl. (3.13) und Gl. (3.14) vereinfachend als Reaktionsmechanismus angenommen werden kann (Korrosion nach dem Sauerstofftyp, aerobes Milieu):



In der Nachbetriebsphase sind Folgereaktionen der Hydroxide nicht vollständig auszuschließen (z. B. /3-57/). Ihr Ausmaß und damit Einfluss auf die Langzeitsicherheit des Endlagers dürfte jedoch im Vergleich zu den weiteren chemischen Prozessen, die zu erwarten sind, vernachlässigbar sein.

3.5.5 Reaktionen weiterer Baumaterialien bzw. Verfüllstoffe

Bei natürlichen Baumaterialien, z.B. ton-, mergel- oder kalkhaltigen Produkten sind in Analogie zum Wirtsgestein mit zunehmendem Sauerstoffkontakt und Feuchteanteil Reaktionen z.B. von Sulfiden zu erwarten. Wurden die Materialien über Tage gelagert, so ist eine Entstehung saurer Lösungen nicht auszuschließen. Für derartige Materialien sind daher Kriterien für relevante Inhaltsstoffe zu spezifizieren. Der Stoffbestand der Materialien ist vor der Einbringung auf die Einhaltung der Spezifikationen zu prüfen.

Bei Baustoffen mit CaSO_4 ist die Temperaturabhängigkeit der Anhydrit-Gips-Umwandlung zu beachten. Der Einfluss erhöhter Temperaturen auf die geochemisch/mineralogischen Prozesse im Endlagerbereich wird in Kapitel 4 beschrieben. Die Phasenumwandlung ist des Weiteren abhängig von der Salinität der Lösung, die im Kontakt mit dem Baustoff steht. Aufgrund des relativ geringen Salzgehaltes der Lösungen im Ton ist dieser Einfluss gering.

Nach /3-7/ sind organische Baustoffe gekennzeichnet durch

- eine relativ gute Beständigkeit gegenüber anorganischen Säuren, Basen und Salzen und
- die Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff, höheren Temperaturen und UV-Strahlung.

Die beschriebenen Prozesse zur Zersetzung von Organika sind für die Nachbetriebsphase von Relevanz und werden daher in Kapitel 4 beschrieben.

4 Betrachtung der Nachbetriebsphase eines Endlagerbergwerks im Ton

Die Nachbetriebsphase ist im Rahmen dieses Berichts die Zeitphase nach dem vollständigen Verschluss des Endlagers, während

- in Folge Konvergenz der Druck im Endlagerbereich auf den ursprünglichen Teufendruck des Gebirges ansteigt,
- aufgrund des Eintrages von Mikroorganismen während der Betriebsphase eine mikrobielle Aktivität vorausgesetzt werden kann,
- die radioaktiven Zerfallsprozesse in den Abfallgebinden wirksam sind,
- die Temperatur im Endlagerbereich in Folge der Wärmeleitfähigkeit des Gebirges und der eingesetzten Materialien, der radioaktiven Zerfallswärme und ggf. exothermer Reaktionen von Massenbaustoffen ansteigt,
- Stofftransporte (z.B. Lösungstransport und/oder Diffusion) auftreten und
- der in das Endlager eingebrachte Luftsauerstoff vollständig verbraucht ist.

Die Teufe der Einlagerungssohle eines Endlagers soll im Ton etwa in einer Teufe von 500 m liegen und die minimale und maximale Teufe des Bergwerks soll ca. 300 bzw. 1.500 m entsprechen /4-1/. Der resultierende Druck ergibt sich zu ca. 6,2 MPa (300 m) bzw. 10,3 MPa (500 m) und 30,9 MPa (1.500 m).

In den Teufenbereichen von ca. 300 m, 500 m und 1.500 m kann für das Süddeutsche Molassebecken eine ursprüngliche Gebirgstemperatur zwischen 19 bis 22, 26 bis 34 °C und 61 bis 83 °C (siehe Abbildung 2-21) angenommen werden. Am Kontakt zwischen Barrierematerial (Bentonit) und Wirtsgestein sind bei wärmeerzeugenden radioaktiven Abfällen Temperaturen bis 95 °C zu erwarten /4-2/.

Die hierdurch möglichen chemisch/mineralogischen Reaktionen werden im Folgenden bezogen auf die Einzelkomponenten des Endlagers erläutert.

4.1 Mikrobielle Aktivität

Die Mikroorganismen im Endlager stammen im Wesentlichen aus folgenden Quellen:

- dem Bentonit oder weiteren Baumaterialien,
- den Eintrag über die Bewetterung, Wässer und durch das Betriebspersonal und
- der Restpopulation in den Gesteinsformationen.

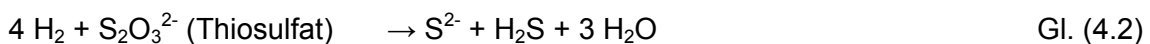
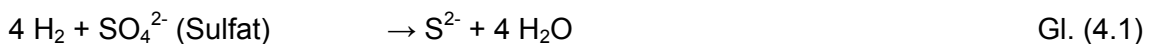
Prozesse, die als Folge der Präsenz von Mikroorganismen zu betrachten sind, umfassen insbesondere den Abbau bzw. die Zersetzung organischer Substanz sowie die Reduktion von Nitrat, Sulfat, Eisen und im geringen Umfang auch von Mangan.

Organische Substanz, die mikrobiell zersetzt werden könnte, ist im Endlagerbereich in Verfüllmaterialien (z. B. Bentonit) und in der Wirtsgesteinsformation zu erwarten. Wärmeentwickelnde Abfälle, wie HAW-Kokillen, Pollux-Behälter oder Brennstabkokillen enthalten keine nennenswerten organischen Bestandteile.

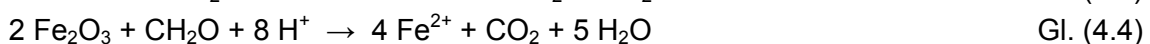
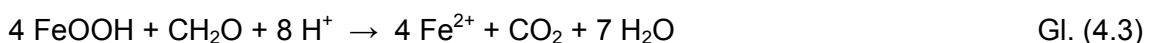
Wesentlich ist, dass die Zersetzung der organischen Substanz von vielen Faktoren, wie dem chemischen Milieu, dem Wasserangebot, der Temperatur, dem Nährstoffangebot und der Salinität abhängig und daher nur mit Unsicherheiten prognostizierbar ist. Im Falle des Wirtsgesteins sowie weiterer Stoffe, die organisches Material enthalten (z. B. Bentonit) ist auch die thermische und mikrobielle Vorgeschichte dieser Materialien zu berücksichtigen. So steht mit zunehmendem Diageneseegrad ein abnehmender Anteil des im Sediment vorhandenen organischen Materials für mikrobielle Reaktionen zur Verfügung /4-3/. Die mikrobielle Umsetzung von Graphit und Kohle ist unwahrscheinlich, da diese kinetisch stark gehemmt ist. Des Weiteren nimmt mit der erfolgten Temperaturbelastung und dem Umfang der bereits erfolgten mikrobiellen Umsetzung, die im Sediment vorhandene Menge organischen Materials ab.

Produkte der Zersetzung organischer Substanz sind vor allem Gase, wie CO₂, CH₄ sowie H₂, H₂S und N₂, die im Hinblick auf die Langzeitsicherheit des Endlagers von Relevanz sind. Eine direkte Ermittlung der Gasbildung auf analytischem Wege scheidet jedoch aus, da die Zusammensetzung mikrobieller Populationen und die lokalen Milieus nicht charakterisiert werden können.

Auch mikrobielle Nitrat- und Sulfatreduktion sind im anaeroben Endlagermilieu zu erwarten. In diesen Fällen kann Stickstoff, ggf. auch das Ammonium-Ion NH₄⁺ entstehen bzw. das Schwefelwasserstoff H₂S und das Sulfidion S²⁻ (Sulfidbildung). Wie Untersuchungen von Tonen der Boom Formation (Belgien) zeigten, können die Reaktionen auch unter Beteiligung von Wasserstoff ablaufen (Gl. 4.1 und Gl. 4.2 /4-4/):



Die Reaktionen binden gasförmigen Wasserstoff in Wasser, so dass die Gesamtgasmenge abnimmt. Als Produkt der Eisen- und Manganreduktion ist dagegen insbesondere ein Auflösen von Oxiden und Hydroxiden zu erwarten und eine Zunahme der Konzentration des reduzierten Fe und Mn in der Porenlösung, wodurch das chemische Milieu (pH-/Eh-Wert) beeinflusst wird. Den mikrobiellen Abbau von Fe-Hydroxid (FeOOH) und Hämatit (Fe₂O₃) unter Beteiligung organischen Materials (CH₂O) verdeutlichen die Gl. (4.3) und (4.4) /4-5/:



Die maximale mikrobielle Gasausbeute kann unter der Annahme einer vollständigen Umsetzung berechnet werden /4-6/; /4-7/, wobei zu berücksichtigen ist, dass die mikrobielle Zersetzung nicht zwingend die organischen Bestandteile vollständig verbraucht, wie die Restgehalte organischen Materials in Tonsedimenten belegen. Weitere Unsicherheiten bestehen über die Umsetzungsraten, Anteile einzelner Gaskomponenten und Folgereaktionen, wie

- eine Fixierung von CO₂ in Carbonaten und ggf. durch Carbonatisierung hydraulisch abbindender Baustoffe,
- die mikrobielle Umsetzung von Wasserstoff mit Sulfat und Thiosulfat entsprechend Gl. (4.1) und (4.2) sowie
- eine mikrobielle Umsetzung von Wasserstoff und Hydrogencarbonat zu Methan gemäß Gl. (4.5) /4-4/.



Die Folgereaktionen führen im Vergleich zur vollständigen, stöchiometrischen Umsetzung zu einer geringeren effektiven Gesamtgasbildung /4-6/.

4.2 Einfluss der radioaktiven Zerfallsprozesse

Als Folge der radioaktiven Zerfallsprozesse in den hochaktiven Abfällen ist der Einfluss der resultierenden Temperaturerhöhung und der Zerfallsstrahlung zu betrachten. An der Grenzfläche Abfallgebinde und Verfüllmaterial (z. B. Bentonit) mit dem Wirtsgestein (Ton und Tongestein) wird eine Maximaltemperatur von bis zu 95 °C erwartet.

4.2.1 Temperatureinfluss

Die Reaktionsrate oder -kinetik sämtlicher chemischer Reaktionen ist temperaturabhängig, wobei in den meisten Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur ansteigt. Als Faustregel kann die sogenannte van't Hoff-RGT-Regel angenommen werden, wonach bei einer Temperaturerhöhung von 10 Grad ein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit um etwa das Zwei- bis Dreifache zu erwarten ist. Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass ein Temperaturanstieg zu einer Senkung des pH-Wertes wässriger Lösungen führt. Dieses Kapitel konzentriert sich auf Reaktionen im Endlagerbereich, die durch den Temperatureinfluss wärmeentwickelnder Abfälle ausgelöst werden. Nach derzeitigem Kenntnisstand sind dies

- die thermische Gasentwicklung sowie

- thermisch induzierte chemisch/mineralogische Reaktionen tonhaltiger Materialien.

4.2.1.1 Thermische Gasentwicklung

Im Hinblick auf die thermische Gasentwicklung ist insbesondere die Zersetzung oder Umwandlung organischer Substanz zu betrachten. Hochaktive, wärmeentwickelnde Abfälle enthalten keine organischen Bestandteile, die thermisch zersetzt werden könnten. In diesem Zusammenhang sind in Analogie zur mikrobiellen Zersetzung organischer Substanz ausschließlich die schwach- und mittelfradioaktiven Abfälle zu betrachten. Auch in Bentoniten sind geringe Anteile an organischer Substanz zu erwarten, die aufgrund der geringen thermischen Vorbelastung dieser Materialien thermisch zersetzt werden können.

Besondere Aufmerksamkeit ist ferner der thermischen Gasbildung des Wirtsgesteins zu widmen. Messungen zur Gasfreisetzung an Opalinuston durch thermische Einwirkung erfolgten in Bohrlöchern auf die Komponenten Helium, Methan, niedermolekulare Kohlenwasserstoffe und Kohlendioxid /4-8/. Bei Gebirgstemperatur (14 °C) wurden CO₂, Kohlenwasserstoffe und Helium freigesetzt. Das Auftreten von Helium wird auf den Urangehalt im Ton zurückgeführt (ca. 2,6 ppm). Laborexperimente bei 100 °C zeigten nach 10 Tagen eine Gleichgewichtskonzentration von rd. 20 % für CO₂ und geringe Mengen an Methan und weitere Kohlenwasserstoffe. Helium war nicht nachweisbar.

Ebenso sind die hier nicht gemessenen Edelgase Radon und Argon zu erwarten. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Versuchstemperatur von 100 °C unter der Schließungstemperatur K-haltiger Minerale liegt. Die radioaktive Gasbildung ist nicht thermisch beeinflusst. Jedoch kann der Austrieb aus dem Tongestein temperaturabhängig erfolgen.

Die „thermische oder mikrobiologische“ Vorgeschichte der organischen Substanz beeinflusste die Rate und Menge einer möglichen Gasbildung. Wurden beispielsweise die Tone bereits im Verlauf ihrer geologischen Geschichte Temperaturen oberhalb 100 °C ausgesetzt, so sollte die Gasbildung bei einem erneuten Temperaturanstieg von weniger als 100 °C vernachlässigbar sein.

4.2.1.2 Thermisch induzierte chemisch/mineralogische Reaktionen des Mineralbestandes

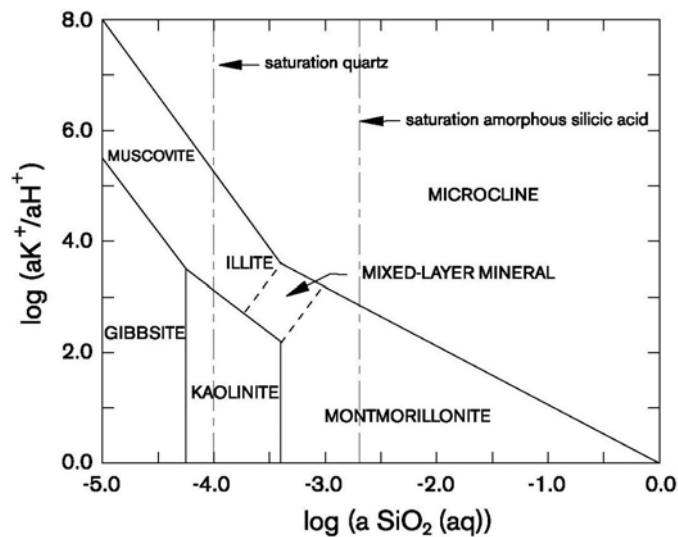
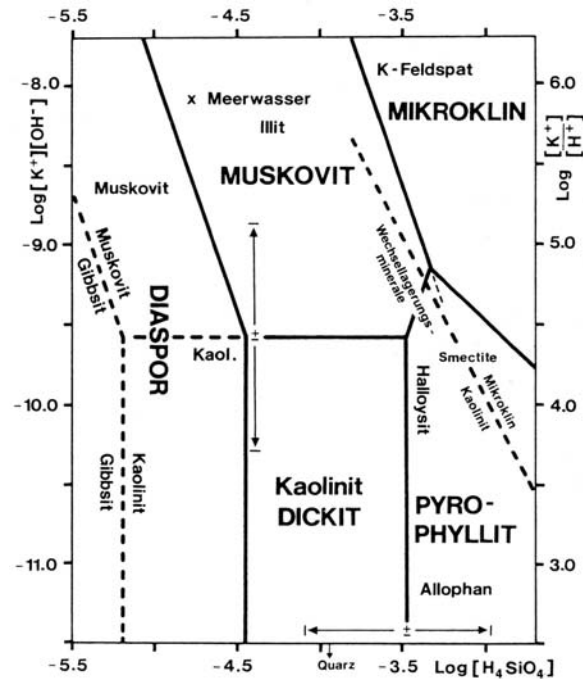
Tonsedimente sind komplexe Mineralgemenge in denen vielfältige chemisch/ mineralogische Wechselwirkungen stattfinden. Hierbei ist von Relevanz, dass die Sedimente meist als Mineralassoziationen, jedoch nicht als Paragenesen anzusprechen sind und zur Beurteilung der Reaktionen hin zum chemischen Gleichgewichtszustand der temperaturabhängigen Reaktionskinetik eine besondere Rolle zukommt. Zwei Reaktionen, die quantitativ von besonderer Bedeutung sein können, sind

- die Umwandlung von Smektit in Illit und
- die Auflösung bzw. Umwandlung von Kaolinit.

Befunde aus der Natur und Laborexperimente zeigen, dass sich Smektit mit zunehmendem Diagenesegrad eines Tonsedimentes, d.h. ansteigendem Druck und Temperatur in Illit-Smektit-Wechselagerungsminerale und schließlich in Illit bzw. Sericit umwandelt /4-9/, /4-10/. Maßgeblich für die Umwandlung ist vor allem der Temperaturanstieg wie Untersuchungen von Tonen zeigen, in denen magmatische Gesteine (Kontaktmetamorphose) intrudierten /4-11/, /4-12/, /4-13/. Der Reaktion liegt die Gl. (4.6) zu Grunde:



Nach Gl. (4.6) ist die Illitbildung mit einer Fixierung von Kalium und Aluminium in der Tonmineralstruktur verbunden, während Silicium, Calcium und/oder Natrium freigesetzt werden /4-14/. Abbildung 4-1 zeigt die Phasenbeziehungen des Systems $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Das Kalium stammt aus der Porenlösung, wobei ein Beitrag aus der Zersetzung von Kalifeldspat stammt /4-15/. Calcium und Natrium gehen dabei in die Porenlösung und Silicium fällt als SiO_2 aus. Nach dem Massenwirkungsgesetz steigt demnach die Neigung zur Illitbildung mit einer Zunahme der Kaliumkonzentration in der Porenlösung. Des Weiteren setzt der Prozess Zwischenschichtwasser des Smektit frei. Hierbei können sich unterschiedliche Porenwasserdrücke aufbauen /4-16/. Abbildung 4-2 dient zur Verdeutlichung der strukturellen Veränderungen am Beispiel des Montmorillonits.



In der oberen Abbildung ist Al_2O_3 immobil.

- In Großbuchstaben: Stabile Minerale.
- Mittelhoch Schrift: Metastabile Minerale in metastabilem Zustand.
- Kleine Schrift: Instabile Minerale.
- Durchgezogene Linien: Stabile Phasengrenzen.
- Gestrichelt: Metastabile Phasengrenzen.
- Unsichere Grenzlinien sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Abbildung 4-1: Phasenbeziehungen des Systems $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C nach /4-40/ (oben) und /4-41/, /4-42/ (unten)

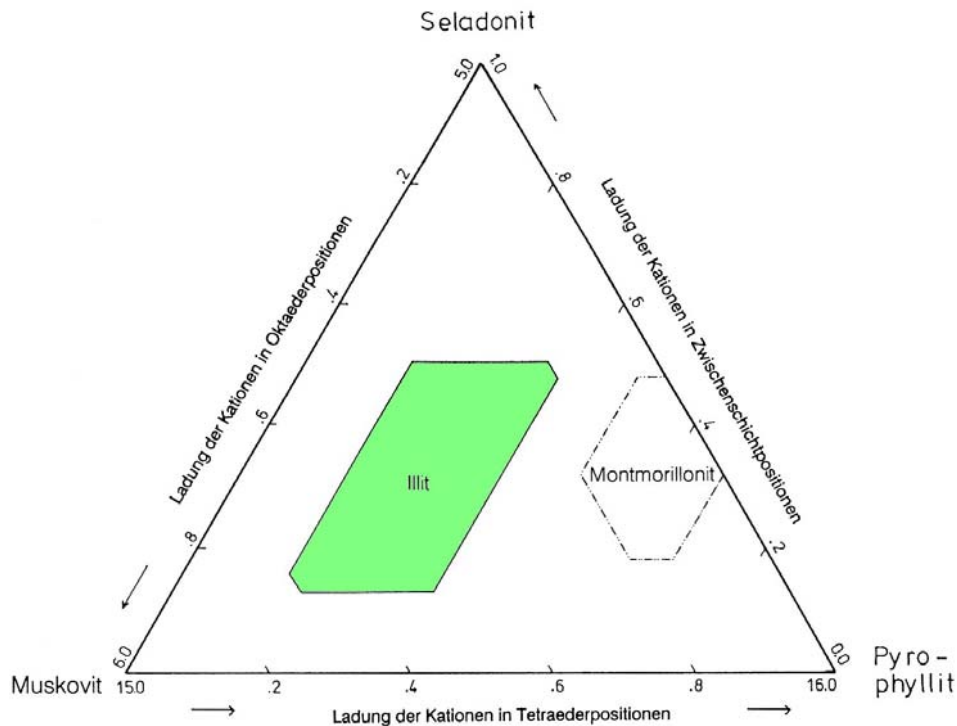


Abbildung 4-2: Ladungsverteilung auf Tetraeder-, Oktaeder- und Zwischenschichtpositionen der dioctaedrischen 2:1-Schichtsilikate Illit und Montmorillonit /4-5/, /4-17/, /4-18/. Nach /4-19/, /4-20/, und /4-21/ sind Smektit metastabile Mischkristalle der Endglieder Muskovit, Pyrophyllit und Seladonit⁵

Naturbefunde zeigen, dass in einem Temperaturbereich von 50 – 100 °C eine Reaktion von 80 % Smektit (S) und 20 % Illit (I) in 20 % Smektit und 80 % Illit abläuft. Hohe Mg-Gehalte können den Prozess der Illitisierung stören /4-22/, ebenso Reaktionen mit organischer Substanz /4-23/. In diesem Zusammenhang ist auch die Korrelation des Montmorillonitgehalts von Sedimenten mit dem Vorkommen flüssiger Kohlenwasserstoffe von Interesse (vgl. Abbildung 4-3). Resultate zur Reaktionskinetik von Bentoniten werden in /4-24/ präsentiert.

⁵ Seladonit (Mittel) $K_{0,9}(Fe^{3+},Al)_{1,1}(Mg,Fe^{2+})_{0,9}[Si_{4,0}O_{10}(OH)_2]$

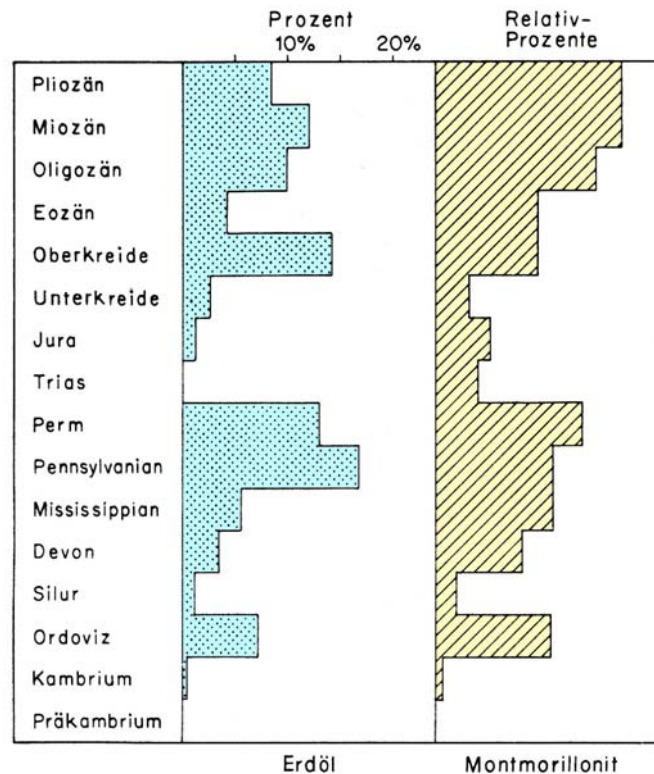


Abbildung 4-3: Beziehung der Erdölproduktion zu Alter und relativem Gehalt an Montmorillonit in Sedimentbecken der USA /4-25/

Darüber hinaus wurde die Kinetik der Illitisierung auf der Basis von Laborexperimenten und theoretischen Modellen untersucht /4-26/, /4-27/, /4-28/. Demnach ist Smektit bei höheren Kaliumgehalten der Lösung bereits bei niedrigen Temperaturen instabil /4-29/, wobei Aktivierungsenergien von im Mittel 25 kcal/mol angegeben werden /4-30/. Reiner Montmorillonit (Unterkreide), konnte bereits bei 20 °C und 0,7 g K⁺/l nicht mehr nachgewiesen werden. Die Illitbildung nahm mit steigender K⁺-Konzentration bis etwa 5 g K⁺/l zu. Bei höheren Konzentrationen konnte die Umwandlung durch eine Temperaturerhöhung gesteigert werden /4-31/.

Viele Untersuchungen gehen jedoch von einem unbeschränkten Nachschub von Kalium aus. In der Natur ist dagegen die Verfügbarkeit von Kalium aufgrund der Gesteinspermeabilität sowie durch die Menge und Lösungskinetik von Kalifeldspat limitiert /4-32/, /4-33/. Modellrechnungen zeigen, dass bei 95°C in Koexistenz mit dem Referenzwasser nach ca.1 Million Jahren eine merkliche Illitisierung des Opalinustons zu erwarten ist /4-2/.

Bei der Untersuchung von Bentonit in niederthermalen (25°C, 90°C, 150°C) NaCl-Lösungen stieg innerhalb von 52 Tagen der Al-Anteil der Oktaederschicht des Montmorillonits auf Kosten von Mg an. Die Wasseraufnahmefähigkeit wurde dadurch deutlich reduziert /4-34/. Von Relevanz ist jedoch ebenso, dass das Quell-/Schrumpfvermögen der Tone bei einem Anstieg der Salinität der Porenlösung sinkt, auch wenn keine wesentlichen chemisch/mineralogischen Wechselwirkungen erfolgen /4-35/. Nach /4-36/ erhöht dabei Magnesium das Quellvermögen, während Kalium das Quellvermögen und den Wassergehalt in den Zwischenschichten der Tonminerale reduziert /4-37/, /4-38/, /4-39/.

Die Umwandlung von Smektit in Illit ist von Bedeutung, da sich daraus Veränderungen der technischen Eigenschaften ergeben. So nehmen die Kationen-Austauschkapazität bzw. das Sorptionsvermögen, die spezifische Oberfläche und das Quell-/Schrumpfvermögen drastisch ab /4-43/, /4-44/ während die durchschnittliche Korngröße ansteigt. Darüber hinaus ist bei Tonmaterialien häufig eine Versprödung und Rissbildung festzustellen. So nahm bereits nach 8jährigem Betrieb einer Deponie die Plastizität der mineralischen Basisabdichtung deutlich ab /4-45/. Resultate zur Abnahme des Quellvermögens von Smektiten toniger Sedimentablagerungen in Abhängigkeit von der Gesteinstemperatur zeigt Abbildung 4-4.

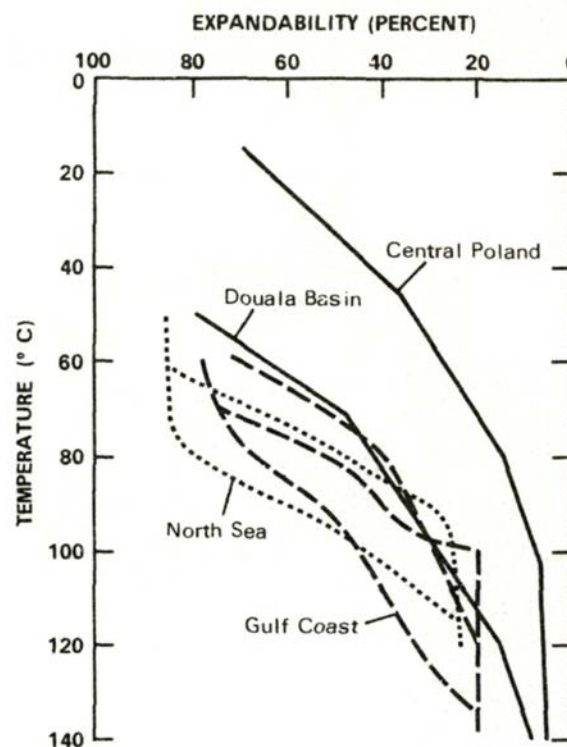


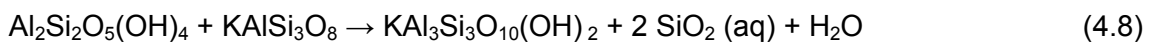
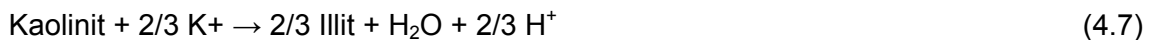
Abbildung 4-4: Quellvermögen von Smektit in Tonen tiefer Sedimentationsbecken in Abhängigkeit von der Gebirgstemperatur /4-46/

Trotz der umfangreichen Befunde zur Illitisierung bestehen noch zahlreiche Fragestellungen und Unsicherheiten. So nimmt /4-30/ an, dass bei vielen Experimenten nicht Illit, sondern ein Beidellit⁶-Saponit⁷-Quarz-Mischmineral entstand. Darüber hinaus ergibt sich noch kein geschlossenes Bild zur Reaktionskinetik, insbesondere unter den Bedingungen eines Endlagers, da die meisten Experimente bei deutlich höheren Temperaturen und Drücken erfolgten /4-34/. Auch aufgrund der Unterschiede der Rahmenbedingungen unterscheiden sich die experimentellen Reaktionen deutlich von den Reaktionen der natürlichen Diagenese.

Im Hinblick auf chemisch/mineralogische Reaktionen tonhaltiger Materialien ist zu berücksichtigen, dass Bentonit als Verwitterungsprodukt nur geringen Temperaturen ausgesetzt war, d.h. einen nur sehr geringen Diagenesegrad aufweist.

Die Kenntnis dieser Vorgänge ist für die Beurteilung der Langzeitstabilität von Bentonit bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle von großer Bedeutung. Um seine Funktion als chemische und hydraulische Barriere zu erfüllen, müssen Kationen-Austauschkapazität und Quellvermögen bei erhöhter Temperatur und Druck weitgehend erhalten bleiben, damit die spezifizierten Materialanforderungen auch unter den in-situ-Bedingungen eingehalten werden.

Auch Kaolinit kann zu Illit reagieren, wie Gl. (4.7) und Gl. (4.8) unter Berücksichtigung der Auflösung von Kalifeldspat /4-47/ zeigt:



Dieser Prozess ist auch häufig mit einer Zufuhr kaliumreicher hydrothermalen Fluide verbunden /4-48/, /4-49/.

4.2.2 Primäre Gasbildung der Versatzmaterialien und des Wirtsgesteins

Baumaterialien und ihre Ausgangskomponenten enthalten wie das Wirtsgestein Ton Radionuklide, die gasförmige Zerfallsprodukte freisetzen. Typische Radionuklidgehalte von Baumaterialien und Tonen sind in Tabelle 4-1 dargestellt. Bei Verwendung signifikanter Baustoffmengen sind die Radionuklidgehalte von Baustoffen zu prüfen und im Rahmen der Langzeitsicherheitsanalyse zu bewerten.

⁶ Dioktaedrischer Al-Smectit $\text{M}^+_{0,5}(\text{Al}_{2,0})_{2,0}[\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ /4-5/

⁷ Trioktaedrischer Smectit $\text{M}^+_{0,5}\text{Mg}_{3,0}[\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$

Material	²²⁶ Ra [Bq / kg]		²³² Th [Bq / kg]		⁴⁰ K [Bq / kg]	
	Mw	Spanne	Mw	Spanne	Mw	Spanne
Kies, Sand, Kiessand	15	(1 - 39)	16	(1 - 64)	380	(3 - 1200)
Natürlicher Gips, Anhydrit	10	(2 - 70)	< 5	(2 - 100)	60	(7 - 200)
Ton	< 40	(< 20 - 90)	60	(18 - 200)	1000	(300 - 2000)
Ziegel , Klinker	50	(10 - 200)	52	(12 - 200)	700	(100 - 2000)
Beton	30	(7 - 92)	23	(4 - 71)	450	(50 - 1300)
Kalksandstein, Porenbeton	15	(6 - 80)	10	(1 - 60)	200	(40 - 800)

Mw = Mittelwert

Tabelle 4-1: Radionuklidgehalte von Baumaterialien

Als Folge der natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen kommen als gasförmige Produkte insbesondere Radon, Helium und Argon in Betracht. Die entstehenden Gasmengen sind jedoch meist geringer als in natürlichen Tonformationen und daher von untergeordneter Relevanz.

Auch die Gasmengen, die bei den radioaktiven Zerfallsprozessen in den Abfällen entstehen sind gering, aber im Rahmen der Sicherheitsanalyse zu berücksichtigen. Von den möglichen Gasen, wie ¹⁴C, ³H, ²²²Rn, ¹²⁹I und ⁸⁷Kr kommt hierbei dem ¹⁴C eine besondere Relevanz zu (Halbwertszeit 5.480 a). ¹⁴C kann als CO₂ und CH₄ mikrobiell aus organischer Substanz freigesetzt werden. Des Weiteren kann ¹⁴C in Metallen, in metallischen Verbindungen, Graphit und Karbonaten auftreten und zum Teil in gasförmigen Verbindungen freigesetzt werden.

Die Gasproduktion aus der Zerfallstrahlung (im wesentlichen α-Zerfall) ist selbst bei HAW-Abfall vernachlässigbar gering /4-50/, /4-51/.

4.2.3 Radiolyse

Ionisierende Strahlung kann Wasser und organische Moleküle aufspalten (Radiolyse). Innerhalb der Abfallbehälter dominiert dabei der Einfluss der α- und β-Strahlung und außerhalb des Abfalls vor allem Wechselwirkungen mit γ-Strahlung. In Folge der Radiolyse werden u.a. solvatisierte Elektronen, Wasserstoff und OH-Radikale gebildet. Bei der Radiolyse entsteht demnach vorwiegend Wasserstoffgas. Darüber hinaus kann

der pH-Wert von Lösungen in Folge Säurebildung gesenkt werden. Dieser Prozess wird jedoch im allgemeinen als vernachlässigbar eingeschätzt. Grundsätzlich nimmt die Reaktionsrate linear mit der Dosis zu. Sie ist jedoch im Wesentlichen unabhängig vom Druck und von der Temperatur.

In HAW-Abfall ist die Gasproduktion durch Radiolyse gering, da nennenswerte Mengen an Wasser nicht enthalten sind. Wasser ist jedoch im Bentonit als Bestandteil der Struktur von Mineralphasen im Wirtsgestein sowie im Anschluss einer Aufsättigung als Porenlösung präsent. Bei den tonhaltigen Versatzmaterialien und im Tonsediment ist das Ausmaß der Radiolyse stark abhängig von dem Inventar des Endlagergebindes.

Zur Gasbildung durch Radiolyse von Tongestein gibt es keine konkreten Angaben. Nach /4-52/ muss im Tongestein im Vergleich zu Salzgestein mit einer 10- bis 100-fach höheren H₂-Gasbildungsrate gerechnet werden, da die Radiolyse mit dem Wasseranteil korreliert.

Darüber hinaus wurden in Fe-haltigen Schichtsilikaten strahlungsinduzierte Redox-Prozesse wie die Reduktion von Fe³⁺ beobachtet. Durch Bestrahlungsprozesse werden Gitterdefekte gebildet. Na-Montmorillonit zeigt keine negativen Veränderungen durch hohe Dosen von γ -Strahlung /4-53/. Hohe Strahledosen von α -Strahlung können dagegen zu strukturellen Schäden führen /4-54/. Insgesamt ist der Kenntnisstand zu den Wechselwirkungen der ionisierenden Strahlung mit Mineralphasen jedoch noch lückenhaft und auch die Auswirkungen auf die technischen Eigenschaften der Minerale, wie beispielsweise das Sorptionsvermögen, sind nur ansatzweise untersucht.

Auch die theoretische Modellierung der chemischen Vorgänge bei der Radiolyse steht noch am Anfang /4-55/. Zwar ist die Radiolyse von Wasser mit Rechenprogrammen hinreichend beschreibbar /4-56/, /4-57/, /4-58/; Verunreinigungen oder Stoffgemische schränken die Möglichkeiten der Prognose jedoch stark ein.

4.3 Metallkorrosion

Im Endlager verbleibende Metalle, wie metallhaltige Materialien der Abfallgebinde, korrodieren bei Zutritt von Feuchtigkeit und anaeroben Bedingungen unter Wasserstoffentwicklung /4-59/, /4-60/, /4-61/. Den Prozess beschreibt Gl. (4.9):



Bei Eisen ist beispielsweise Magnetit (Fe₃O₄) das thermodynamisch stabile Produkt. Die Gesamtreaktion kann beschrieben werden durch Gl. (4.10) oder als Folgereaktion von Gl. (4.9) durch Gl. (4.11):



Die Bildung von Magnetit erfolgt jedoch unverzüglich erst ab Temperaturen von etwa 80°C.

Nach den Reaktionsgleichungen bedarf die Korrosion einer Elektronenabgabe des Metalls. Tabelle 4-2 ordnet Metalle nach ihrer Oxidierbarkeit, d.h. nach der Leichtigkeit, mit der sie Elektronen abgeben. Dabei ist die Spannungsreihe so zu lesen, dass das Element mit dem stärkeren elektronegativen Potential seine Elektronen leichter abgibt, als dasjenige mit dem geringeren elektronegativen Potential.

Saure Lösung				Basische Lösung			
Red. $\leftrightarrow$ Ox.		+ Θ	E_0	Red. $\leftrightarrow$ Ox.		+ Θ	E_0
Al	Al^{3+}	+ 3-	- 1,662	$\text{Al} + 4\text{OH}^-$	Al(OH)_4^-	+ 3-	- 2,33
Zn (am)	Zn^{2+}	+ 2-	-0,763	$\text{Zn} + 4\text{OH}^-$	Zn(OH)_2^{2-}	+ 2-	- 1,215
Cr	Cr^{3+}	+ 3-	- 0,744	$\text{Cr} + 4\text{OH}^-$	Cr(OH)_4^-	+ 3-	- 1,27
Fe	Fe^{2+}	+ 2-	- 0,400	$\text{Fe} + 2\text{OH}^-$	Fe(OH)_2	+ 2-	- 0,877
				$\text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^-$	Fe(OH)_3	+ -	-0,559
Pb	Pb^{2+}	+ 2-	- 0,126	$\text{Pb} + 3\text{OH}^-$	Pb(OH)_3^-	+ 2-	- 0,540
Cu	Cu^{2+}	+ 2-	+ 0,337	$\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	Cu(OH)_2	+ 2-	- 0,22

Normalpotentiale E_0 in Volt bei 25°C

E_0 : Potential einer Normal-Wasserstoffelektrode ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2 \text{e}^-$)

Tabelle 4-2: Spannungsreihe ausgewählter Metalle /4-62/

Tabelle 4-2 zeigt, dass das Verhalten der Metalle auch pH-abhängig ist. Für die Umsetzung von Eisen unter anaeroben und alkalischen Bedingungen gilt vereinfacht Gleichung (4.12)



Demnach ergibt sich nach der Nernstschen Gleichung das Redoxpotential E_0 zu

$$E_0 \rightarrow E_0^0 - 0,0591 \cdot \log[\text{OH}^-], \quad (4.13)$$

wenn E_0^0 das Redoxpotential unter Standardbedingungen ist und $[\text{OH}^-]$ die Konzentration der OH^- -Ionen in mol/Liter.

Eine weitere pH-Wert-Abhängigkeit kann bei zahlreichen Metallen in Folge einer Schutzschichtbildung der Reaktionsprodukte auf der Metalloberfläche entstehen /4-63/, /4-64/, /4-65/, /4-66/, /4-67/, /4-68/ die den weiteren Reaktionsfortschritt hemmt. Dieser Effekt auch als Passivierung bezeichnet, tritt bei Eisen im alkalischen Milieu auf und wird technisch z. B. bei der Verwendung von Stahlbewehrung in hydraulisch abbindenden Baustoffen ausgenutzt /4-69/. Sinkt der pH-Wert, so gehen die Reaktionsprodukte in Lösung, beispielsweise nach Gl. (4.14) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und puffern das pH-Milieu.



Während bei Eisen diese Hemmung ausschließlich im basischen pH-Bereich auftritt, so ist dieser Effekt bei amphoteren⁸ Metallen auch in sauren Lösungen festzustellen. Beispiele sind hierfür Aluminium und Zink. Da deutlich weniger Zink als Aluminium im Abfall zu erwarten ist, wird im Folgenden nur der Effekt bei Aluminium beschrieben /4-70/.

Aluminium bildet um pH 7 eine Schutzschicht. Wegen des amphoteren Charakters treten jedoch bei $\text{pH} > 11$ oder $\text{pH} \leq 4$ hohe Korrosionsraten auf /4-61/. So bildet sich nach Gl. (4.15) in alkalischen Lösungen durch Hydrolyse Aluminat und Wasserstoff:



Die Korrosion von Metallen ist jedoch darüber hinaus sehr komplex und die Kinetik schwer zu beschreiben, da dieser Prozess durch zahlreiche weitere Faktoren beeinflusst wird, z.B.

- der verfügbaren Oberfläche und dem Materialtransport,
- dem Salzgehalt (elektrische Leitfähigkeit) der Porenlösungen,
- der Bildung von Metallverbindungen in der Porenlösung und von Komplexbildungsreaktionen, die wiederum abhängig sind vom Salzgehalt der Porenlösung,

⁸ Amphoter: Stoffe, die in Abhängigkeit der Reaktionspartner als Base oder Säure reagieren. Hierzu gehören Metalle, die im saurem Milieu leicht löslich sind, bei steigendem pH-Wert als Hydroxid oder Salz ausfallen und bei weiterem pH-Anstieg in Lösung gehen, z.B. Zink (Komplex Zinkat, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$), Zinn (Komplex Stannat), Chrom (Komplex Chromit, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$), Aluminium (Aluminat). Praktisch nicht amphoter sind Kupfer, Kadmium und Quecksilber.

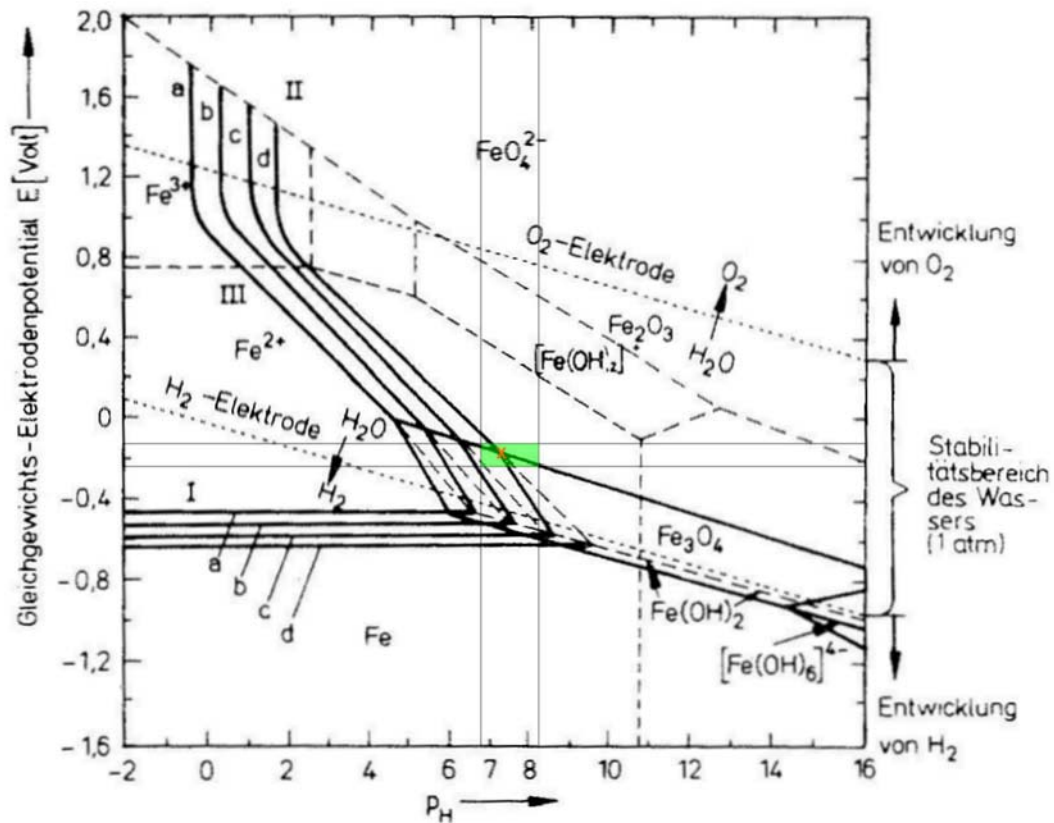
- dem Auftreten von Überspannungen,
- dem Vorhandensein von Legierungen,
- der Mikrobiologie (mikrobielle Aktivität),
- der Bildung galvanischer Elemente,
- von Radiolyseeffekten und
- der Temperatur.

Der Materialtransport (Lösungstransport) von und zur korrodierenden Oberfläche ist abhängig von der Permeabilität und Porosität des Materials, das das Metall umgibt. Der Anteil an Metallen, die zur Bildung galvanischer Elemente unter Kontaktbildung beitragen können sowie zur Bildung von Legierungen verwendet werden, ist gering. Überspannungseffekte, die Korrosion hemmen können, werden implizit berücksichtigt, wenn die Verwendung von Korrosionsraten aus experimentellen Untersuchungen erfolgt. Ein nennenswerter Einfluss der Mikrobiologie auf den Korrosionsfortschritt ist für HAW-Kokillen nicht zu erwarten. Messbare Effekte der Radiolyse auf die Korrosion wurden ab Dosisleistungen im Bereich von $\text{kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ und einer Gesamtdosis über 4 MGy festgestellt /4-71/. Sie sind in den meisten Fällen jedoch zu vernachlässigen /4-70/.

Abbildung 4-5 zeigt ein Pourbaix-Diagramm für das System Eisen/Wasser. Auf die verschiedenen Phasen für die in den Eisenmetallen enthaltenen Legierungsbestandteile wurde verzichtet. Die leicht gestrichelten Linien sind die Gleichgewichtslinien der Wasserstoff- bzw. Sauerstoffelektrode. Für den Opalinuston soll beispielsweise der pH-Wert in einem Bereich von 6,9 bis 8,2 variieren und das Redoxpotential von -0,140 V bis -0,240 V (Callovo-Oxford, Bure, Frankreich pH 7,3, Eh -0,19 V). Dieses Diagramm zeigt, dass bei der Korrosion auch die Menge der beteiligten chemischen Verbindungen zu berücksichtigen ist, wie z. B. bei Eisen der Fe^{2+} -Gehalt der Porenlösung. Aufgrund des besonderen Einflusses der Temperatur bei der Endlagerung wärmeentwickelnder Abfälle wird im Folgenden jedoch ausschließlich die Auswirkung dieses Parameters näher beschrieben.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit erfolgten Messungen der Korrosion von Pellets aus Eisenschrott und Eisenschrott gemischt mit Aluminium- und kupferhalten Abfällen bei Raumtemperatur (ca. 20-23°C), bei 50 °C und Atmosphärendruck /4-23/. Folgende Bedingungen wurden eingestellt:

- Anaerob ($E_h < 0$), Q-Lauge⁹ (pH 4,3)¹⁰;
- Anaerob ($E_h < 0$), Zement/Wasser-Suspension (pH 12,5);
- Anaerob ($E_h < 0$), atmosphärische Feuchte;
- Aerob ($E_h > 0$), nur atmosphärische Feuchte.



x Callovo-Oxford (Bure, Frankreich)

Opalinuston (Schweiz)

Konzentration Fe(II)-Ionen: a: 1 M, b: 10^{-2} M; c: 10^{-4} M; d: 10^{-6} M

Abbildung 4-5: Pourbaix-Diagramm für Eisen bei 25 °C /4-72/

Als wesentliche Befunde kann nach den ca. 800 bis 1350tägigen Versuchen zusammengefasst werden, dass

- in atmosphärischer Feuchte und bei Raumtemperatur bzw. 50 °C bei beiden Abfallsorten die Wasserstoffbildungsrate niedrig ist.
- die höchste Wasserstoffbildungsrate beim Mischmetall in Q-Lösung auftreten, gefolgt von den Messreihen in Zementwasser.

⁹ Gleichgewichtslösung des Quinären Systems ozeaner Evaporite (Na-K-Mg-Cl-SO₄-H₂O) im Gleichgewicht mit Halit, Sylvit, Kainit und Carnallit. Q-Lauge (MgCl₂-Lösung) tritt in Tonformationen nicht auf.

¹⁰ Der gemessene pH-Wert differiert aufgrund der hohen Ionenstärke in Salzlösungen von dem tatsächlichen (thermodynamischen) pH-Wert um bis zu 1,5 pH Einheiten und in Abhängigkeit von der Messmethode.

- die Korrosionsgeschwindigkeit des Mischmetalls in der Q-Lösung ca. um den Faktor 5 und bei atmosphärischer Feuchte ca. um den Faktor 4 ansteigt, während im Zementwasser eine Tendenz zur geringeren Wasserstoffbildungsrate beim Temperaturanstieg festzustellen war.
- Bei Eisenschrott war in Q-Lösung keine signifikante Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate festzustellen und in Zementwasser nahm die Wasserstoffbildungsrate nur geringfügig zu. Bei atmosphärischer Feuchte und 50 °C war zu Versuchsbeginn im Vergleich zur Raumtemperatur eine deutlich höhere Reaktionsrate festzustellen. Die Temperaturabhängigkeit nahm während des Versuchsverlaufes signifikant ab.

Resultate zur Temperaturabhängigkeit der Gasbildung an Abfallgebinden, die Presslinge nicht getrockneten Mischabfalls aus einem Kernkraftwerk enthielten, zeigt Abbildung 4-6. Es lagen zu Beginn anaerobe Verhältnisse vor. Die Gasbildung wurde bei ca. 20, 30, 40 und 50 °C gemessen. Des Weiteren zeigt Abbildung 4-6 Messresultate zementierten Metallschrotts. Die Gasbildungsraten unterscheiden sich etwa um einen Faktor 3 bis 4, da im Mischabfall der Metallgehalt deutlich geringer war (ca. 20 bis 30 %). Es ist jedoch eine ähnliche Temperaturabhängigkeit zu beobachten. Ein Zusammenhang nach Arrhenius ergibt in der gewählten Darstellung gegen $1/T$ eine Gerade. Es erscheint auf Grundlage der vorliegenden Messungen daher möglich, die Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius auch für andere Abfallarten zu verwenden um so Reaktionsraten zu extrapolieren. Aufgrund der vorliegenden Datenbasis beschränkt sich diese Aussage jedoch auf H_2 /4-70/.

Einschränkend ist darüber hinaus zu erwähnen, dass die Befunde nicht die Druckbedingungen im Stadium der Nachbetriebsphase berücksichtigen und bei den wärmeentwickelnden Abfällen Temperaturen über 50°C auftreten, die von den Laborversuchen nicht abgedeckt werden.

4.4 Zusammenfassung der Prozesse – Radionuklidlöslichkeit

Der Überblick chemisch/mineralogischer Reaktionen zeigt (vgl. Tabelle 4-3), dass trotz der Unsicherheiten, die für die Reaktionsraten unter den pT-Bedingungen eines Endlagers noch existieren sowie den ggf. auftretenden Folgereaktionen, in der Nachbetriebsphase Gasbildung ein wesentlicher Prozess ist. Das Ausmaß der Gasbildung steigt mit der Verfügbarkeit von Wasser sowie

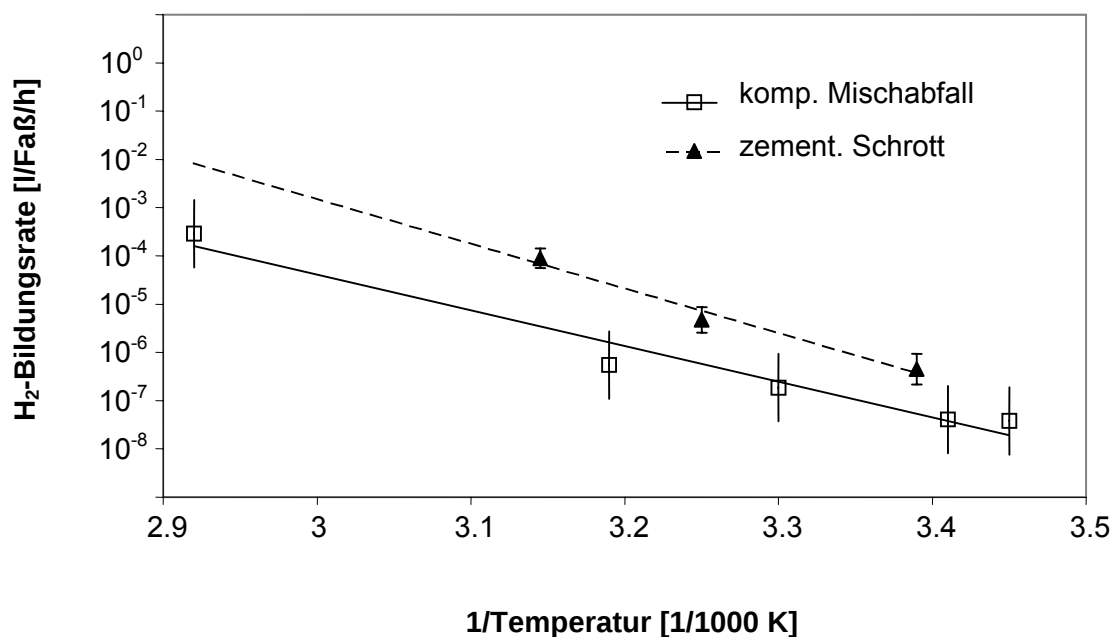


Abbildung 4-6: H₂-Bildungsrate an kompaktiertem Mischabfall und zementiertem Metallschrotten /4-70/

Prozesse	Mögliche Konsequenzen
Maturationsreaktionen organischen Materials	Freisetzung von Kohlenwasserstoffen, Veränderung der Porenwasserchemie
Illitisierung von Smektit sowie Zementation mit SiO ₂	Verlust der Quelfähigkeit, Versprödung
Beschleunigung von Reaktionen	Mineralreaktionen, Veränderung der Porenwasserchemie
Einstellung neuer geochemischer Gleichgewichte	

Tabelle 4-3: Geochemische Prozesse auf Grund des Wärmepulses und mögliche Konsequenzen /4-2/

- mit der Menge mikrobiell abbaubarer organischer Substanz,
- mit der Menge thermisch zersetzbarer organischer Substanz, die z. B. mit dem Diagenesegrad des Wirtsgesteins abnimmt,
- dem Abfallinventar (Radiolyse) und

- der Menge im Endlager vorhandener Metalle, wobei aufgrund der Dominanz von Eisen bei ansteigendem pH-Wert der Lösung eine Abnahme der Korrosionsrate und der Gasbildung zu erwarten ist.

Die bedeutendsten Reaktionsprodukte sind Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methan. Von untergeordneter Bedeutung sind Rn, He und Ar.

Grundsätzlich sind in der Nachbetriebsphase anaerobe Bedingungen ($E_h < 0$) zu erwarten, wobei im Wirtsgestein das Redoxgleichgewicht Pyrit-Sulfat eine Rolle spielt. Größere Unsicherheiten bestehen jedoch bezüglich des pH-Milieus, das darüber hinaus lokal variieren kann. Eine Oxidation von Sulfiden, die auftritt bis Sauerstoff verbraucht ist, senkt den pH-Wert, während Reaktionen mit hydraulisch abbindenden (Hydroxide bildenden) Baustoffen zu einem Anstieg des pH-Wertes führen. Bestimmend für das pH-Milieu ist ferner das Ausmaß der CO_2 -Produktion, die Präsenz von Karbonaten sowie der Anteil in der Porenlösung vorhandener Mg-Kationen.

Wesentlich ist, dass zur Bewertung der Langzeitsicherheit eines Endlagers im Ton, neben den hydraulischen Gesteinseigenschaften der geologischen und technischen Barrieren (vgl. Evaporitgestein), den chemischen Barriereigenschaften der Endlagerkomponenten eine besondere Rolle zukommt (Wirkungsmechanismus Sorption, etc.). Im Folgenden wird daher das Verhalten des Barrierematerials Bentonit in Abhängigkeit vom chemischen Milieu beschrieben, bevor kurz auf das Verhalten ausgewählter Radionuklide unter den zu erwartenden chemischen Bedingungen eingegangen wird.

4.4.1 Bentonit

Von Smektiten, dem Hauptbestandteil des Bentonits, sind zahlreiche Umwandlungsreaktionen in Abhängigkeit vom pH-Wert bekannt (siehe auch Anhang 7), die z.B. technisch zur Produktion sauer oder alkalisch aktivierter Bentonite genutzt werden /4-5/. Durch Umsetzung mit Säure werden die Zwischenschichtkationen durch Protonen ersetzt und Aluminium-, Magnesium- und Eisenionen aus der Oktaederschicht gelöst.

- Versuche über 750 Tage an einem Smektit in sauren Lösungen (NaCl und KCl) mit zugefügten U, Th und Eu, zeigen einen Zusammenbruch der Smektit-Lagen aber keine Anzeichen von Illitisation. U, Th und Eu wurden nicht adsorbiert /4-73/, /4-74/, /4-75/, /4-76/.

- Smektite und Illite sowie S/I-Wechselagerungsminerale sind in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen weniger stabil als in NaOH- und KOH-Lösungen /4-77/.
- Bentonit bleibt in alkalischen Lösungen bis zu einem pH-Wert von 12,6 stabil. Bei höherem pH beginnt sich Smektit und K-Feldspat aufzulösen. Eine Temperaturerhöhung beschleunigt diesen Prozess. Bei einem pH-Wert von 13,5 in Na-Lösung bilden sich Zeolithe /4-78/.
- Versuche über 730 Tage an einem Bentonit bei pH 13,5 und Temperaturen von 35°C und 60°C zeigten keine signifikante Änderung an der Zusammensetzung und der Struktur des Smektit /4-79/.

Die Versuchsergebnisse belegen, dass Smektit (Bentonit) im sauren Milieu eine geringe Stabilität aufweist, während die Resultate für das alkalische Milieu widersprüchlich sind /4-80/, /4-81/, /4-82/, /4-83/.

Zum Verhalten von Smektit in Abhängigkeit des Eh-Wertes liegen bisher sehr wenig Resultate vor. Von Untersuchungen mariner Sedimente ist jedoch bekannt, dass Smektite sehr schnell auf veränderte Redox-Bedingungen reagieren, wobei bei einer Senkung des Eh-Wertes Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert wird (vgl. /4-84/, /4-85/ und /4-86/ beschreiben eine signifikante Abnahme des Quellvermögens von Smektit in Folge mikrobieller Reduktion des Eisens in der Struktur des Tonminerals.

Ein weiterer Prozess, der das Verhalten von Bentonit beeinflussen kann, ist der Verbrauch von Wasser bei der Korrosion von Metallen gemäß Gl. (4.16)



So zeigten Versuche mit Wärmebehandlung (Heater-Versuche) über 8 Monate bzw. 4 Jahre deutliche Korrosionserscheinungen am Heater einhergehend mit Gasbildung, welche zu starker Austrocknung des Tons in unmittelbarem Kontakt führte. Der eingesetzte kaolinitisch-smektitische Ton verfestigte sich zu Tonstein /4-87/.

Weitere Versuche wurden über 27 - 29 Wochen bei 80°C und reduzierender Atmosphäre mit einer Bentonit-Eisenpulver-Mischung und einer Bentonit-Magnetit-Mischung durchgeführt. Keine Änderung zeigte sich bei der Kationen-Austauschkapazität, es wurde aber ein Austausch von Fe-Ionen am Montmorillonit festgestellt. Quelldruckversuche unter reduzierenden Bedingungen ergaben keine Änderungen gegenüber natürlichen Bentoniten. Daraus wird abgeleitet, dass die Quellfähigkeit durch Korrosion nicht signifikant beeinflusst wird /4-88/. /4-89/ stellte jedoch bei der Untersuchung von Bentoniten fest, dass das Quellvermögen des Smektit mit zunehmendem Anteil von Fe-Atomen in den Oktaederschichten abnimmt.

4.4.2 Verhalten ausgewählter Radionuklide im Abhängigkeit des chemischen Milieus

Die wichtigsten, die Löslichkeit von Radionukliden bestimmenden Parameter sind das geochemische Milieu (Eh-pH-Bereich), die Karbonatkonzentration und der Ionengehalt der Porenlösung /4-90/, /4-91/, /4-92/, /4-93/. Die bei einem HAW-Endlager insbesondere zu berücksichtigenden Radionuklide sind die Actiniden¹¹.

Die Redox-Bedingungen sind für redoxsensitive Elemente relevant. In der Regel sind die reduzierten Oxidationsstufen geringer löslich. Unter reduzierenden Bedingungen können Elemente, wie Neptunium (Abbildung 4-7; /4-94/), Uran, Plutonium und Technetium in schwerlösliche vierwertige Zustände transformiert werden. In Bezug auf den pH-Wert kann verallgemeinert angenommen werden, dass die Radionuklidlöslichkeit mit steigendem pH-Wert abnimmt /4-95/. Abbildung 4-8 zeigt dies am Beispiel des Americiums.

Radionuklide können mit anionischen Lösungsinhaltsstoffen Komplexe bilden. Die Komplexe weisen schlechtere Sorptionseigenschaften auf als die unkomplexierten Ionen und besitzen eine höhere Mobilität. Der Gehalt an Komplexbildnern sollte daher möglichst gering sein. Ein besonders bei Elementen in höheren Oxidationszuständen wie z. B. den Actiniden zu berücksichtigender Komplexbildner ist Carbonat (Carbonatkomplexe), dessen Verfügbarkeit in der Lösung bei konstanten CO₂-Partialdruck mit dem pH-Wert sowie bei einem Anstieg des CO₂-Partialdruckes zunimmt /4-90/. CO₂ ist die wichtigste Verbindung, die in einem Endlager über Komplexbildung und pH-Milieu die Radionuklidlöslichkeit beeinflussen kann /4-97/, /4-98/, /4-99/, /4-100/, /4-101/.

¹¹ Die Gruppe der Actiniden umfasst die auf das Actinium (Atomnummer 89) folgenden 14 Elemente der Ordnungszahl 90-103, und zwar Thorium (Th), Protactinium (Pa), Uran (U), Neptunium (Np), Plutonium (Pu), Americium (Am), Curium (Cm), Berkelium (Bk), Californium (Cf), Einsteinium (Es), Fermium (Fm), Mendelevium (Md), Nobelium (No) und Lawrencium (Lr).

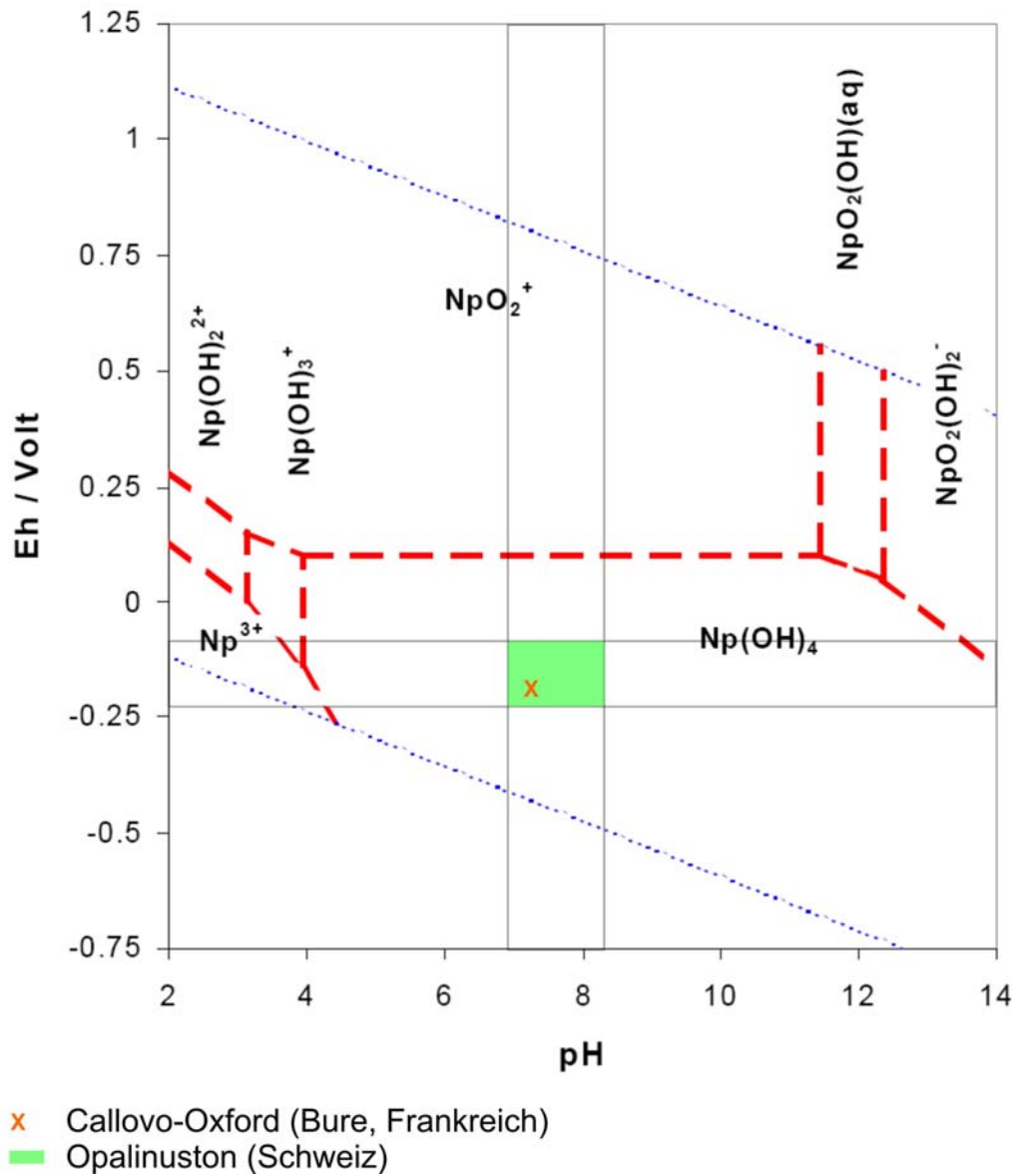


Abbildung 4-7: Eh-pH-Diagramm für Neptunium /4-33/, /4-96/. Bei Opalinuston (Schweiz) soll der Eh-Wert zwischen -0,14 bis -0,24 V variieren und der pH-Wert von 6,9 bis 8,2 (Callovo-Oxford, Bure, Frankreich pH 7,3, Eh -0,19 V)

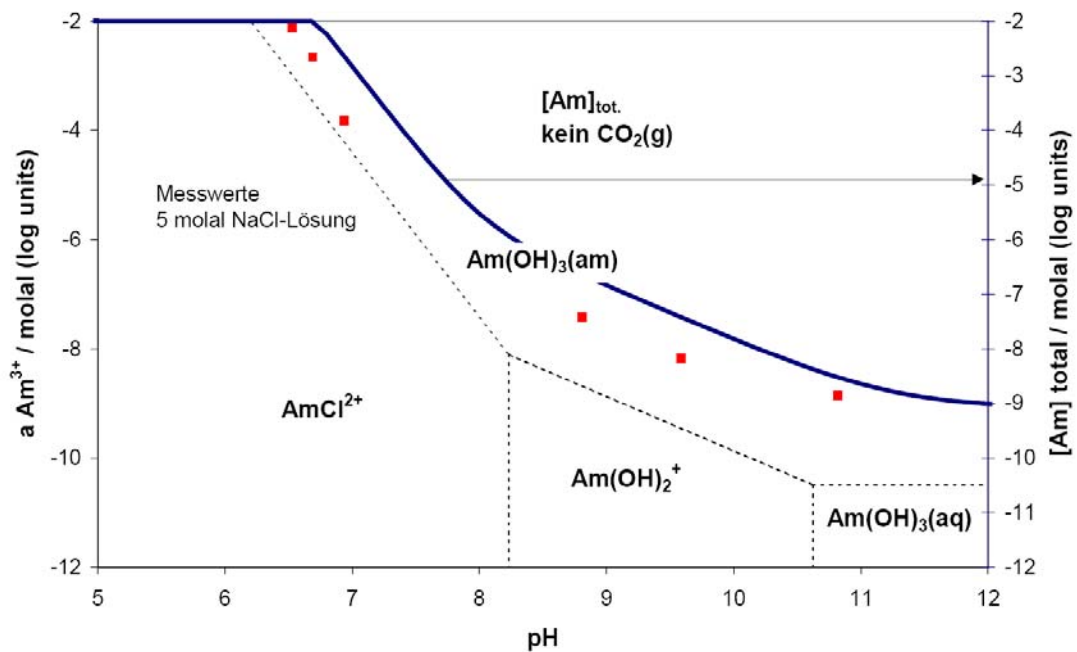


Abbildung 4-8: Löslichkeit von Americium als Funktion vom pH

Abbildung 4-9 zeigt als Beispiel die Löslichkeit von Americium in einer konzentrierten NaCl-Lösung in Abhängigkeit von pH-Wert und Karbonatgehalt. Der Karbonatgehalt ist über den im Beispiel mit 10 Millibar gewählten Partialdruck von CO_2 festgelegt, da der pH-Wert und der Karbonatgehalt der Salzlösung gekoppelt sind. Die Am^{3+} -Löslichkeit nimmt mit zunehmenden pH-Wert ab. Die gesamte Löslichkeit des Am steigt jedoch aufgrund der Bildung von Am-Hydroxocarbonat-Komplexen nach einem Minimum bei pH 7,5 wieder an. Ein ähnliches Verhalten zeigt Pu. Auch bei geringen CO_2 -Partialdrücken ist eine starke Zunahme der Löslichkeit im stark alkalischen pH-Bereich zu erkennen (Abbildung 4-10).

/4-102/ zeigen die Zunahme der Am(III)-Löslichkeit mit dem Karbonatgehalt auch in Lösungsversuchen unterschiedlicher Grundwässer des Yucca-Mountain-Gebietes. Die Löslichkeit des Np(IV) nahm dagegen ab.

Die Beispiele zeigen, dass im Endlagerbereich pH-Werte über 7 und geringe Carbonatkonzentrationen (geringe CO_2 -Entwicklung) wünschenswert wären.

Kationen, die in Spuren gelöst sind (z. B. Pb, Zn, Hg), spielen in der Regel für die Löslichkeit von Radionukliden keine Rolle. Anionische Bestandteile (z. B. F^-) können als Liganden zur Komplexbildung von Radionukliden beitragen und auch in geringen Konzentrationen relevant sein /4-33/.

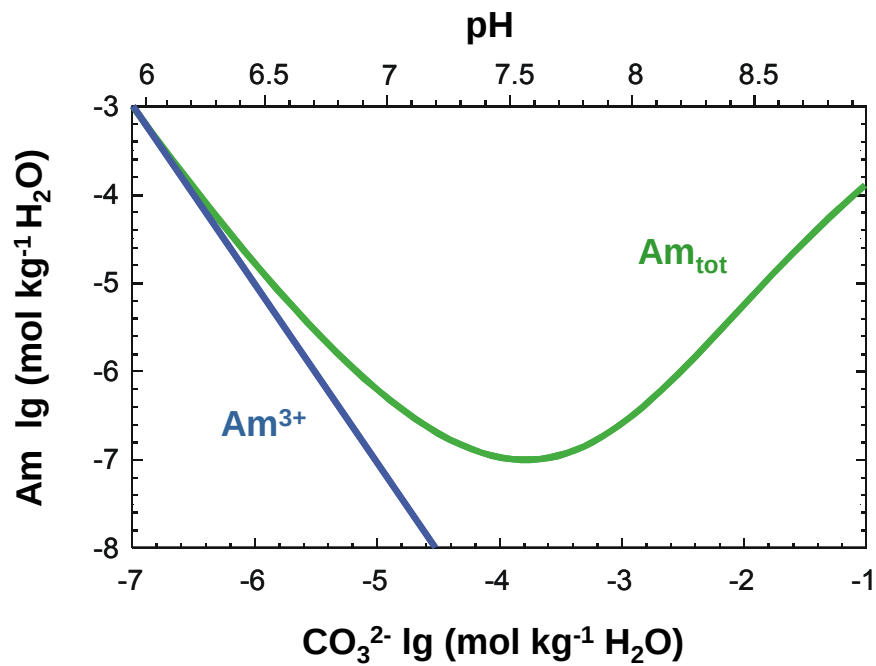


Abbildung 4-9: Löslichkeit von Am^{3+} und Am-Hydroxocarbonatkomplexen (Am_{tot}) in 5,6 M NaCl-Lösung, bei einem CO_2 -Partialdruck von 10^{-2} bar in Abhängigkeit vom pH

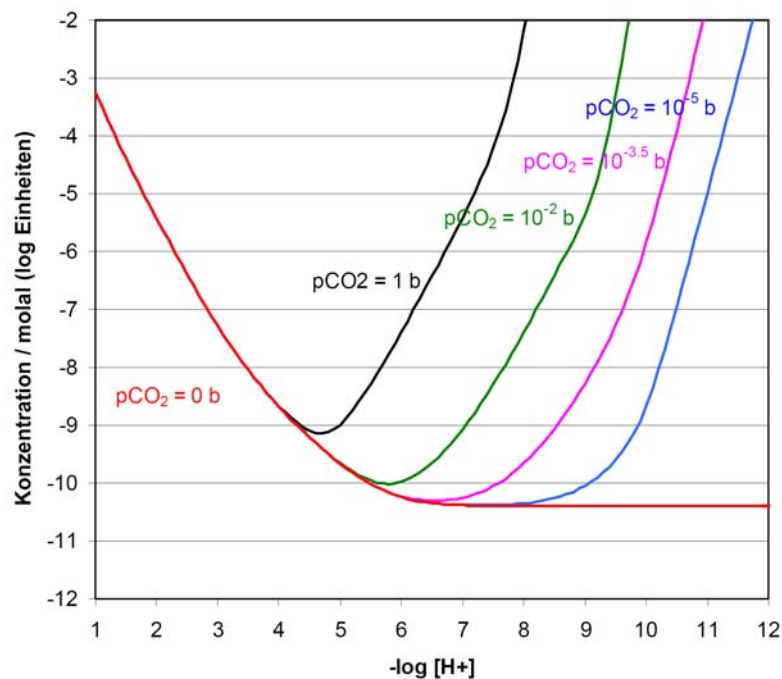


Abbildung 4-10: Löslichkeit von Plutonium in 0,5 mol/l NaCl-Lösung bei verschiedenen CO_2 -Partialdrücken in Abhängigkeit vom pH ($-\log[\text{H}^+]$)

Die Bildung von Kolloiden erhöht die Löslichkeit von Radionukliden. Daher sollte die Kolloidbildung bzw. der Anteil an Kolloiden in der wässrigen Phase möglichst gering sein. Das Maximum der Kolloidstabilität liegt bei ca. pH 6. Bei pH-Werten > 6 und mit zunehmender Ionenstärke nimmt die Stabilität ab /4-90/. Von Nachteil ist, dass derzeit keine thermodynamischen Daten vorliegen, die das Verhalten von Kolloiden in den zu betrachtenden Systemen beschreibt /4-103/.

4.5 Zusammenfassung

Grundsätzlich können bezüglich der Fixierung oder Immobilisierung von Schadstoffen mehrere Wirkungsmechanismen der Barrieren unterschieden werden. Dies sind die hydraulische Abdichtung (hydraulische Barriere) sowie die Sorption und Bindung der Schadstoffe in chemischen Verbindungen (chemische Barriere). Betrachtet man die hydraulische Abdichtwirkung, so hat die Bildung von Gasen eine besondere Bedeutung, da das resultierende Druckgefälle einen Transport von Radionukliden bewirkt. Der Transport erfolgt dabei durch:

- Lösung der Gase in der Porenlösung mit anschließender Diffusion der gelösten Gase,
- Zweiphasenfluss von Gas und Wasser, sowie
- Gasfluss auf Wegsamkeiten, die ggf. durch hohen Gasdruck gebildet werden.

Prozesse, die im Ton zur Gasbildung führen, können vor allem die thermische und mikrobielle Zersetzung organischer Substanz sowie die Korrosion von Metallen sein. Im Hinblick auf die ersten beiden Prozesse ist ein geringer Anteil organischer Substanz in den zu berücksichtigenden Materialien, der thermisch und/oder mikrobiell zersetzt wird, notwendig.

Das Verhalten und die Wirkung der Gase müssen hinreichend bekannt sein. Daher müssen neben der Menge auch ausreichende Informationen über die physikalischen Gesetzmäßigkeiten, die das Ausbreiten der Gase beschreiben, zur Verfügung stehen. Zur Abhängigkeit der Reaktionen der organischen Substanz vom Eh-pH-Milieu können derzeit keine detaillierten Aussagen getroffen werden, während die Korrosionsprozesse relativ gut beschrieben werden können. Im Hinblick auf die Korrosion ist bei der dominierenden Eisenkomponente ein basischer pH-Bereich, reduzierende Bedingungen und eine geringe Salinität, z. B. zum Begrenzen von Komplexbildungsreaktionen wünschenswert. Festzustellen ist, dass im Ton Korrosionsprozesse nicht auszuschließen bzw. zu erwarten sind.

Des Weiteren sind bei der Endlagerung im Ton sämtliche Transportmechanismen von Relevanz, da im Vergleich zum Salz, insbesondere bei plastischen Tonformationen

oder Tonsteinen, der Gaseindringdruck deutlich niedriger ist. Bei den zu erwartenden Gasmengen tritt somit zumindest ein Zweiphasenfluss kontaminierter Medien auf.

Im Hinblick auf die Bewertung der hydraulischen Abdichtung sind wesentliche Materialeigenschaften die Permeabilität der technischen und geologischen Barrieren. Aus diesem Grund sind auch chemisch/mineralogische Wechselwirkungen der Barriere zu betrachten, die die Abdichtwirkung, d. h. beispielsweise das Quellvermögen smektithaltiger Materialien reduzieren. In diesem Zusammenhang ist vor allem der Kaliumgehalt der Porenlösungen und die Temperaturerhöhung im Endlagerbereich von besonderer Relevanz (Illitisierung), pH-Eh-abhängige Reaktionen der Mineralphasen (z. B. Ausfällung von Karbonat, Reduktion eisenhaltiger Minerale) sowie der mit Korrosion verbundene Wasserverbrauch der Porenlösung.

Im Gegensatz zur Endlagerung im Salz, bei der die hydraulischen Eigenschaften der geologischen und technischen Barrieren ausschlaggebend sind, hat somit im Ton ebenso die Sorption von Radionukliden und die Ausfällung radionuklidhaltiger Verbindungen (Wirkungsmechanismus chemische Bindung) eine besondere Bedeutung. Dies erfordert eine komplizierte Langzeitsicherheitsanalyse, bei der realistische Materialeigenschaften über die zu betrachtende Zeitphase zu berücksichtigen sind.

Im Hinblick auf die chemische Rückhaltung von Radionukliden sind reduzierende Bedingungen und ein annähernd neutraler pH-Wert bzw. bei Abwesenheit von CO₂ ein alkalischer pH-Wert und eine geringe Salinität (z.B. Komplexbildung) der Porenlösung von Vorteil. Nach dem Verschluss des Endlagers können jedoch die Wechselwirkungen der Materialien und die stattfindenden Reaktionen sowohl das geochemische Milieu als auch die Eigenschaften der chemischen Barrieren beeinflussen. Insbesondere im Ton sind demzufolge komplexe Wechselwirkungen der Mineralphasen, flüssiger und gasförmiger Phasen und deren Reaktionskinetik zu berücksichtigen. Grundsätzlich ist jedoch davon auszugehen, dass durch die anoxischen Korrosionsprozesse das geochemische Milieu im Nahfeld auf reduzierende Bedingungen konditioniert wird.

Hierbei ist von Nachteil, dass nach dem derzeitigen Kenntnisstand in Analysen zur hydraulischen Abdichtung zahlreiche Prozesse und ihre Auswirkungen auf das Verhalten der chemischen Barrieren nur qualitativ und ohne Berücksichtigung der umfangreichen Kopplungsmechanismen beschrieben werden können. Während Einzelphänomene untersucht wurden und betrachtet werden können, bleiben in Bezug auf die verschiedenen zu erwartenden Einflüsse noch viele offene Fragen /4-104/. Des Weiteren ist in Bezug auf die Laboruntersuchungen problematisch, dass viele Experimente nicht die physikochemischen Bedingungen eines Endlagers in der Nachbetriebsphase wiedergeben und im Hinblick auf eine Bewertung der Reaktionskinetik nur eingeschränkt nutzbar sind.

Bei einem Vergleich der chemischen Wechselwirkungen im Ton und im Salz ist ferner hervorzuheben, dass

- der Mineralbestand im Ton eine deutliche ausgeprägtere Reaktionsbereitschaft in Abhängigkeit des pH-Eh-Milieus zeigt als Evaporitminerale,
- Mineralassoziationen im Ton ($\text{Na-K-Ca-Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}\text{-Mg-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, OH, H_2O etc.) wesentlich komplizierter sind als marine Evaporite (z.B. Hexäres System Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O),
- im Ton das salinare System der Porenlösung gekoppelt ist an das dominierende Silicatsystem der Feststoffphase, während in Evaporiten ausschließlich ein salinares System vorliegt (im Salz ist die Anzahl relevanter Mineralphasen und gelöster Spezies relativ gering /4-103/),
- in Tonen ggf. die vorliegenden Mineralpolytypen (Stapelordnungen), Fehlordnungen, etc. zu berücksichtigen sind, die in Evaporiten vernachlässigt werden können,
- im Ton die Reaktionskinetik eine besondere Rolle spielt, während Salzsysteme meist sehr schnell reagieren und die Wechselwirkungen auf der Basis von Gleichgewichtsbetrachtungen untersucht werden können.

Ein weiteres Problem toniger Sedimente ist, dass viele der vorliegenden Messdaten aufgrund des Einsatzes unterschiedlicher Messverfahren und Auswertemethoden nur eingeschränkt vergleichbar sind und eine statistische Auswertung, die im Hinblick auf eine Definition oder Spezifikation von Materialeigenschaften erforderlich ist, nur bedingt vorliegt.

Im Hinblick auf die geochemische Modellierung der chemischen Barrierewirkung ist des Weiteren hervorzuheben, dass nach /4-103/ für das Medium Ton thermodynamische Standarddaten wichtiger Festphasen, insbesondere Tonphasen fehlen, so dass Modellrechnungen für Standorte im Ton nur sehr eingeschränkt möglich sind (/4-105/; siehe auch Anhang 8 und 9 /4-103/). Kinetische Reaktionsdaten zur Auflösung von Mineralphasen sind für Silikate, Feldspäte, Glimmer und einige Verwitterungsprodukte verfügbar. Es wird jedoch von /4-103/ betont, dass bei Tonsystemen die Prozesse sehr langsam und unter Beteiligung metastabiler Phasen ablaufen und die Verfügbarkeit von Oberflächen relevant ist. Diese Größen sind standortspezifisch. In Anhang 10 sind Stabilitätsdiagramme nach thermodynamischen Daten angegeben.

Es ist daher zusammenzufassen, dass zur Endlagerung im Ton in Deutschland noch ein erheblicher Forschungsbedarf besteht, wobei neben dem radiologischen Schutzziel auch der Umwelt-/Grundwasserschutz zu betrachten ist.

5 Anhänge

Anhang 1

Strukturformeln von Montmorillonit und wichtigen dioktaedrischen Glimmermineralen nach /4-5/.

Montmorillonit	$M^{+}_{0,4}(Al_{1,5}Fe^{3+}_{0,1}Mg_{0,4})_{2,0}[Si_{4,0}O_{10}(OH)_2]$	(dioktaedrisch)
Muskowit	$K Al_2 [AlSi_3O_{10}(OH,F)_2]$	
Illit (Mittel)	$K_{0,7}M^{+}_{0,1}(Al,Fe^{3+})_{1,7}(Mg,Fe^{2+})_{0,3}[Si_{3,5}Al_{0,5}O_{10}(OH)_2]$	

Chemische Analysen von Montmorilloniten (Tonfraktion < 0,6 µm von Bentoniten) /4-5/.

	Kumhausen Niederbayern	Oberviecht Niederbayern	Tsukinuno Yamagata Japan	Polkville Mississippi USA	Upton Wyoming USA
Massenanteile in Prozent (Massen-%)					
SiO ₂	53,97	55,15	56,29	53,85	54,67
Al ₂ O ₃	17,06	17,54	18,79	17,69	19,35
Fe ₂ O ₃	2,04	2,08	1,40	1,60	1,84
FeO	0,37	0,20	0,50	0,47	0,37
MgO	3,48	4,17	3,61	4,50	2,57
CaO	0,12	0,11	0,15	0,08	0,11
Na ₂ O	0,32	0,90	0,26	0,33	0,26
K ₂ O	0,10	0,22	0,39	0,36	0,36
Fe ₂ O ₃ /FeO	5,5	10,4	2,8	3,4	5,0
Schichtla- dung	0,36	0,39	0,39	0,36	0,36
<i>Tetraederpositionen</i>					
Si	4,00	3,97	3,97	3,94	3,95
Al	--	0,03	0,03	0,06	0,05
<i>Oktaederpositionen</i>					
Al	1,49	1,46	1,53	1,47	1,59
Fe ³⁺	0,11	0,12	0,07	0,09	0,10
Fe ²⁺	0,03	0,01	0,03	0,02	0,03
Mg	0,39	0,44	0,39	0,49	0,28
Σ Kat.	2,02	2,03	2,02	2,07	2,00
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	3,7	12,0	2,3	4,5	3,3
<i>Zwischenschichtpositionen</i>					
M ⁺	0,36	0,39	0,39	0,36	0,36

Anhang 2

Chemische Analysen von Illiten (< 0,5 µm Ø) /4-5/.

	Interlake, Williston Basin, Montana		Silver Hill, Jefferson Canyon, Montana		Eau Claire, Illinois Basin, Illinois	
	roh	Na ₂ CO ₃ behandelt	roh	Na ₂ CO ₃ behandelt	roh	Na ₂ CO ₃ behandelt
	Massenanteile in Prozent (Massen-%)					
SiO ₂	51,5	51,1	55,1	53,6	53,6	52,2
TiO ₂	0,77	0,79	0,63	0,66	0,82	0,81
Al ₂ O ₃	28,5	28,2	22,0	20,6	21,7	21,2
Fe ₂ O ₃	0,61	0,54	5,28	4,91	2,81	2,87
FeO	0,91	0,91	1,34	1,56	1,24	1,27
MgO	3,0	2,7	2,8	3,0	3,4	3,5
CaO	0,05	0,06	0,02	0,02	0,03	0,03
Na ₂ O	0,10	0,14	0,08	0,10	0,08	0,10
K ₂ O	9,07	8,91	8,04	7,81	7,08	7,12
Fe ₂ O ₃ /FeO	0,67	0,59	3,94	3,15	2,27	2,26
KAV [mval/100 g]	12	10	15	14	20	19
<i>Tetraederpositionen</i>						
Si	3,42	3,44	3,65	3,68	3,69	3,67
Al	0,58	0,56	0,35	0,32	0,31	0,33
<i>Oktaederpositionen</i>						
Al	1,65	1,67	1,37	1,35	1,45	1,42
Fe ³⁺	0,03	0,03	0,26	0,25	0,14	0,15
Fe ²⁺	0,05	0,05	0,08	0,09	0,07	0,08
Mg	0,30	0,27	0,28	0,30	0,35	0,37
Σ Kat.	2,03	2,02	1,99	1,99	2,01	2,02
<i>Zwischenschichtpositionen</i>						
Ca ²⁺	0,01	0,01	--	--	--	--
K ⁺	0,77	0,77	0,68	0,68	0,62	0,64
M ⁺	0,05	0,04	0,06	0,06	0,08	0,08
Σ Lad.	0,84	0,83	0,74	0,74	0,70	0,72

Anhang 3

Dichte	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	pH
<i>Meerwassereinlass (Saline #1)</i>							
[g/cm ³]	Millimol pro kg Wasser (mmol/kg H ₂ O)						[-]
1,028	496	11,5	57,7	11,6	588	29.8	
1,063	1.191	26,7	115,6	16,9	1.324	70.2	8,60
1,062	1.208	32,2	137,5	22,0	1.460	73.1	8,35
1,072	1.403	35,4	160,5	24,5	2.346	85.2	8,35
1,092	1.527	37,6	186,4	25,1	1.783	93.4	8,45
1,085	1.686	42,9	191,9	28,8	1.960	89.8	8,00
<i>Gips- (CaSO₄-) Sättigung</i>							

Veränderung der chemischen Zusammensetzung von Meerwasser bei zunehmender Evaporation nach /2-64/

Dichte	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	pH
<i>Meerwassereinlass (Saline #1)</i>								
[g/cm ³]	Milligramm pro Liter Lösung (mg/l)							[-]
1,024	11.300	414	1.250	391	20.300	2.790	69.7	8,19
1,025	11.300	427	1.300	390	20.500	2.880	72.4	
1,025	11.500	463	1.450	428	20.800	2.890	73.5	
1,028	13.200	510	1.540	466	22.700	3.210	78.0	8,15
1,041	18.900	688	2.300	754	32.900	4.880	117	8,33
<i>Calcit- (CaCO₃-) Sättigung</i>								
1,050	22.600	837	2.950	823	41.700	5.760	138	8,43
1,060	27.200	1.010	3.480	962	49.700	7.280	174	8,53
1,076	35.500	1.310	4.080	1.220	61.200	8.850	219	8,35
1,084	37.800	1.470	4.530	1.540	69.000	10.100	234	8,11
<i>Gips- (CaSO₄-) Sättigung</i>								
<i>Meerwassereinlass (Saline #1)</i>								
[g/cm ³]	Millimol pro kg Wasser (mmol/kg H ₂ O)							[-]
1,024	497	10,7	52,0	9,87	579	29,4	0,883	8,19
1,025	497	11,1	54,1	9,85	585	30,3	0,917	
1,025	506	12,0	60,4	10,8	594	30,5	0,931	
1,028	582	13,2	64,2	11,8	649	33,9	0,990	8,15
1,041	839	17,9	96,5	19,2	947	51,8	1,49	8,33
<i>Calcit- (CaCO₃-) Sättigung</i>								
1,050	1.010	21,9	124	21,0	1.210	61,5	1,77	8,43
1,060	1.220	26,6	147	24,7	1.440	78,1	2,24	8,53
1,076	1.600	34,8	174	31,6	1.790	95,6	2,85	8,35
1,084	1.710	39,2	194	40,1	2.030	110	3,05	8,11
<i>Gips- (CaSO₄-) Sättigung</i>								

Veränderung der chemischen Zusammensetzung von Meerwasser bei zunehmender Evaporation nach /2-65/

Anhang 4

Material	Opalinuston	Callovo-Oxford	FEBEX-Bentonit
Einheit	mol/l	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	mol/l
Na ⁺	0,25	4,17 x 10 ⁻²	3,5 x 10 ⁻²
K ⁺	5,5 x 10 ⁻³	5,4 x 10 ⁻³	1,9 x 10 ⁻⁴
Mg ²⁺	2,3 x 10 ⁻²	7,68 x 10 ⁻³	1,6 x 10 ⁻²
Ca ²⁺	3,1 x 10 ⁻²	9,74 x 10 ⁻³	7,4 x 10 ⁻³
Sr ²⁺	3,0 x 10 ⁻⁴		7,1 x 10 ⁻⁵
Fe(tot)	4,0 x 10 ⁻⁶	6,44 x 10 ⁻⁵	n. b.
F ⁻	1,2 x 10 ⁻⁴		n. b.
Cl ⁻	0,311	7,19 x 10 ⁻²	6,2 x 10 ⁻²
Br ⁻	n. b.		6,1 x 10 ⁻⁵
SO ₄ ²⁻	2,7 x 10 ⁻²	4,40 x 10 ⁻³	6,3 x 10 ⁻³
HCO ₃ ⁻	1,6 x 10 ⁻³		1,1 x 10 ⁻³
Carbonat		1,44 x 10 ⁻³	
Al ³⁺	6,0 x 10 ⁻⁶	9,26 x 10 ⁻⁹	1,3 x 10 ⁻⁵
SiO ₂ (aq)	2,8 x 10 ⁻⁴		1,8 x 10 ⁻⁴
Si-total		9,44 x 10 ⁻³	
C(anorg. tot)	2,4 x 10 ⁻³		
pH	6,9	7,3	7,49
Eh		-185 mV	

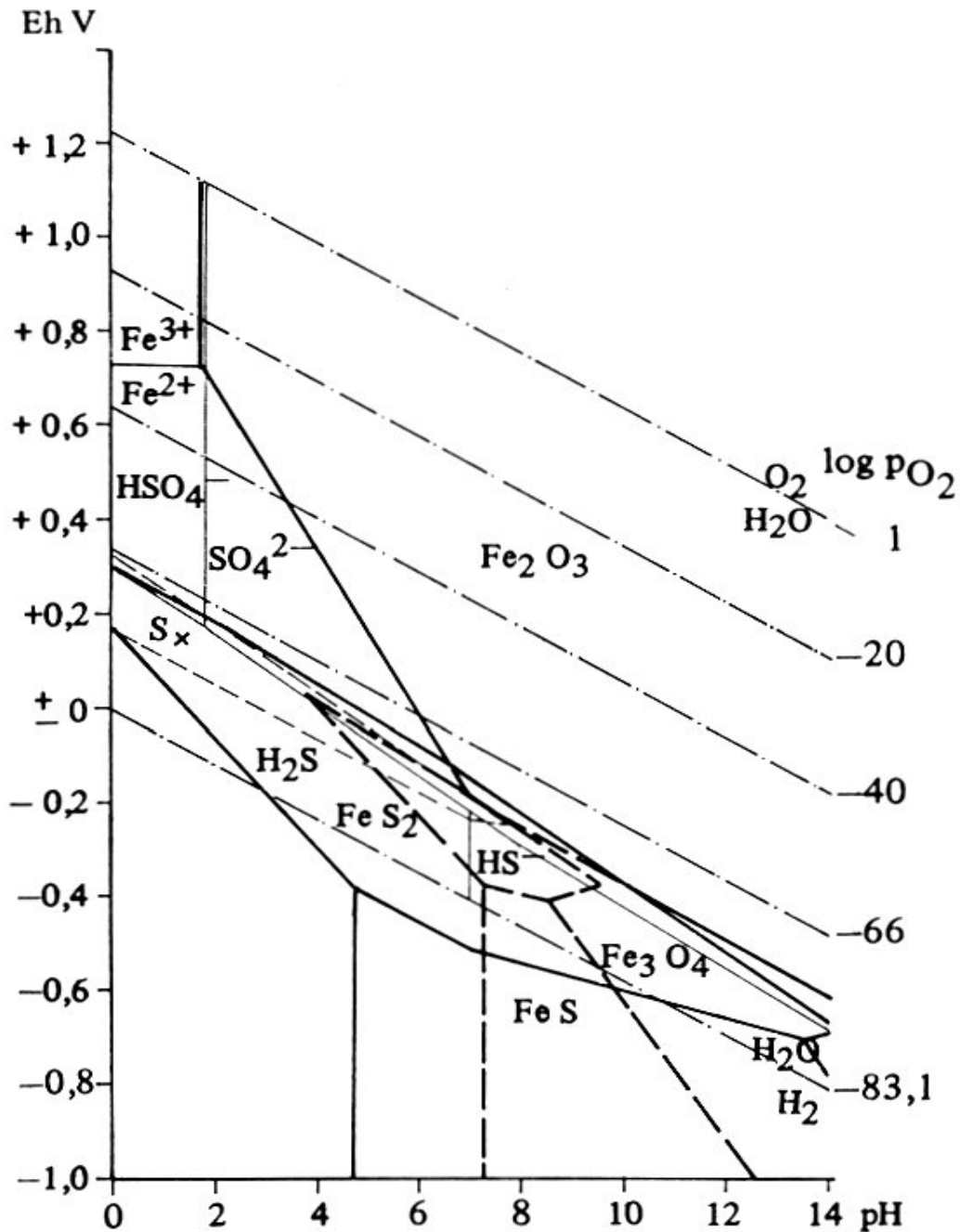
n. b.: nicht bestimmt

Porenwasserzusammensetzung im Opalinuston, Schweiz /2-14/, in der Callovo-Oxford-Formation in Bure, Frankreich und dem als Versatzstoff untersuchten spanischen FEBEX-Bentonit

Anhang 5

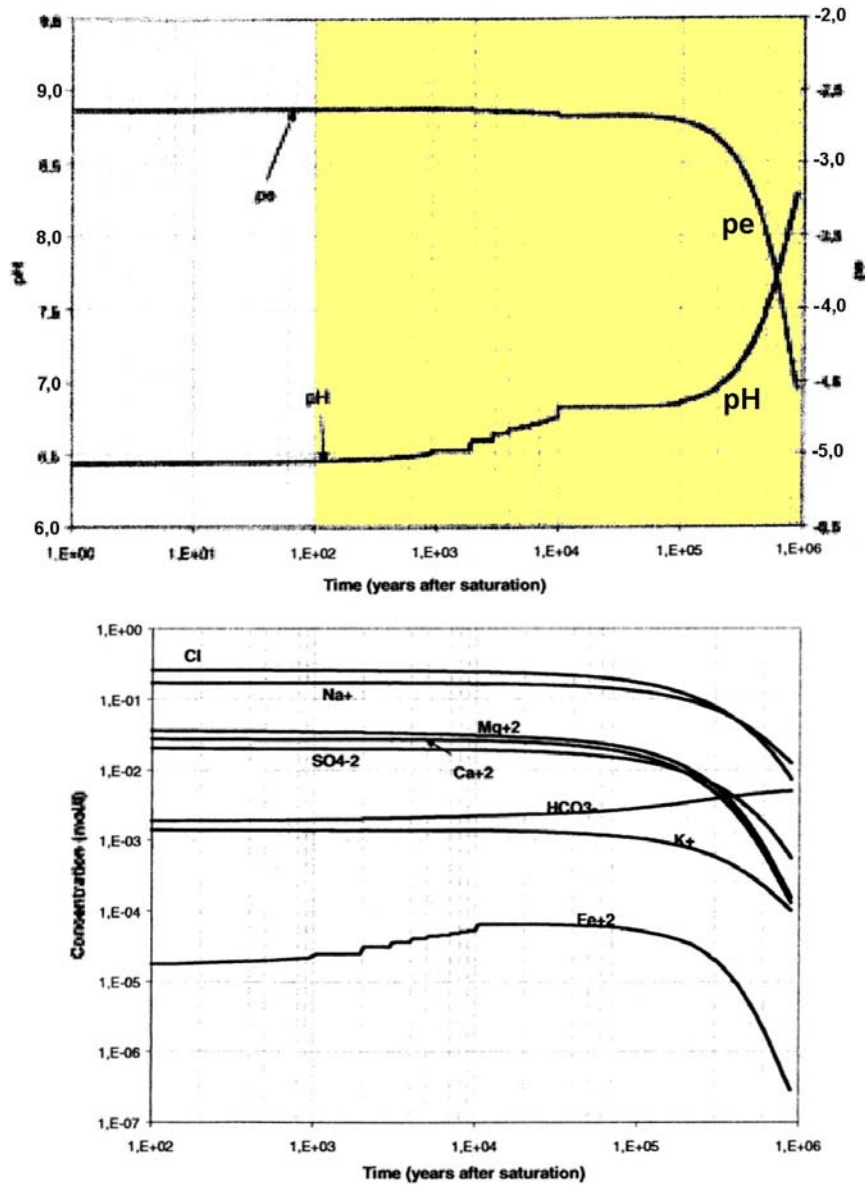
Gestein	Kieserit. Hartsalz	Umw.- Sylvinit	Kainitit	Anhydr. Hartsalz	Kieserit. Hartsalz	Sylvinit
Lagerstätten- Bezirk	Werra-Fulda			Südharz	Süd-Hannover	
Stratigraphie	Flöz Hessen	Flöz Thürin- gen	Flöz Hessen	Flöz Staßfurt		Flöz Ronnen- berg
Halit	18 – 44	43	40	59	59	59,5*
Sylvin	36 – 52	45	2	21	14	28,9
Carnallit	0,2 – 3,6	4	--	--	2,2	8,1
Kainit	0,0 – 7,2	0,5	53	--	--	--
Kieserit	4 – 29	7	3	--	22	2,3
Anhydrit	0,1 – 1,7	Spuren	--	20	n. b.	1,2
Langbeinit	0,0 – 2,5	--	--	--	k. A.	--
Polyhalit	--	0,5	2	--	--	--
Wasserun- lösl. Minerale	0,01 – 0,06	k. A.	0,01	k. A.		

Durchschnittliche Zusammensetzung einiger Evaporitgesteine (kieseritisches und anhydritisches Hartsalz, Umwandlungssylvinit, Sylvinit und Kainitit) nach /4-106/. Zahlenwerte in Massen-%; n. b.: nicht bestimmt; k. A.: keine Angabe. Index*: +Akzessorien.



Stabilitätsfelder von Fe-Oxiden, Fe-Sulfiden, Fe-Ionen und S-Komplexen in wäßrigen Lösungen bei 25 °C und 1 atm. Grenzen des Feldes von kristallinem Schwefel für die S-Gesamtkonzentration von 10^{-1} m dünn gestrichelt, Grenzen der Stabilitätsfelder von Fe-Sulfiden bei der S-Gesamtkonzentration von 10^{-1} m dick ausgezogen und bei 10^{-6} m dick gestrichelt. Grenzen der Festkörper für die Aktivität der Fe-Ionen von 10^{-6} m, Sauerstoffpartialdrücke (atm) im Stabilitätsfeld von H₂O gestrichelt.

Anhang 7



Entwicklung des pe- und pH-Wertes (oben) und der Konzentration der gelösten Hauptbestandteile (unten) der Porenlösung von Bentonit bei Kontakt des Bentonits mit der Porenlösung eines Granits. Am linken Bildrand sind jeweils die initialen Daten der Porenlösung des Bentonits dargestellt. Zu Beginn der Berechnung wurde eine Temperatur von 85 °C angenommen. Die Redoxbedingungen sind gekoppelt an das Verhalten von Fe²⁺.

Anhang 8

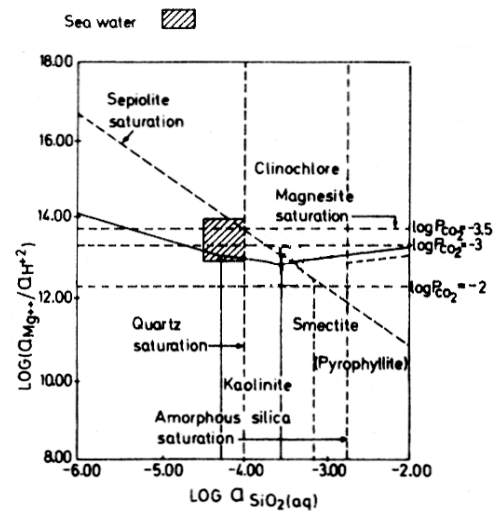
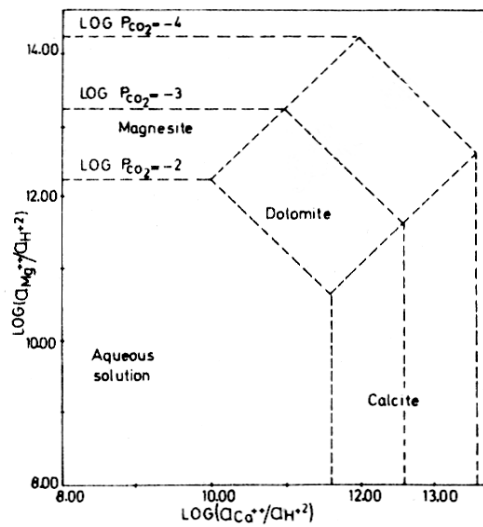
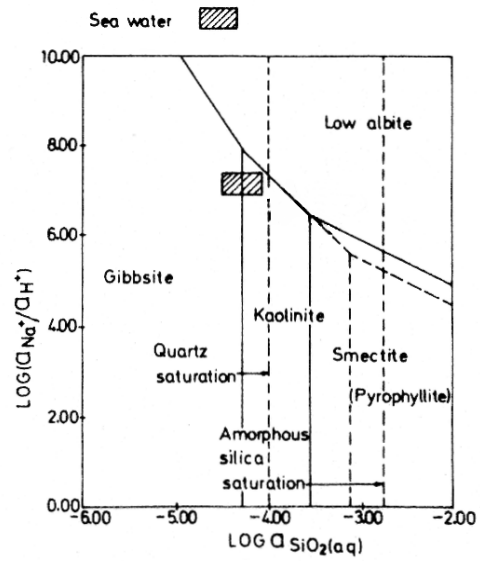
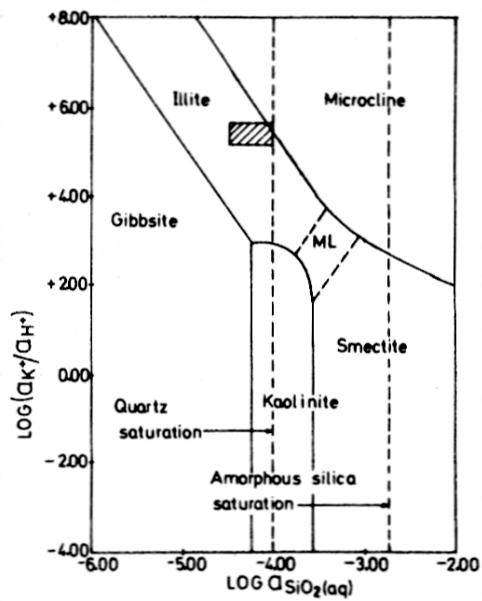
Darstellung zum Kenntnisstand der thermodynamischen Datenbasen (TDB) und Informationen zu geochemischen Prozessen von Schadstoffen aus einem Endlager für radioaktive Abfälle verändert /4-103/.

	Steinsalz	Ton bzw. „sonstige Gesteine mit Tonüberdeckung“
Geochemische Bedingungen	pH: nicht gepuffert Eh: nicht gepuffert Hohe Ionenstärken (1 bis 6 mol/l in NaCl bzw. 15 mol/l in MgCl ₂)	pH: 6,9 bis 8,2 Eh -140 bis -240 mV Ton: I = 0,1 bis 0,5 mol/l
	Hohe Ionenstärken → Pitzer-Modellparameter für aquatische Spezies erforderlich	Relativ niedrige Ionenstärken → Modellierung aquatischer Spezies mit SIT-Ansatz möglich (I < 0,5 m: Modellparameter ohne signifikante Bedeutung).
TDB für Wirtsgesteine und Komponenten ihrer wässrigen Lösungen (25°C)	Konsistenter Satz von Standarddaten und Modellparametern (HMW) für das Hexäre System vorhanden (hohe Qualität)	Qualität und Konsistenz der verfügbaren Festphasen-Daten fraglich (insbesondere bei festen Silicatphasen und gelösten Si-Spezies)
TDB für Mineralphasen und deren aquatische Spezies (25°C)	Erweiterter HMW-Datensatz für oxydische, hydroxidische und carbonathaltige Festphasen sowie der aquatischen Spezies im System Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO ₄ -OH-HCO ₃ -CO ₃ -CO ₂ -H ₂ O bekannt (hohe Qualität). Daten für weitere Mineralien nicht hinsichtlich Qualität und Konsistenz überprüft.	
	Pitzer-Parameter für das o.g. System im HMW-Datensatz enthalten.	SIT-Koeffizienten bekannt oder abschätzbar
TDB für feste nicht-radioaktive Abfall- und Matrixkomponenten und deren aquatische Spezies (25°C)	Zement: Qualität und Konsistenz der verfügbaren Daten nicht abgesichert und überprüft. Eisen: Festphasen-Daten bedingt verfügbar (hohe Unsicherheiten). Standarddaten für aquatische Fe- und Si-Spezies nicht vollständig bekannt.	
	Pitzer-Parameter z.T. unbekannt	SIT-Koeffizienten bekannt oder abschätzbar
TDB für Radionuklide (Festphasen und aquatische Spezies, 25°C)	Thermodynamische Standarddaten für die wichtigsten reinen Radionuklid-Festphasen und aquatischen Spezies gut abgesichert. Wichtigste Defizite: Si-Spezies, Misch- und Sekundärphasen (solid solutions), Plutonium-Redoxchemie.	
	Pitzer-Koeffizienten für Spaltprodukt-Ionen von Cs, I, Sr, Ra, Tc gut bekannt. Gültigkeitsbereich der Parameter für Actinid-Spezies (Th, U, Np, Pu, Am, Cm) in der Regel auf NaCl-Lösungen beschränkt. Extrapolationen zu hohen Ionenstärken (MgCl ₂ -Lösungen) mit Unsicherheiten verbunden.	SIT-Koeffizienten bekannt oder abschätzbar.

Anhang 9

Darstellung zum Kenntnisstand der thermodynamischen Datenbasen (TDB) und Informationen zu geochemischen Prozessen von Schadstoffen aus einem Endlager für radioaktive Abfälle verändert /4-103/.

	Steinsalz	Ton bzw. „sonstige Gesteine mit Tonüberdeckung“
Temperatur-Abhängigkeit thermodynamischer Standarddaten und Modellparameter	Bekannt für die Komponenten des hexären Systems der ozeanischen Salze (zuverlässige Daten).	Verfügbar für einige Wirtsgesteins- und Mineralphasen, z.T. bis 300°C (Qualität und Konsistenz nicht abgesichert).
	Nicht verfügbar für Festphasen, aquatische Spezies und Modellparameter der Radionuklide und Abfallkomponenten. Ansätze zur Extrapolation thermochemischer Daten mit steigender Temperatur unsicher (nicht belastbar)	
Kolloide	Radionuklid-Eigenkolloide (hohe Relevanz bei tetravalenten Actiniden) oder Kolloide der Wirtsgesteine, Matrix- und Abfallkomponenten (Träger für sorbierte oder inkorporierte Radionuklide) können z.Zt. nicht thermodynamisch beschrieben werden. Quantitative Daten sind nur für einige spezifische Fälle bekannt. (Kenntnisstand unbefriedigend).	
	Geringer Einfluss von Wirtsgestein-Kolloiden zu erwarten.	Zum Teil hohe Konzentrationen von oxidisch/hydroxidischen und silikatischen Wirtsgestein-Kolloiden zu erwarten (i.A. höhere Kolloid-Stabilität bei niedriger Ionenstärke). Kein kolloidgetragener Transport im kompaktierten Tonsystem möglich.
Sorption	Keine Sorption zu erwarten.	Für Modellsysteme sind Sorptionsdaten für Radionuklid-Spezies an einzelnen Mineralphasen vorhanden (Oberflächenkomplexierungs-Modell). Problem der Übertragbarkeit: real vorhandene Oberflächen, z. B. bei Verwitterungsprodukten, sind nicht genau definiert bzw. unbekannt.
Kinetisch kontrollierte Prozesse	Zur Kinetik der Auflösung von Abfallkomponenten und Mineralphasen existieren phänomenologische Datenbasen. Löslichkeitskontrolle durch metastabile Festphasen (für eine Reihe von Fällen gut bekannt) muss bei thermodynamischen Modellrechnungen im jeweiligen Einzelfall berücksichtigt werden.	
Reaktionen im Kontakt mit Grundwasser	Schnelle Auf- und Umlösevorgänge der Wirtsgestein-Phasen (Salze), Gleichgewichtseinstellung modellierbar.	Reaktionen und Umwandlungen der Tonmineral-Phasen sehr langsam ($\Delta G \approx 0$)



Stabilitätsdiagramme nach thermodynamischen Daten /4-108/

6 Literaturverzeichnis

- /1-1/ Engelmann, H.-J. et al: Direkte Endlagerung ausgedienter Brennelemente, Systemanalyse Mischkonzept, Abschlussbericht, DEAB T30, Peine, Januar 1990
- /1-2/ Engelmann, H.-J. et al: Direkte Endlagerung ausgedienter Brennelemente, DEAB (02 E 8201), Systemanalyse Endlagerkonzepte, Abschlussbericht, Hauptband, DEAB, T59, DBE, Peine, 1995
- /1-3/ Filbert, W. & Engelmann, H.-J.: Aktualisierung des Konzeptes Endlager Gorleben; Abschlussbericht, Rev. 01, Peine, 1998
- /1-4/ Filbert, W. et al: Gegenüberstellung von Endlagerkonzepten im Salz und Tongestein (FKZ 02E9511), Hauptband, DBE TECHNOLOGY GmbH, Peine, Dezember 2004
- /1-5/ Filbert, W. et al: Gegenüberstellung von Endlagerkonzepten im Salz und Tongestein (FKZ 02E9511), Anlagenband 1, Internationale Endlagerkonzepte im Wirtsgestein Ton, DBE TECHNOLOGY GmbH, Peine, Dezember 2004
- /1-6/ Filbert, W. et al: Gegenüberstellung von Endlagerkonzepten im Salz und Tongestein (FKZ 02E9511), Anlagenband 2, Vergleich der technischen Endlagerkonzepte im Wirtsgestein Salz und Ton, DBE TECHNOLOGY GmbH, Peine, Dezember 2004
- /1-7/ Filbert, W. et al: Gegenüberstellung von Endlagerkonzepten im Salz und Tongestein (FKZ 02E9511), Anlagenband 3, Sicherheit in der Betriebsphase, DBE TECHNOLOGY GmbH, Peine, Dezember 2004
- /1-8/ Filbert, W. et al: Gegenüberstellung von Endlagerkonzepten im Salz und Tongestein (FKZ 02E9511), Anlagenband 4, Sicherheit in der Nachbetriebsphase, DBE TECHNOLOGY GmbH, Peine, Dezember 2004
- /1-9/ Amelung, P. & Kutowski, J.: Gegenüberstellung von Endlagerkonzepten im Salz und Tongestein (FKZ 02E9511), Anlagenband 5, Vergleich der Wirtsgesteine Ton-/Tonstein und Steinsalz in den Ablagerungsräumen der Norddeutschen Senke und des Süddeutschen Molassebeckens, DBE TECHNOLOGY GmbH, Peine, Dezember 2004

- /1-10/ Hoth, P., Schulz, P., Fischer, M., Krull, P.: Geowissenschaftliche Mindestanforderungen im Auswahlverfahren für Endlagerstandorte - Überprüfung der Anwendbarkeit bei Tongesteinsvorkommen in Deutschland; BGR, Berlin, 2002

- /1-11/ Hoth, P., Wirth, H., Schulz, P., Krull, P.: Tonformationen in Deutschland als mögliche Barriere- oder Wirtsgesteine für die Endlagerung radioaktiver Abfälle; BGR, Hannover, 2002

- /1-12/ Arbeitskreises Auswahlverfahren Endlagerstandorte AkEnd: Auswahlverfahren für Endlagerstandorte – Empfehlungen des AKEnd - Arbeitskreises Auswahlverfahren Endlagerstandorte. Dezember 2002

- /2-1/ Bailey S.W.: Hydrous Phyllosilicates. - Reviews in Mineralogy, 19, Miner. Soc. of America, 1988

- /2-2/ Gillott, J.E.: Clay in engineering geology. - Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam/Oxford/New York/Tokyo, p. 468, 1987

- /2-3/ Grim, R.E. & Güven, N.: Bentonites - Geology, Mineralogy, Properties and Uses. Developments in Sedimentology 24. Elsevier, Amsterdam, 1978

- /2-4/ Heim, D.: Tone und Tonminerale. Enke, Stuttgart, 1990

- /2-5/ Jasmund, K. & Lagaly, G.: Tonminerale und Tone: Struktur, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt, 490 S., Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1993

- /2-6/ Mason, B. & Moore, C. B.: Grundzüge der Geochemie, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1985

- /2-7/ Degens, E. T.: Geochemie der Sedimente, F. Enke-Verlag, Stuttgart, 1968

- /2-8/ Matthes, S.: Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1987

- /2-9/ Wedepohl, K. H.: Handbook of Geochemistry, Vol. I, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1969

- /2-10/ NAGRA: Projekt Opalinuston - Synthese der geowissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse, Nagra Technischer Bericht (NTB) 02-03, Wettingen, Schweiz, 2002

- /2-11/ Hekel, U.: Forschungsvorhaben Gebirgseigenschaften mächtiger Tonsteinserien. - Zwischenbericht über die Voruntersuchungen des Geologischen Landesamtes Baden-Württemberg, Freiburg (unveröffentlicht) (Bibliothek BGR), 1989

- /2-12/ Riedel, H.: Schwermetallgehalte im Sedimentgestein (Braunjura a) als mögliche geogene Grundwasserbelastung. Diplomarbeit Universität Stuttgart - zitiert in: Schmidt 1996, 1989

- /2-13/ NAGRA: Projekt Opalinus Clay, Safety report, Nagra Technical Report (NTB) 02-05, Wettingen, Schweiz, 2002

- /2-14/ Taubald, H., Bauer, A., Schäfer, H., Geckeis, H., Satir, M. & Kim, J.I.: Experimental investigation of the effect of high pH-solutions on the Opalinus shale and the Hammerschmiede Smectite. Clay Minerals, Vol. 35, 515-524, 2000

- /2-15/ Dietl, G.: The Braunjura in SW Germany. Stuttgarter Beiträge zur Naturkunde Serie B, Nr. 25, 1977

- /2-16/ Kobler, H. U.: Geochemische, sedimentologische und ökologische Untersuchungen im Braunen Jura Alpha (Opalinuston) der Schwäbischen Alb. Arbeiten des Geologisch-Paläontologischen Institutes der Universität Stuttgart (TH), N.F.66, 1972

- /2-17/ Schott, W. (Leit.): Paleogeographischer Atlas der Unterkreide von Nordwestdeutschland. Erläuterungen, BGR Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, 1969

- /2-18/ Gaida, K. H., Gedenk, R., Kemper, E., Michaelis, W., Scheuch, R., Schmitz, H. H. & Zimmerle, W.: Lithologische, mineralogische und organisch-chemische Untersuchungen an Tonsteinen und Tonmergelsteinen der Unterkreide Nordwestdeutschlands (unter besonderer Berücksichtigung der Schwarzschiefer). Geologisches Jahrbuch Reihe A, Heft 58, 15-47, 1981

- /2-19/ Hiss, M. & Schönfeld, J. (Red.): Die Kreide der Bundesrepublik Deutschland. Stratigraphie von Deutschland III. Courier Forschungsinstitut Senckenberg, CFS 226, Frankfurt, 2000

- /2-20/ Kemper, E.: Das Klima der Kreide-Zeit. Geologisches Jahrbuch Reihe A, Heft 96, Hannover, 1987
- /2-21/ Kemper, E.: Die Wende Barrême/Apt. Untersuchungen an Profilen des Borealgebietes. Geologisches Jahrbuch Reihe A, Heft 141, Hannover, 1995
- /2-22/ Baldschuhn, R., Binot, F., Fleig, S. & Kockel, F.: Geotektonischer Atlas von Nordwest-Deutschland und dem deutschen Nordsee-Sektor - Strukturen, Strukturentwicklung, Paläogeographie. Geologisches Jahrbuch Reihe A, Heft 153, 3-95, 2001
- /2-23/ Brockamp, O.: Nachweis von Vulkanismus in Sedimenten der Unter- und Oberkreide in Norddeutschland. Geologische Rundschau, Vol. 65, 162-173, 1976
- /2-24/ Benesch, M., Heydemann, A., Kühn, V. & Usdowski, E.: Mineralogie von Mittel- und Oberalb-Sedimenten aus dem Niedersächsischen Becken unter besonderer Berücksichtigung der Tonmineralogie, Beiträge Jahrestagung Freiberg, DTTG-Band 4, 12-17, 4 Abb., Freiberg, 1996
- /2-25/ Pusch, R.: The Buffer and Backfill Handbook. Part 1: Definitions, basic relationships and laboratory methods. Technical Report TR-02-20, SKB Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, 2002
- /2-26/ Hekel, U.: Zwischenergebnisse aus dem Forschungsprojekt "Gebirgseigenschaften mächtiger Tonsteinserien". Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft, Vol. 141, 275-280, 1990
- /2-27/ Haas, R.: Bedeutung der Isothermenmessung an Tonen. Mitteilungen des Institutes für Bodenforschung und Baugeologie Abteilung Baugeologie, Universität für Bodenkultur Wien, Reihe Angewandte Geowissenschaften, Heft 1: Tonminerale und Geotechnik, 26-40, 1991

- /2-28/ Eckhardt, F.-J.: Geotechnische Probleme der marinen Unterkreide Niedersachsens; Mitteilungen des Institutes für Bodenforschung und Baugeologie der Universität für Bodenkultur Wien, Reihe: Angewandte Geowissenschaften, Heft 1 Tonmineralogie und Geotechnik, Wien;1991
- /2-29/ GSF (Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH), Institut für Tieflagerung: Eignungsprüfung der Schachtanlage Konrad für die Endlagerung radioaktiver Abfälle, Abschlussbericht Band I (GSF – T 136), 1982
- /2-30/ Riebe, B., Bunnenberg, C. & Erten, N. H.: Organophiler Bentonit und Vermiculit als Anionenadsorber. I. Einfluss von Temperatur und unterschiedlichen Gleichgewichts-Lösungen auf die Iodadsorption an organophilem Bentonit und Vermiculit. Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe DTTG, Band 8, 178-185, 2001
- /2-31/ Suter, D.; Biehler, D.; Blaser, P. & Hollmann, A.: Derivation of a Sorption Data Set for the Gorleben Overburden; Proc. DisTec1998, Int. Conf. On Rad. Waste Disp., Sept. 9-11, 1998, section 6, p. 581-584, 1998
- /2-32/ Pearson, F. J., Arcos, D, Bath, A., Boisson, J. Y., Fernández, A. M., Gäbler, H. E., Gaucher, E, Gautschi, A., Griffault, L., Hernán, P. & Waber, H. N.: Mont Terri Project - Geochemistry of Water in the Opalinus Clay Formation at the Mont Terri Rock Laboratory. Berichte des BWG, Serie Geologie, No. 5, Bern, 2003
- /2-33/ Heling, D.: Ton- und Siltsteine. In: Füchtbauer, H. (Hrsg.) Sedimentpetrologie. Teil II: Sedimente und Sedimentgesteine. 4. Auflage, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Se. 185 – 232, 1988
- /2-34/ Appel, D. & Habler, W.: Quantifizierung der Wasserdurchlässigkeit von Gesteinen als Voraussetzung für die Entwicklung von Kriterien zur Grundwasserbewegung. Phase 1: Überprüfung der Datenbasis für die Ableitung von Kriterien zu Wasserdurchlässigkeit. Hannover und Alfeld, 2001
- /2-35/ Yong, R. N. & Warkentin, B. P.: Introduction to Soil Behaviour, The Macmillan Company, New York, 1966

- /2-36/ BGR: Zusammenfassende Betrachtung mineralogischer und petrographischer Untersuchungen zur Charakterisierung der Dogger-, Malm- und Kreideschichten der Schachtanlage Konrad. – BGR-Bericht (Eckhardt, F.-J- & Gerardi, J.), 23 S., Archiv-Nr. 106809, Hannover, 1990
- /2-37/ Müller-Vonmoos, M. & Kohler, E. E.: Geotechnik und Entsorgung. In Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt (ed. K. Jasmund und G. Lagaly), pp. 312-357. Steilkopff Verlag, 1993
- /2-38/ Benipa: Overview of disposal concepts for clay and granite. Deliverable D-1 Rev.0, 2001
- /2-39/ Brigaud, F. & Vasseur, G.: Mineralogy, porosity and fluid control on thermal conductivity of sedimentary rocks. Geophys. J., 98: 525–542, 1989
- /2-40/ Horai, K. I.: Thermal conductivity of rock-forming minerals. J. Geophys. Res., 76, 1278–1308, 1971
- /2-41/ Herrmann, A. G.; Knake, D.; Schneider, J. & Peters, H.: Geochemistry of Modern Seawater and Brines from Salt Pans: Main components and bromine distribution. Contr. Mineral. and Petrol., 40: 1–24, 1973
- /2-42/ Engelhardt v., W.: Die Bildung von Sedimenten und Sedimentgesteinen. Schweizerbart'sche I Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1973
- /2-43/ Berry, F. A. F.: Relative factors influencing membrane filtration effects in geologic environments. Chem. Geol., 4: 295–302, 1969
- /2-44/ Dickey, P. A.: Patterns of chemical composition of deep subsurface waters. AAPG Bulletin, 50: 2472-2478, 1966
- /2-45/ GRS: Sealf-sealing Barriers of Clay/Mineral Mixtures in a Clay Repository; GRS – 212, ISBN 3-931995-79-8), 2005
- /2-46/ Braitsch, O.: Entstehung und Stoffbestand der Salzlagerstätten. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1962
- /2-47/ Braitsch, O.: Salt deposits, their origin and composition. Springer-Verlag, New York, p. 297, 1971

- /2-48/ Herbert, H.-J.: Zur Geochemie und geochemischen Modellierung hochsalinarer Lösungen mineralischer Rohstoffe. Geol. Jb., Reihe D; zugl. Kiel, Univ. Habil.-Schr., 1996, 2000
- /2-49/ Herrmann, A. G.: Über das Vorkommen einiger Spurenelemente in Salzlösungen aus dem deutschen Zechstein. Kali u. Steinsalz, 3, 7: 209-220, 1961
- /2-50/ Herrmann, A. G.: Rühe, S. & Usdowski, E.: Fluid Inclusions: Neue Erkenntnisse über den Stoffbestand NaCl-gesättigter Meerwasserlösungen im Zechstein 3. Kali u. Steinsalz, 12, 4: 115-124, 1997
- /2-51/ Herrmann, A. G.: Siewers, U.; Harazim, B.; Lodziak, J.; Weck, H.-D. & Straßburg, S.: Die Herkunft von Haupt-, Neben- und Spurenelementen in Salzlösungen der Zechsteinevaporite Mittel- und Norddeutschlands. Kali u. Steinsalz, 13, 14: 97-109; Glückauf, 136, 12: 771-783, 2000
- /2-52/ Kühn, R.: Rubidium als geochemisches Leitelement bei der lagerstättenkundlichen Charakterisierung von Carnalliten und natürlichen Salzlösungen. Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 5: 107-115, 1963
- /2-53/ Mattenklott, M.: Die Bromid- und Rubidiumverteilung in Carnallitgesteinen. Kriterien für die Genese mariner Evaporite. Diss. TU Clausthal, Math.-Naturwiss. Fakultät, 214 S, 1994
- /2-54/ Borstel v., L. E.: Lösungen in marinen Evaporiten. BfS-Schriften, BfS-SCHR-10/93; ISSN 0937-4469, 1993
- /2-55/ Herrmann A. G.: Gase in marinen Evaporiten. PTB informiert 2/88, Fachbeiträge zur Sicherstellung und zur Endlagerung radioaktiver Abfälle, 33 S, 1988
- /2-56/ Hölting B.: Hydrogeologie: Einführung in die allgemeine und angewandte Hydrogeologie. Enke: Stuttgart, 1996
- /2-57/ Garrels, R. M.: Mineral Equilibria, at low temperature and pressure. Harper and Brothers, New York, 254 Seiten, 1960
- /2-58/ Berner, R.: Iron: Behavior during Weathering, Sedimentation and Diagenesis. In: K.H. Wedepohl (Ed.) – Handbook of Geochemistry. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1970

- /2-59/ Puigdomenech I. & Taxén C.: Thermodynamic data for copper. Implications for the corrosion of copper under repository conditions Svensk Kärnbränslehantering AB (SKB), Technical Report TR-00-13, 2000
- /2-60/ Dahmke, A., Schulz, H. D., Kölling, A., Kracht, F. & Lücke, A.: Schwermetallspuren und geochemische Gleichgewichte zwischen Porenlösung und Sediment im Wesermündungsgebiet. Ber. Fachbereich Geowiss. Univ. Bremen, Nr. 12, BMFT-Projekt MFU 0562, 168 S, 1991
- /2-61/ Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. Band 1 Physikalische Eigenschaften der Gesteine. Teilband a, Angenheister, G. (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1982
- /2-62/ Arbeitskreises Auswahlverfahren Endlagerstandorte AkEnd: Auswahlverfahren für Endlagerstandorte – Empfehlungen des AKEnd - Arbeitskreises Auswahlverfahren Endlagerstandorte. Dezember 2002
- /2-63/ Jobmann, M. & Amelung, P.: Untersuchungen zur Sicherheitstechnischen Auslegung eines Generischen Endlagers im Tongestein: GENESIS, Jahresbericht 2003, Februar 2004
- /2-64/ Brantley, S. L.; Crerar, D. A.; Moller, N. & Weare, J. Geochemistry of a modern marine evaporite: Bocana de Virrila, Peru. J. Sed. Petrol. 54: 447-462, 1984
- /2-65/ McCaffrey, M. A.; Lazar, B. & Holland, H. D.: The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br- and K+ with halite. J. Sed. Petrol., 57, 5: 928-937, 1987
- /3-1/ Sicherheitskriterien für die Endlagerung radioaktiver Abfälle in einem Bergwerk. Rdschr. D. BMI vom 20.04.1983 – RS – AGK3 – 51579/2
- /3-2/ Krenkler, K.: Chemie des Bauwesens. Band 1: Anorganische Chemie. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980
- /3-3/ NAGRA: Projekt Opalinus Clay, Safety report, Nagra Technical Report (NTB) 02-05, Wettingen, Schweiz, 2002

- /3-4/ Marschall, P.; Croisé, J.; Schlieckenrieder, L.; Boisson, J.Y., Vogel, P. & Yamamoto, S.: Synthesis of hydrological investigations at the Mont Terri site (Phases 1 - 5). Mont Terri Technical Report TR 2001-02, Geotechn. Inst. Ltd., Bern, Switzerland , 2003
- /3-5/ Schlüsler, K. H.: Der Baustoff Beton. Grundlagen der Strukturbildung und der Technologie. 1. Auflage, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 1990
- /3-6/ Schäffler, H.; Bruy, E. & Schelling, G.: Baustoffkunde. Aufbau und Technologie, Arten und Eigenschaften, Anwendung und Verarbeitung der Baustoffe. 8. Auflage, Vogel Buchverlag, Würzburg, 2000
- /3-7/ Knoblauch, H. & Schneider, U.: Bauchemie. 5. Auflage, Werner Verlag GmbH & Co. KG, Düsseldorf, 2001
- /3-8/ Benedix, R.: Bauchemie. Einführung in die Chemie für Bauingenieure. 2. Auflage, B.G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 2003
- /3-9/ Wendehorst, R.: Baustoffkunde. 26. Auflage, Vincentz Verlag, Hannover, 2004
- /3-10/ Bothe, H. & Engelhardt, H.-J.: Verfüllung von Strecken auf der Schachtanlage Konrad. NEWS Informationen aus dem Tiefbau (BUT aktuell), 2/99: 4-8, 1999
- /3-11/ DIN Fachbericht 100: Beton – Zusammenstellung von DIN EN 206-1 Beton – Teil 1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität und DIN 1045-2 Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton – Teil 2: Beton; Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität. 1. Auflage, 2001
- /3-12/ Heinrichs, H.; Brumsack, H. J. & Lange, H.: Emissionen von Stein- und Braunkohlekraftwerken der Bundesrepublik Deutschland. Fortschr. Miner. 62, 1: 79-105, 1984
- /3-13/ DIN EN 450-1: Flugasche für Beton – Teil 1: Definition, Anforderungen und Konformitätskriterien, Mai 2005
- /3-14/ Grauer, R.: Bentonit als Verfüllmaterial im Endlager für hochaktiven Abfall: Chemische Aspekte. - EIR - 576, 1986

- /3-15/ Grim, R. E. & Güven, N.: Bentonites, Geology, Mineralogy, Properties and Uses. - Develop. Sedimentology, 24, Elsevier, Amsterdam/Oxford/New York, p. 256, 1978
- /3-16/ Lagaly, G. (Kiel): Montmorillonit - ein recht seltsames Mineral. - Beih. z. Eur. J. Mineral., Vol. 3, No. 1: 161, 1991
- /3-17/ Schmidt, W.; Sitz, P. & Kessler, J.: Physikalische und chemische Eigenschaften von Bentonit als Verfüll- und Versiegelungsmaterial bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle. - NAGRA Technische Berichte NTB 93-37, 240 S, 1993
- /3-18/ Unger, H. J.: Die Bentonite in Ostniederbayern. Chemismus, Entstehung, Lagerung, Verbreitung und industrielle Einsatzmöglichkeiten. - DOKUMENTA naturae, 59: 43 - 57, 8 Abb., 5 Tab., München, 1990
- /3-19/ Unger, H. J.; Fiest, W. & Niemeyer, A.: Die Bentonite der ostbayerischen Molasse und ihre Beziehungen zu den Vulkaniten des Pannonischen Beckens. - Geol. Jb., D96: 67 - 112, 8 Abb. 6 Tab., 1 Taf., 1990
- /3-20/ Unger, H. J. & Niemeyer, A.: Bentonitlagerstätten zwischen Mainburg und Landshut und ihre zeitliche Einstufung. - Geol. Jb., D 71: 59 - 93, 21 Abb., 2 Tab., 2 Taf., 1985
- /3-21/ Vogt, K.: Bentonite Deposits in Lower Bavaria. - Geol. Jb., D39: 47 - 68, 1 fig., 13 tabs, 1980
- /3-22/ Vogt, K. & Köster, H. M.: Zur Mineralogie, Kristallchemie und Geochemie einiger Montmorillonite aus Bentoniten. - Clay Min., 13: 25 - 43, 1978
- /3-23/ Pacovský, J.: Verification of replacing bentonite by montmorillonitic clays. Report Czech Technical University Prague, Faculty of Civil Engineering. Centre of Experimental Geotechnics, p. 55, 2003
- /3-24/ Müller-Vonmoos, M. & Kahr, G.: Mineralogische Untersuchungen von Wyoming-Bentonit MX-80 und Montigel. NAGRA Technischer Bericht NTB 83-12, 1983
- /3-25/ Madsen, F. T.: Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. Clay Minerals, Vol. 33, 109-129, 1998

- /3-26/ Pusch, R., Muurinen, A., Lehtikoinen, J. Bors, J. & Erikson, T.: Microstructural and chemical parameters of bentonite as determinants of waste isolation efficiency. Final report. European Commission, Luxembourg, 1999
- /3-27/ Melkior, T., Mourzagh, D., Yahiaoui, S. Thoby, D., Alberto, J.C., Brouard, C. & Michau, N.: Diffusion of an alkaline fluid through clayey barriers and its effect on the diffusion properties of some chemical species. Applied Clay Sciences, Vol. 26, 99-107, 2004
- /3-28/ Tessier, D., Dardaine, M., Beaumont, A. & Jaunet, A. M.: Swelling pressure and microstructure of an activated swelling clay with temperature. Clay Minerals, Vol. 33, 255-267, 1998
- /3-29/ Pusch, R., Takase, H. & Benbow, S.: Chemical processes causing cementation in heat-affected smectite - The Kinnekulle bentonite. Technical Report. TR 98-25, SKB Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, 1998
- /3-30/ JNC H12: Project to establish the Scientific and technical Basis for HLW Disposal in Japan, JNC TN1410, Tokyo, Japan, 2000
- /3-31/ García-Gutiérrez, M., Missana, T., Mingarro, M., Samper, J., Dai, Z. & Molinero, J.: Solute transport properties of compacted Ca-bentonite used in FEBEX project. Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 47, 127-137, 2001
- /3-32/ Jasmund, K. & Lagaly, G.: Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt. - Steinkopff Verlag Darmstadt, 490 S, 1993
- /3-33/ Manning, D. A. C., Hall, P. L. & Hughes, C.R. (Eds.): Geochemistry of Clay-Pore Fluid Interactions. Chapman & Hall, London, 1993
- /3-34/ Bors, J.; Riebe, B. & Dultz, S.: Einfluss sorbierter Kationen auf Oberflächenladung und Gefügebildung bei Ton. Ber. DTTG e.V., Band 6 „Tone in der Geotechnik und Baupraxis“, S. 60–68, 1998
- /3-35/ Dultz, S. & Bors, J.: Untersuchungen an HDPy+-Montmorillonit hinsichtlich des Einsatzes als Anionen- und Kationenadsorber in der Geotechnik. Ber. DTTG e.V., Band 6 „Tone in der Geotechnik und Baupraxis“, S. 88–97, 1998

- /3-36/ Dultz, S. & Bors, J.: Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides. II. Chemical and mineralogical properties of HDPy-montmorillonite. Applied Clay Science, Vol. 16, 15-29, 2000
- /3-37/ Bors, J.; Platko, A. & Dékány, I.: Adsorption behaviour of Iodide ($^{125}\text{I}^-$) and Cesium ($^{134}\text{Cs}^+$) in HDPy-Humate Complexes. Ber. DTTG e.V., Band 8 „Tone in der industriellen Anwendung“, S. 1–8, 2001
- /3-38/ Gehrt, S. & Dultz, S.: Organophiler Bentonit und Vermiculit als Anionenadsorber. II. Kennzeichnung des Austauschers und das Sorptionsverhalten für Chromat (VI). Ber. DTTG e.V., Band 8 „Tone in der industriellen Anwendung“, S. 67, 2001
- /3-39/ Riebe, B., Bunnenberg, C. & Erten, N. H.: Organophiler Bentonit und Vermiculit als Anionenadsorber. I. Einfluss von Temperatur und unterschiedlichen Gleichgewichts-Lösungen auf die Jodsorption an organophilem Bentonit und Vermiculit. Ber. DTTG e.V., Band 8, „Tone in der industriellen Anwendung“, S. 178-185, 2001
- /3-40/ Riebe, B. & Bunnenberg, C.: Jodsorption an organophilem Bentonit und Vermiculit unter dem Einfluss hochsalinerer Lösungen. Ber. DTTG e.V., Band 9, Beiträge zur Jahrestagung Wien, 18.-20.09.2002, S. 201, 2002
- /3-41/ Fröschl, H.: Sorptionseigenschaften organophiler Tonminerale. Ber. DTTG e.V., Band 9, Beiträge zur Jahrestagung Wien, 18.-20.09.2002, S. 33, 2002
- /3-42/ Czurda, K. & Weiß, T.: Flugasche-Zeolithe als Sorptionsmedium in reaktiven Ton-Barrieren. Ber. DTTG e.V., Band 6 „Tone in der Geotechnik und Baupraxis“, S. 74–87, 1998
- /3-43/ Ayora, C.; Chinchón, S.; Aguado, A. & Guirado, F.: Weathering of iron sulfides and concrete alteration: Thermodynamic model and observation in dams from Central Pyrenees, Spain. In: Cement and Concrete Research, Vol. 28, No. 4, pp. 591 – 603, 1998
- /3-44/ Degens, E. T.: Geochemie der Sedimente, F. Enke-Verlag, Stuttgart, 1968

- /3-45/ NAGRA: Projekt Opalinuston - Synthese der geowissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse, NAGRA Technischer Bericht (NTB) 02-03, Wettingen, Schweiz, 2002
- /3-46/ Odler, I. & Stassinopoulos, E. N.: Über die Zusammensetzung der Porenflüssigkeit hydratisierter Zementpasten. TIZ-Fachberichte, 106, 6: 394-401, 1982
- /3-47/ Gunkel, P.: Die Zusammensetzung der flüssigen Phase erstarrender und erhärtender Zemente. Beton-Information 23, 1: 3-8, 1983
- /3-48/ Locher, F. W.; Richartz, W.; Sprung, S. & Rechenberg, W.: Erstarren von Zement. Teil IV: Einfluss der Lösungszusammensetzung. Zement-Kalk-Gips, 4: 225-231, 1983
- /3-49/ Smolczyk, H.-G.: Flüssigkeit in den Poren des Betons – Zusammensetzung und Transportvorgänge in der flüssigen Phase des Zementsteins. Beton-Informationen, 1-84: 3a, 1984
- /3-50/ Meng, B. & Wiens, U.: Einfluss von Puzzolanen als Betonzusatzstoff auf die Alkalität der Porenlösung. In: Werkstoffwissenschaften und Bausanierung. (Hrsg. Wittmann, F.H. & Gerdes, A.), S. 1655-1669, 1996
- /3-51/ Kasbohm, J.; Henning, K.-H. & Herbert, H.-J.: Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen am Bentonit MX80. Ber. DTTG e.V., Band 6 „Tone in der Geotechnik und Baupraxis“, S. 228–236, 1998
- /3-52/ Deutscher Beton-Verein e.V. (DBV): DBV-Sachstandsbericht Betonoberfläche - Betonrandzone. Fassung November 1996, redaktionell überarbeitet 2004
- /3-53/ Thury, M.: Das Felslabor Mont Terri. NAGRA informiert, 31, Dezember, 33-44, 1997
- /3-54/ DIN 4030-1: Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase; Grundlagen und Grenzwerte, Juni 1991
- /3-55/ Deutscher Beton-Verein e.V. (DBV) (1996): DBV-Sachstandsbericht Chloride im Beton. Fassung April 1996

- /3-56/ DIN 50900-2: Korrosion der Metalle – Begriffe – Teil 2: Elektrochemische Begriffe, Juni 2002

- /3-57/ Hölting, B.: Hydrogeologie: Einführung in die allgemeine und angewandte Hydrogeologie. Enke: Stuttgart, 1996

- /4-1/ Arbeitskreis Auswahlverfahren Endlagerstandorte AkEnd: Auswahlverfahren für Endlagerstandorte – Empfehlungen des AKEnd - Arbeitskreises Auswahlverfahren Endlagerstandorte, Dezember 2002

- /4-2/ NAGRA: Projekt Opalinuston - Synthese der geowissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse, Nagra Technischer Bericht (NTB) 02-03, Wettingen, Schweiz

- /4-3/ Sacchi, E., Michelot, J.-L., Pitsch, H., Lalieux, P., Aranyossy, J.-F.: Extraction of water and solutes from argillaceous rocks for geochemical characterisation: Methods, processes, and current understanding; Hydrogeology Journal, 9, 17 – 33, 2001

- /4-4/ Ortiz, L.; Volckaert, G. & Mallants, D.: Gas generation and migration in Boom clay, a potenzial host rock formation for nuclear waste storage Eng. Geol., 64, 2-3: 287-296, 2002

- /4-5/ Jasmund, K. & Lagaly, G.: Tonminerale und Tone: Struktur, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt, 490 S., Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1993

- /4-6/ Colenco Power Engineering AG, Suter, D., Blaser, P., Brandl, H. & Fritz, M.: Gasentwicklung im Endlager für radioaktive Abfälle Morsleben (ERAM) durch mikrobielle Aktivitäten und radiolytische Prozesse. Colenco Bericht 4149/28, Baden, 1999
- /4-7/ Moreno, L., Skagius, K., Södergren, S., Wiborgh, M.: PROJECT SAFE, Gas related processes in SFR. Kemakta Konsult AB, R-01-11, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, Sweden, 2001

- /4-8/ Jockwer, N. & Wieczorek, K.: Untersuchung zur Gasfreisetzung und Wasserverteilung im OPALINUS-Ton des Mont Terri, GRS-181, 2002

- /4-9/ Cuadros, J. & Altaner, S. P.: Characterization of mixed-layer illite-smectite from bentonites using microscopic, chemical, and X-ray methods: constraints on the smectite-to illite transformation mechanism. Amer. Mineral. 83 (7-8): 762-774, 1998

- /4-10/ Glasman, J. R.; Larter, S.; Briedis, N. A. & Lundegard, P. D.: Shale Diagenesis in the Bergen High Area, North Sea. *Clays Clay Min.* 37, 2: 97-112, 1989
- /4-11/ Leoni, L., Polizzano, C. & Sartori, F.: Nuclear waste repositories in clays: the Oriatico Metamorphic Aureole analogy. *Applied Clay Science*, Vol. 1, 385-408, 1986
- /4-12/ Hueckel, T. & Pellegrini, R.: Reactive plasticity for clays: application to a natural analog of longterm geomechanical effects of nuclear waste disposal. *Engineering Geology*, Vol. 64, 195-215, 2002
- /4-13/ Techer, I., Lancelot, J., Clauer, N., Liotard, J. M. & Avocat, T.: Alteration of a basaltic glass in an argillaceous medium: The Salagou dike of the Lodève Permian Basin (France). Analogy with an underground nuclear waste repository. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, 1071-1086, 2001
- /4-14/ Roberson, H. E. & Lahann, R. W.: Smectite to illite conversion rates: Effects of solution chemistry. *Clays Clay Min.* 29: 129-135, 1981
- /4-15/ SKB Svensk Kärnbränslehantering AB: Deep repository for spent nuclear fuel. SR 97 – Post-closure safety. Main Report Volume I + II. Technical Report TR-99-06. SKB Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, 1999
- /4-16/ Pusch, R. & Karnland, O.: Physico/chemical stability of smectite clays. *Engineering Geology*, Vol. 41, 73-85, 1996
- /4-17/ Köster, H. M.: Die Berechnung kristallchemischer Strukturformeln von 2:1-Schichtsilikaten unter Berücksichtigung der gemessenen Zwischenschichtladungen und Kationenumtauschkapazitäten sowie die Darstellung der Ladungsverteilung in der Struktur mittels Dreieckskoordinaten. *Clay Miner.* 12: 45-54, 1977
- /4-18/ Nadeau, P. H. & Bain, D. C.: Composition of some smectites and diagenetic illitic clays and implications for their origin. *Clays Clay Miner.* 34: 455-464, 1986
- /4-19/ Lippmann, F.: The solubility products of complex minerals, mixed crystals, and three-layer clay minerals. *N. Jb. F. Miner. Abh.* 130 (3): 243-263, 1977

- /4-20/ Lippmann, F.: Stabilitätsbeziehungen der Tonminerale. N. Jb. F. Miner. Abh. 136 (3): 287-309, 1979
- /4-21/ Hofmann, H.: Einfluss konzentrierter Salzlösungen auf die physikochemischen Eigenschaften quellfähiger Tonminerale: Konsequenzen für den Einsatz von Bentonit als Versatzmaterial in einem Endlager für schwach- und mittelradioaktive Abfälle in Salzformationen. Diss. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Naturwiss.-Mathemat. Gesamtfakultät, 2003
- /4-22/ Kurzweil, H. & Johns, W. D.: Diagenetische Veränderungen an tonigen Sedimenten des Wiener Beckens. Fortschr. Miner. 59, Beiheft 1: 107-108, 1981
- /4-23/ Schäfer, B. & Müller, W.: Untersuchungen zur Gasbildung in Abfällen unter den Bedingungen eines salinaren Endlagers. ISTec-A-529, Köln, 2001
- /4-24/ Elliott, W. C.; Edenfield, A. M.; Wampler, J. M.; Matisoff, G. & Long, P. E.: The kinetics of smectite to illite transformation in Cretaceous bentonites, Cerro Negro, New Mexico. Clays Clay Miner. 47 (3): 386-396, 1999
- /4-25/ Degens, E. T.: Geochemie der Sedimente. Enke-Verlag, 1968
- /4-26/ Heller-Kallai, L.: Montmorillonite-alkali halide interaction: A possible mechanism for illitization. Clays Clay Min. 23: 462-467, 1975
- /4-27/ Inoue, A.: Potassium fixation by clay minerals during hydrothermal treatment. Clays & Clay Min. 31: 81-91, 1983
- /4-28/ Sass, B. M.; Rosenberg, P. E. & Kittrick, J. A.: The stability of illite/smectite during diagenesis: An experimental study. Geochim. Cosmochim. Acta 51: 2103-2115, 1987
- /4-29/ Eberl, D. D.; Velde, B. & McCormick, T.: Synthesis of illite-smectite from smectite at earth surface conditions and high pH. Clay Min. 28: 49-60, 1993
- /4-30/ Meunier, A., Velde, B. & Griffault, L.: The reactivity of bentonites: a review. An application to clay barrier stability for nuclear waste storage. Clay Minerals, Vol. 33, 187-196, 1998

- /4-31/ Blank, P. & Seifert, W.: Experimentelle Untersuchungen von Tonmineralumwandlung bei niedrigen Temperaturen. Schriftenreihe Geologische Wissenschaften, Vol. 5, 61-66, 1976
- /4-32/ Bucke, David P. & Mankin, Charles J.: Clay-mineral diagenesis within interlaminated shales and sandstones. J. Sed. Petrol. 41, 4: 971-981, 1971
- /4-33/ Kienzler, B., Schüßler, W & Metz, V.: Ermittlung von Eignungskriterien von geologischen Formationen für die Endlagerung radioaktiver Abfälle mittels geochemischer Analysen. Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, Karlsruhe, 2001
- /4-34/ Kasbohm, J., Venz, C., Henning, K. H. & Herbert, H. J.: Zu Aspekten der Langzeitstabilität von Bentonit in hochsalinaren Lösungen. Berichte der Deutschen Ton- u. Tonmineralgruppe DTTG, Band 7, 158-170, 2000
- /4-35/ Honty, M., Uhlík, P., Sucha, V., Caplovicova, M., Francú, J., Clauer, N. & Biron, A.: Smectite-to-illitealteration in salt-bearing bentonites (The East Slovak Basin). Clays and Clay Minerals, Vol. 52, 533-551, 2004
- /4-36/ GRS: Untersuchungen zur Quellung von Bentoniten in hochsalinaren Lösungen. Abschlussbericht Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, Herbert, H.-J. & Moog, H. C., GRS-179, ISBN 3-931995-47-X, 2002
- /4-37/ Shainberg, I.; Alperovitch, N. & Keren, R.: Effect of Magnesium on the Hydraulic Conductivity of Na-Smectite-Sand Mixtures. Clays Clay Miner. 36, 5: 432-438, 1988
- /4-38/ Herbert, H. J. & Moog, H.: Ion exchange, water uptake, swelling and swelling pressure of MX-80 bentonite in high saline brines. In: 23rd general assembly of the Eur. Geol. Soc., part 1, Society symposia, solid earth geophysics and geology, Vol. 1, pp. 267, 1998

- /4-39/ Herbert, H.-J. & Moog, H. C.: Cation exchange, interlayer spacing, and water content of MX-80 bentonite in high molar saline solutions. Eng. Geol. 54: 55-65, 1999
- /4-40/ Heling, D.: Ton- und Siltsteine. In: Füchtbauer, H. (Hrsg.) Sedimentpetrologie. Teil II: Sedimente und Sedimentgesteine. 4. Auflage, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, S. 185-232, 1988
- /4-41/ Aja, S. U.; Rosenberg P. E. & Kittrick, J. A.: Illite equilibria in solutions: I. Phase relationships in the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ between 25 and 250°C. Geochim. Cosmochim. Acta 55: 1353-1364, 1991
- /4-42/ Aja, S. U.; Rosenberg, P. E. & Kittrick, J. A.: Illite equilibria in solutions: II. Phase relationships in the system $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. Geochim. Cosmochim. Acta 55: 1365-1374, 1991
- /4-43/ Müller-Vonmoos, M., Kahr, G. & Madsen, F. T.: Bestimmung der Zwischenschichtladung von Smectit-Illit-Wechselagerungen in Kalium Bentoniten; in: Tributh, H. & Lagaly, G. (Hrsg.): Tagung der DTTG 10.-12. Mai 1989, Gießen, Berichte der deutschen Ton- und Tonmineralgruppe DTTG 1991, 131-155, 1989
- /4-44/ Müller-Vonmoos, M., Kahr, G. & Madsen, F. T.: Intercrystalline swelling of mixed-layer illite-smectite in K-bentonites. Clay Minerals, Vol. 29, 205-213, 1994
- /4-45/ Echle, W., Cevrim, M. & Düllmann, H.: Tonmineralogische, chemische und bodenphysikalische Veränderungen in einer Ton-Versuchsfläche an der Basis der Deponie Geldern-Pont. Schriftenreihe Angewandte Geologie Karlsruhe, Vol. 4, 99-121, 1988
- /4-46/ Srodon, J. & Eberl, D. D.: Illite. In: Bailey, S. W. (Ed.) Micas. Reviews in Mineralogy, 13, Mineralogical Society of America, p. 495-544, 1984
- /4-47/ Bjørkum, P. A.; Walderhaug, O. & Aase, N. E.: A model for the effect of illitization on porosity and quartz cementation of sandstones. J. Sed. Petrol. 63, 6: 1089-1091, 1993

- /4-48/ Brockamp, O.; Clauer, N. & Zuther, M.: K-Ar dating of episodic Mesozoic fluid migrations along the fault system of Gernsbach between the Moldanubian and Saxothuringian (Northern Black Forest, Germany). Geol. Rundsch. 83: 180-185, 1994
- /4-49/ Lanson, B.; Beaufort, D.; Berger, G.; Baradat, J. & Lacharpagne, J.-C.: Illitization of diagenetic kaolinite-to-dickite conversion series: Late-stage diagenesis of the lower Permian Rotliegend sandstone reservoir, offshore of the Netherlands. J. Sed. Research 66, 3: 501-518, 1996
- /4-50/ Nuclear Energy Agency: Gas Generation and Migration in Radioactive Waste Disposal Safety-relevant Issues Workshop Proceedings, Reims, France, 26-28 June 2000
- /4-51/ Horseman S. & Volkaert G.: Disposal of radioactive waste in argillaceous formations
in: Bently S. P., Engineering Geology of Waste Disposal, Geological Society Engineering Geology Special Publication No. 11, 179-191, 1996
- /4-52/ Rodwell, W. R., Harris, A.W., Horsemann S. T., Lalieux P., Müller W., Ortiz Amaya L. & Pruess K.: Gas migration and two-phase flow through engineered and geological barriers for a deep repository for radioactive waste - A joint EC/NEA status report, Nuclear science and technology series, EUR19122EN, Luxembourg, 1999
- /4-53/ Negron, A., Ramos, S., Blumenfeld, A. L., Pacheco, G. & Fripiat, J. J.: On the structural stability of monmorillonite submitted to heavy γ -irradiation. Clays and Clay Minerals, Vol. 50, 35-37, 2002
- /4-54/ Allen, C. C. & Wood, M. I.: Bentonite in nuclear waste disposal: A Review of research in support of the Basalt Waste Isolation Project. Applied Clay Science, Vol. 3, 11-30, 1988
- /4-55/ Knutsen, K., Su, Y., Keefer, K. D. & Orlando, T. M.: Mechanisms of radiolytic decomposition of complex nuclear waste forms. Proceedings of the international topical meeting on nuclear and hazardous waste management (SPECTRUM '96), Vol 1, 616-619, 1996

- /4-56/ Green, J. R., Schwarz, R. A., Hillesland, K. E., Roetmann, V. E. & Field, J. G.: Introduction to Radcalc: A Computer Program to Calculate the Radiolytic Production of Hydrogen from Radioactive Wastes in Packages Westinghouse Hanford Company, WHC-SA-2777-FP, 1995
- /4-57/ Kelm, M. & Bohnert, E.: Radiation chemical Effects in the Near Field of a Final Disposal Site – I: Radiolytic products formed in concentrated NaCl solutions Nuclear Technology, Vol. 129, 119-122, 2000
- /4-58/ Kelm, M. & Bohnert, E.: Radiation chemical Effects in the Near Field of a Final Disposal Site – I: Simulation of the Radiolytic Processes in concentrated NaCl solutions Nuclear Technology, Vol. 129, 123-130, 2000
- /4-59/ Schenk, R.: Untersuchungen über die Wasserstoffbildung durch Eisenkorrosion unter Endlagerbedingungen, NAGRA Technischer Bericht (NTB) 86-24, 1988
- /4-60/ Scharnweber, B. & Dörmer, H.: Jahresbericht 1988 über die Untersuchungen zum Korrosionsverhalten an metallischen Behälterwerkstoffen für die Endlagerung umschlossener Strahlenquellen. Institut für Energetik, Werkstofftechnikum Dresden, Berichtsnr. DFA.5087.88 F, 1988
- /4-61/ Schon, T. & Heidendael, M.: Wasserstoffbildung durch Metallkorrosion. FZJ JUEL – 3495, Jülich, 1997
- /4-62/ Holleman, A. F. & Wiberg, E.: Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Auflage, ISBN 3110126419, Berlin, 1995
- /4-63/ Hömig, H. E.: Metall + Wasser: Eine Einführung in die Korrosionskunde, Vulkan-Verlag Essen, ISBN: 3-8027-2694-4, 1991
- /4-64/ Brush, L. H., Molecke, M. A., Westermann, R. E., Francis, A. J., Gillow, J. B., Vreeland, R. H. & Reed, D. T.: Laboratory Studies of Gas Generation for the Waste Isolation Pilot Plant. Sandia National Laboratory SAND-92-2160C, Albuquerque, New Mexico, 1993
- /4-65/ Brush L. H.: Position Paper on Gas Generation in the Waste Isolation Pilot Plant (Draft). CONF-941244-1 Sandia National Laboratory Albuquerque, New Mexico, 1994

- /4-66/ Grauer, R., Knecht, B., Kreis, P. & Simpson, J. P.: Die Langzeitkorrosionsgeschwindigkeit des passiven Eisens in anaeroben alkalischen Lösungen Werkstoffe und Korrosion, 42, 637-642, 1991
- /4-67/ Kreis, P.: Wasserstoffentwicklung durch Korrosion von Eisen und Stahl in anaeroben, alkalischen Medien im Hinblick auf ein SMA-Endlager, NAGRA Technischer Bericht (NTB) 93-27, 1993
- /4-68/ Teleander, M. R. & Westermann, R. E.: Hydrogen Generation by Metal Corrosion in Simulated Waste Isolation Pilot Plant Environments. Sandia National Laboratories SAND92-7347, 1993
- /4-69/ Knoblauch, H. & Schneider, U.: Bauchemie. 5. Auflage, Werner Verlag GmbH & Co. KG, Düsseldorf, 2001
- /4-70/ ISTec: Auftreten gebirgsgebundener Gase und Gasentwicklung in einem Endlager für Wärme entwickelnde Abfälle im Ton. Institut für Sicherheitstechnologie (ISTec) GmbH, ISTec-A-878, 2004
- /4-71/ Schneider, L.: Korrosion- und Auslaugverhalten metallischer Werkstoffe mit und ohne Beschichtungen in einem salinen Endlager – Bericht über die Vorphase - Ingenieur- und Servicegesellschaft für Energie und Umwelt Leipzig GmbH, Berichtsnr. IfE – D 8/93, im Auftrag des Bundesministers für Forschung und Technologie, Kennzeichen KWA 5906, 1993
- /4-72/ Heyke, H.-E.: Grundlagen der allgemeinen Chemie und technischen Chemie. A. Hüthig Verlag GmbH, Heidelberg, 3. Auflage, ISBN 3-7785-0939-X, 1983
- /4-73/ Bauer, A. & Berger, G.: Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35 degrees and 80 degrees C. Appl. Geochem. 13 (7): 905-916, 1998
- /4-74/ Bauer, A. & Velde, B.: Smectite transformation in high molar KOH solutions. Clay Miner. 34: 259-273, 1999
- /4-75/ Bauer, A.; Schäfer, T.; Dohrmann, R.; Hoffmann, H. & Kim, J.I.: Smectite stability in acid salt solutions and the fate of Eu, Th and U in solution. Clay Min. 36: 93-103, 2001

- /4-76/ Bauer, A.; Claret, F.; Schäfer, T.; Griffault, L. & Lanson, B.: Alteration of clays in high pH solutions: A case study from the Callovo-Oxfordian formation, Meuse/Haute Marne underground laboratory. Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement. Int. Meeting, Reims, Frankreich, 9-12 Dezember 2002, abstracts p. 421-422, 2002
- /4-77/ Vieillard, P., Ramírez, S., Bouchet, A., Cassagnabère, A., Meunier, A. & Jacquot, E.: Alteration of the Callovo-Oxfordian clay from Meuse-Haute Marne Underground Laboratory (France) by alkaline solutions: II. Modelling of mineral reactions. Applied Geochemistry, Vol. 19, 1699-1709, 2004
- /4-78/ Ramírez, S., Cuevas, J., Vigil, R. & Leguey, S.: Hydrothermal alteration of "La Serrate" bentonite (Almeria, Spain) by alkaline solutions. Applied Clay Science, Vol. 21, 257-269, 2002
- /4-79/ Rassineux, F., Griffault, L., Meunier, A., Berger, G., Petit, S., Vieillard, P., Zellaoui, R. & Munoz, M.: Expandability-layer stacking relationship during experimental alteration of a Wyoming bentonite in pH 13,5 solutions at 25 and 60°C. Clay Minerals, Vol. 36, 197-210, 2001
- /4-80/ Bucher, F.; Kahr, G.; Madsen, F. T. & Mayor, P. A.: Wechselwirkung von abgebundenem Zement mit verdichteten Bentoniten: Quell-druckversuche mit anschliessenden mineralogischen Untersuchungen. NAGRA Technische Berichte (NTB) 93-25, rd. 35 Seiten, 1993
- /4-81/ Cama, J.; Ganor, J. & Lasaga, A. C.: The kinetics of smectite dissolution. In V. M. Goldschmidt Conference; extended abstracts, Vol. 58a (ed. Harte), pp. 140-141, Mineralogical Society, 1994
- /4-82/ Zysset, M. & Schindler, P. W.: The proton promoted dissolution kinetics of K-montmorillonite. Geochim. Cosmochim. Acta 60 (6): 921-931, 1996
- /4-83/ Carroll, D. & Starkey, H. C.: Reactivity of clay minerals with acids and alkalies. Clays Clay Miner. 19: 321-333, 1971
- /4-84/ Schramm, J.; Haese, R.; Olesch, M. & Schulz, H.: 57 Fe-Mössbauer-Spektroskopie und Eisengeochemie des Tiefseekerns GeoB 2814-3: Zentrales Argentisches Becken (Meteor Reise M29/2). Ber. DMG, Beih. Eur. J. Mineral., No. 1, S. 248, Bremen 1996

- /4-85/ Stucki, J. W.; Low, P. F.; Roth, C.B. & Golden, D. C.: Effects of oxidation state of octahedral iron on clay swelling. *Clays Clay Miner.* 32: 357-362, 1984
- /4-86/ Gates, W. P.; Wilkinson, H. T. & Stucki, J. W.: Swelling properties of microbially reduced ferruginous smectite. *Clays Clay Miner.* 41, 3: 360-364, 1993
- /4-87/ Pusch, R., Karnland, O., Lajudie, A., Lechelle, J. & Bouchet, A.: Hydrothermal field test with french candidate clay embedding steel heater in the Stripa mine. Technical Report TR-93-02, SKB Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, 1992
- /4-88/ Madsen, F. T.: Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Minerals*, Vol. 33, 109-129, 1998
- /4-89/ Decher, A.; Friedrich, G. & Heitfeld, K.-H.: Bedeutung der chemischen Zusammensetzung der Smektiten für die geotechnischen Eigenschaften der Bentonite. *Geotechnik* 16: 1-5, 1993
- /4-90/ Larue, J., Brasser, Th., Fischer-Appelt, K., Moenig, J., Kienzler, B., Schüßler, W. & Metz, V.: Indikatoren für die Erfüllung der allgemeinen Anforderung "günstige hydrochemische Bedingungen", Berichtband 2001. Anlage 1: Hydrochemischer Charakter von Tiefen-wässern in ausgewählten Regionen Deutschlands (Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit mbH, GRS); Anlage 2: Ermittlung von Eignungskriterien von geologischen Formationen für die Endlagerung radioaktiver Abfälle mittels geochemischer Analysen (Institut für Nukleare Entsorgungstechnik INE, FZK), 2001
- /4-91/ INE: Günstige hydrochemische Verhältnisse. Institut für Nukleare Entsorgungstechnik (INE), Forschungszentrum Karlsruhe. Kienzler, B.; Schüßler, W. & Metz, V., Unterauftrag der GRS, 2003
- /4-92/ INE: Ergebnisbericht über Forschung und Entwicklung 2003. Institut für Nukleare Entsorgungstechnik (INE), Forschungszentrum Karlsruhe. ISSN 0948-4310, 2003
- /4-93/ Fanghänel, Th. & Neck, V.: Aquatic chemistry and solubility phenomena of actinide oxides/hydroxides. *Pure Appl. Chem.* 74, 1895 ff, 2002

- /4-94/ Kienzler, B.; Schüßler, W., Metz, V.: Ermittlung von Eignungskriterien von geologischen Formationen für die Endlagerung radioaktiver Abfälle mittels geochemischer Analysen. Günstige hydrochemische Verhältnisse. Unterauftrag zum BfS-Vorhaben „Fachliche Unterstützung des BMU-Arbeitskreises zur Auswahl von Endlagerstandorten. FZK-INE 03/01, 2003
- /4-95/ Yamamura, T.; Kitamura, A.; Fukui, A. ; Nishikawa, S. ; Yamamoto, T. & Moriyama, H.: Solubility of U(VI) in highly basic solutions. Radiochim. Acta 83: 139 ff, 1998
- /4-96/ Pan, P. & Campbell, A. B.: The characterization of $\text{Np}_2\text{O}_5(\text{c})$ and its dissolution in CO_2 -free aqueous solution at pH 6 to 13 at 25°C. Radiochim. Acta 81: 73 ff, 1998
- /4-97/ Altmaier, M.; Neck, V.; Müller, R. & Fanghänel, Th.: Solubility of $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ in carbonate solution and the formation of ternary Th(IV) hydroxide-carbonate complexes. Radiochem. Acta, 2004
- /4-98/ Kitamura, A. & Kohara, Y.: Solubility of Np(IV) under carbonate conditions. Technical Report JNC TC8400 2001-006, Tokay Works, Japan Nuclear Fuel Cycle Development Inst., Muramatsu, Tokaimura, Nakagun, Ibaraki, Japan, 2001
- /4-99/ Lemire, R. J.; Boyer, G. D. & Campbell, A. B.: The solubilities of sodium and potassium dioxoneptunium (V) carbonate hydrates at 30, 50 and 75 °C. Radiochim. Acta 61, 57, 1993
- /4-100/ Östhols, E.; Bruno, J. & Grenthe, I.: On the influence of carbonate on mineral dissolution: III. The solubility of microcrystalline ThO_2 in CO_2 - H_2O media. Geochim. Cosmochim. Acta 58 : 613 ff, 1994
- /4-101/ Yamaguchi, T.; Sakamoto, Y. & Ohnuki, T.: Effect of the complexation on solubility of Pu(IV) in aqueous carbonate system. Radiochim. Acta 66/67, 9 ff, 1994

- /4-102/ Nitsche, H., Müller, A., Standifer, E. M., Deinhamer, R. S., Becraft, K., Prussin, T., Gatti, R. C.: Dependence of Actinide Solubility and Speciation on Carbonat Concentration and Ionic Strength in Groundwater.
In: Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, München, ISBN 3-486-64235-9, p. 27-32, Int. Conf. On Chemistry and Migration of Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, Jerez de la Frontera, 21.-25.10.1991, 1992
- /4-103/ INE: Sicherheitstechnische Einzelfragen. Geochemische Prozesse bei der Ausbreitung von Schadstoffen aus einem Endlager für radioactive Abfälle. Sichtung, Zusammenstellung und Bewertung von Daten zur geochemischen Modellierung. Abschlussbericht, Teil 1: Text-Teil. Altmaier, M.; Brendler, V.; Bosbach, D.; Kienzler, Chr.M.; Neck, V. & Richter, A., Inst. f. Nukleare Entsorgung (INE), Forschungszentrum Karlsruhe, FZK-INE 002/04, 2004
- /4-104/ Stephan Schmidt KG: Aspekte der Geochemie im Hinblick auf die Langzeitsicherheit eines Endlagers im Tongestein, 2004
- /4-105/ GRS: Sorptionsdatenbank SODA. Datenbank zur Bestandsaufnahme und Bewertung geochemischer Informationen zum Verhalten von Abfallinhaltsstoffen im Deckgebirge einer UTD/UTV. Brasser, Th.; Mönig, J.; Scherschel, C. & Veerhoff, M., Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-182, ISBN 3-931995-50-X, 2002
- /4-106/ Herrmann, A. G.; Käding, K.-C. & v. Struensee, G.: Kalisalzlagerstätten des Sulfat-Typs: Hattorf (Werra-Fulda-Bezirk) und Salzdettfurth (Bezirk Südhannover). Entstehung, Umbildung, Bergbau und wirtschaftliche Nutzung von Salzlagerstätten. DMG-Tagung, Exkursionen E2 und E5, 1980
- /4-107/ Thury, M.: Das Felslabor Mont Terri. NAGRA informiert, 31, Dezember, 33-44, 1997
- /4-108/ Helgeson, H. C., Delany, J. M., Nesbitt, H. W., and Bird, D. K., Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals: American Journal of Science, v. 278-A, p. 1-229, 1978

7 **Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 2-1:	Struktureller Aufbau der häufigen Tonminerale Kaolinit, Montmorillonit (Smektit), Muskovit (vgl. Illit, Sericit) und Chlorit	6
Abbildung 2-2:	Darstellung von Tonsedimenten im Dreistoffdiagramm Ton-Sand-Karbonat	7
Abbildung 2-3:	Verteilung von SiO_2 , $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$ in den häufigsten Sedimenttypen. Der nicht schraffierte Bereich umfasst sehr seltene oder nicht existente Sedimente /2-6/	8
Abbildung 2-4:	Klassifikation der ton- und kalkhaltigen Sedimente /2-8/	10
Abbildung 2-5:	Mengenverhältnis von Karbonat, Quarz und Tonmineralen von Tongesteinen /2-10/	10
Abbildung 2-6:	Tonmineralverteilung der Unterkreide-Tone Fraktion $< 0,63 \mu\text{m}$ /2-23/	12
Abbildung 2-7:	Tonmineralverteilung der Unterkreide-Tone in der Fraktion $0,63 \mu\text{m}$ /2-23/	2 - 13
Abbildung 2-8:	Lithologie, lithologische Kurzbeschreibung, Mineralbestand und organischer Kohlenstoffgehalt, Hauterive bis Alb, Schacht Konrad II, Salzgitter Bezirk /2-18/	14
Abbildung 2-9:	Porosität von Tonen und Tongesteinen in Abhängigkeit von der Versenkungstiefe nach /2-33/	19
Abbildung 2-10:	Statistische Verteilung der k_f -Werte von Ton/Tonstein und Mergelstein aus dem Tiefenbereich 300–1.100 m unter Geländeoberfläche (oben) sowie unabhängig der Tiefenlage (unten) /2-33/	20
Abbildung 2-11:	Tiefenabhängige Verteilung der k_f -Werte des Gesteinstyps Ton/Tonstein /2-33/	20
Abbildung 2-12:	Permeabilität als Funktion der Kationenbelegung /2-35/	21
Abbildung 2-13:	Ca-K-Mg-Diagramm mit den darstellenden Punkten von Formationswässern klastischer Sedimente, Meerwässer unterschiedlichen Evaporationsgrades und Salzlösungen des Zechsteins	26
Abbildung 2-14:	Abhängigkeit des Na- und Ca-Gehaltes von Formationswässern in Milligramm/Liter aus Sedimenten des Nordseebeckens sowie von Meerwasser (vgl. DIN 4030)	26

Abbildung 2-15:	Chemismus von Lösungen, während der Phase der Steinsalzausfällung. Konzentration von 2KCl, MgCl ₂ und MgSO ₄ in Abhängigkeit der Konzentration von 2NaCl	31
Abbildung 2-16:	Chemismus von Lösungen, während der Bildungsphase von KMg-Salzen (z.B. Carnallitit)	31
Abbildung 2-17:	Ternäre Diagramme Na-K-Mg und Ca-K-Mg	33
Abbildung 2-18:	Ternäre Diagramme Na-K-Mg und Ca-K-Mg	33
Abbildung 2-19:	Pourbaix-Diagramm von Schwefel bei einer Gesamtschwefelkonzentration von 0,02 mol/kg und einer Temperatur von 25 °C (links) sowie der korrespondierenden Eisenphasen (25 °C, 1 atm) /2-57/, /2-58/, /2-59	37
Abbildung 2-20:	Schematisches Zustandsdiagramm des Kohlendioxids (nicht maßstäblich)	39
Abbildung 2-21:	In Folge des Temperaturgradienten zu erwartende Temperaturzunahme im Süddeutschen Molassebecken nach /2-63/	44
Abbildung 3-1:	Wassergehalt wassergesättigter Luft in Abhängigkeit der Temperatur /3-2/	50
Abbildung 3-2:	Rankinsches Diagramm hydraulischer Bindemittel (Zemente, Betonzusatzstoffe Typ II)	52
Abbildung 4-1:	Phasenbeziehungen des Systems K ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -H ₂ O bei 25°C nach /4-40/ (oben) und /4-41/, /4-42/ (unten)	70
Abbildung 4-2:	Ladungsverteilung auf Tetraeder-, Oktaeder- und Zwischenschichtpositionen der dioktaedrischen 2:1-Schichtsilikate Illit und Montmorillonit /4-5/, /4-17/, /4-18/. Nach /4-19/, /4-20/, und /4-21/ sind Smektite metastabile Mischkristalle der Endglieder Muskovit, Pyrophyllit und Seladonit	71
Abbildung 4-3:	Beziehung der Erdölproduktion zu Alter und relativem Gehalt an Montmorillonit in Sedimentbecken der USA /4-25/	72
Abbildung 4-4:	Quellvermögen von Smektit in Tonen tiefer Sedimentationsbecken in Abhängigkeit von der Gebirgstemperatur /4-46/	73
Abbildung 4-5:	Pourbaix-Diagramm für Eisen bei 25 °C /4-72/	80
Abbildung 4-6:	H ₂ -Bildungsrate an kompaktiertem Mischabfall und zementiertem Metallschrotten /4-70/	82

Abbildung 4-7:	Eh-pH-Diagramm für Neptunium /4-33/, /4-96/. Bei Opalinuston (Schweiz) soll der Eh-Wert zwischen -0,14 bis -0,24 V variieren und der pH-Wert von 6,9 bis 8,2 (Callovo-Oxford, Bure, Frankreich pH 7,3, Eh -0,19 V)	86
Abbildung 4-8:	Löslichkeit von Americium als Funktion vom pH	87
Abbildung 4-9:	Löslichkeit von Am^{3+} und Am-Hydroxocarbonatkomplexen (Am_{tot}) in 5,6 M NaCl-Lösung, bei einem CO_2 -Partialdruck von 10^{-2} bar in Abhängigkeit vom pH	88
Abbildung 4-10:	Löslichkeit von Plutonium in 0,5 mol/l NaCl-Lösung bei verschiedenen CO_2 -Partialdrücken in Abhängigkeit vom pH ($-\log[\text{H}^+]$)	88

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Durchschnittliche chemische Zusammensetzung von Tonen (vgl. /2-8/, /2-9/)	9
Tabelle 2-2:	Mineralogischer Stoffbestand des Opalinustons nach /2-11/ und /2-12/ (A), durchschnittliche Zusammensetzung nach /2-13/ (B) sowie am Standort Mont Terri (C) nach /2-14/ in Massen-%	11
Tabelle 2-3:	Chemischer Stoffbestand des Opalinustons in Massen-% nach /2-14/, /2-15/. Nach /2-16/ ist der Anteil organischer Substanz (TOC) < 2 %	12
Tabelle 2-4:	Spezifische Oberflächen von Tonmineralen nach /2-25/	15
Tabelle 2-5:	Kationen-Austauschvermögen von Tonmineralen /2-5/	17
Tabelle 2-6:	Sorptionskoeffizienten eines Silt-Ton-Gemisches bestimmt in Experimenten [ml/g] mit unterschiedlichen Sediment/Lösungskombinationen nach /2-31/	18
Tabelle 2-7:	Resultate zur Kationenaustauschkapazität in meq/100 g vom Opalinuston Mont Terri. Mittelwerte von Messreihen verschiedener Labore /2-32/	18
Tabelle 2-8:	Durchschnittliche Wärmeleitfähigkeit (WLF) von Tonmineralen und möglicher Nebengemengeteile von Tonsedimenten /2-39/; Index * /2-40/	23
Tabelle 2-9:	Veränderung der chemischen Zusammensetzung von Meerwasser bei zunehmender Evaporation nach /2-41/ (vgl. Anhang 3)	25
Tabelle 2-10:	Analyseresultate von Proben der Bohrungen Wesendorf (Neokom-Wässer) nahe der Schachanlage Konrad /2-29/	27
Tabelle 2-11:	Eigenschaften und mittlere Zusammensetzung des Porenwassers im Opalinuston für 25°C /2-13/	28
Tabelle 2-12:	Chemischer Stoffbestand einer Gleichgewichtslösung Q, Gleichgewichtslösung Z (Quinäres System ozeaner Evaporite; Na-K-Mg-Cl-SO ₄ -H ₂ O) bei 25 °C	32
Tabelle 2-13:	Löslichkeit von CO ₂ in Wasser in Abhängigkeit vom p _{CO2}	39
Tabelle 3-1:	Chemischer Stoffbestand von Portland-Zementklinker (ZK), Hüttensand und Hochofenzement (HOZ), Filterstäube nach /3-12/, einer Steinkohlenflugasche (SFA) nach /3-13/ sowie von Tonschiefer	53
Tabelle 3-2:	Mineralogie verschiedener Bentonite	56

Tabelle 3-3:	Chemische Zusammensetzung von Bentonit MX-80 und Montigel /3-25/ in Massen-%	57
Tabelle 3-4:	Spurenelementgehalte in Bentoniten verglichen mit Durchschnittswerten für marine Tone und Tonschiefer nach /3-32/ in ppm [$\mu\text{g/g}$]	57
Tabelle 3-5:	Verhältnis von SiO_2 zu $\text{CaO}+\text{MgO}$ sowie $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Summe 100 %, vgl. Tabelle 2-1) von tonigen Sedimenten sowie zwei Bentonitvarietäten (MX80, /3-51/)	60
Tabelle 3-6:	Grenzwerte zum pH-Wert sowie zum Ammonium, Magnesium- und Sulfat-Gehalt in mg/l zur Beurteilung des Angriffsgrades von Wässern vorwiegend natürlicher Zusammensetzung sowie Analysenresultate der Porenlösung des Opalinustons; Index *: Nach /3-53/	62
Tabelle 4-1:	Radionuklidgehalte von Baumaterialien	75
Tabelle 4-2:	Spannungsreihe ausgewählter Metalle /4-62/	77
Tabelle 4-3:	Geochemische Prozesse auf Grund des Wärmepulses und mögliche Konsequenzen /4-2/	82

9 Abkürzungsverzeichnis

AAK	Anionenaustauschkapazität
AkEnd	Arbeitskreis Auswahlverfahren Endlagerstandorte
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
EPZ	Eisenportlandzement
GSF	Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH
HOZ	Hochofenzement
k. A.	keine Angabe
KAK	Kationenaustauschkapazität
KfK	Kernforschungszentrum Karlsruhe
KW	Kohlenwasserstoff
LOI	Glühverlust
n. b.	nicht bestimmt
SAM	Systemanalyse Mischkonzept
SEK	Systemanalyse Endlagerskonzepte
SFA	Steinkohlenflugasche
TDB	Thermodynamische Datenbasen
ZK	Portland-Zementklinker

10 Verzeichnis der Anlagenbände

- A1 Internationale Endlagerkonzepte im Wirtsgestein Ton
- A2 Vergleich der technischen Endlagerkonzepte im Wirtsgestein Salz und Ton
- A3 Sicherheit in der Betriebsphase
- A4 Sicherheit in der Nachbetriebsphase
- A5 Vergleich der Wirtsgesteine Ton-/Tonstein und Steinsalz in den Ablagerungs-
räumen der Norddeutschen Senke und des Süddeutschen Molassebeckens
- A6 Sicherheit in der Nachbetriebsphase - Geochemie -