



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7068

**Literaturstudie zum
Korrosionsverhalten von
HAW-Gläsern in Ton:
Tongestein und
Versatz-Material**

B. Luckscheiter, B. Kienzler, D. Bosbach
Institut für Nukleare Entsorgung

Dezember 2004

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7068

Literaturstudie zum Korrosionsverhalten von
HAW-Gläsern in Ton:
Tongestein und Versatz-Material

Berthold Luckscheiter, Bernhard Kienzler, Dirk Bosbach

Institut für Nukleare Entsorgung

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2004

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-070682

Zusammenfassung

Generell sind Tongesteine geeignet für die Endlagerung von hochradioaktiven Abfällen. Hierzu werden in Belgien, Frankreich und der Schweiz teilweise seit langem Untersuchungen durchgeführt. Diese umfassen die Charakterisierung des Wirtsgesteins, das Einlagerungs- und Verschlusskonzept sowie die Wechselwirkungen des Tons mit Abfallprodukten und Behältermaterialien. Zur Überprüfung in wieweit die publizierten Untersuchungsergebnisse auf eine Standortauswahl in Deutschland anwendbar sind, wurde eine Literaturrecherche durchgeführt. Diese erstreckte sich hauptsächlich auf das Verhalten von hochradioaktiven Gläsern in Tongestein bzw. Bentonit.

Als Ergebnis der Recherche zeigte sich, dass zahlreiche Wechselwirkungen von HAW Gläsern mit dem Wirtsgestein bzw. Versatzstoff nur phänomenologisch untersucht und beschrieben wurden. Es fehlen grundsätzliche Erkenntnisse, die erlauben, die stattfindenden Wechselwirkungen auf molekularer Ebene zu beschreiben und so Vergleiche zwischen Tongesteinen unterschiedlicher Zusammensetzung zu ermöglichen. Die für die belgischen, französischen und schweizer Bedingungen ermittelte Siliziummigration bzw. -sorption sowie das Verhalten der organischen Bestandteile der jeweiligen Tongesteine sind nicht extrapolierbar. Die in zahlreichen Studien genannten reduzierenden Eigenschaften von Tongesteinen bedürfen der Standortspezifischen Quantifizierung mit frischem, d.h. nicht an Luft gelagertem Probenmaterial.

Literature survey on the corrosion behavior of HLW glasses in clay: Clay rock and backfill material

Abstract

Clay rocks are generally well suited for disposal of high-radioactive wastes. For this reason in Belgium, France and Switzerland since many years investigations have been accomplished. These cover the characterisation of the hostrock, the disposal and sealing concepts as well as the interactions of the clay with waste forms and container materials. For examination to what extent published results are applicable to a site selection program in Germany, a literature research was performed. This literature survey covered mainly the behavior of high-radioactive glasses in clay rock and/or bentonite.

As result of the literature survey numerous interactions between glass and clay were investigated only on a phenomenological level. Fundamental descriptions are missing which permit a description on the molecular level in order to allow comparisons of different clay rocks showing various compositions. The silicon migration determined for the Belgian, French and Swiss conditions, the Si sorption and the behavior of the organic components of the clay rocks cannot be extrapolated. The reducing characteristics of clay rocks, specified in numerous studies, require site-specific quantification with fresh samples not stored aerobic conditions

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung.....	1
2	Hintergrund.....	1
2.1	Endlagerkonzepte.....	2
2.2	Versatzkonzepte.....	4
2.3	Verhalten von Ton in Kontakt mit Wasser.....	5
2.4	Quellfähigkeit von Tonphasen.....	6
2.5	Hydraulische Eigenschaften.....	6
2.6	Eigenschaften von ausgewählten Standorten in Tongestein.....	7
2.6.1	Opalinuston (Schweiz).....	7
2.6.2	Callovo Oxfordian (Frankreich).....	9
2.6.3	Boom Clay (Belgien).....	10
2.7	Geochemische Eigenschaften.....	12
2.7.1	Wechselwirkungen von Metallen im Tongestein.....	12
2.7.2	Wechselwirkungen von Ton mit Zement.....	13
3	Eigenschaften von Tongestein im Sinne von „performance assessment“.....	15
4	Korrosion von HAW-Gläsern.....	18
4.1	Sekundäre Phasen im Boom-Clay und Opalinuston System.....	21
4.2	Si-Sorption und Diffusion im Boom-Clay und FoCa Ton System.....	22
4.3	Korrosionsversuche von Gläsern mit unterschiedlichen Al-Gehalten in Ton-Suspensionen.....	27
4.4	Extrapolation der Versuchsergebnisse auf die Endlagerung.....	31
4.5	Korrosionsversuche in Ton-Suspensionen (Frankreich).....	32
4.6	Numerische Simulation von Korrosionsversuchen mit dem Glas SON68.....	34
4.7	Korrosionsversuche mit natürlichem Ton.....	36
4.8	Sorption/Rückhaltung von Radionukliden am Ton.....	37
4.9	Auswirkung der Si Sorption auf das Langzeit-Korrosionsverhalten.....	39
4.10	Versuche mit Ton gesättigt mit Granitwasser („Moist Clay“).....	42
4.11	Einfluss organischer Materie auf die Radionuklid-Freisetzung.....	46
5	Schlussfolgerungen.....	48
5.1	Literaturstudie.....	48
5.2	Meinung der Verfasser.....	51
6	Literatur.....	52

TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 2-1	Mineralogische Zusammensetzung in Opalinuston, Schweiz [Tau00] und dem als Versatzstoff untersuchten spanischen FEBEX Ton	8
Tab. 2-2	Porenwasserzusammensetzung in Opalinuston, Schweiz und dem als Versatzstoff untersuchten spanischen FEBEX Ton	9
Tab. 2-3	Mineralogische Zusammensetzung des Gesteins in Bure (447 – 516 m Tiefe)	10
Tab. 2-4	Chemische Zusammensetzung der Porenlösung in der Callovo-Oxford Formation in Bure, Frankreich	10
Tab. 2-5	Eigenschaften des Boom Clays [Ber97]	11
Tab. 2-6	Gemessene chemische Zusammensetzung der Grundwässer aus dem Bereich des Boom Clays (Mol) [Pit00]	12
Tab. 2-7	XRD Analyse der Zusammensetzung von Korrosionsschichten von Kohlenstoffstahl in Boom Clay [McM93]	13
Tab. 3-1	Charakteristika der Umgebungsbedingungen außerhalb der Endlagergebinde in Ton bzw. Granit Wirtsformationen mit Ton als geotechnische Barriere und metallischen Behältern (Cu/Fe)	16
Tab. 3-2	Uran- und Plutonium-Konzentrationen in verschiedenen Endlagersystemen	17
Tab. 4-1	Migrationsparameter für Si in FoCa Ton bei 25°C und Vergleich mit Daten von Boom Clay [Rib04]	26
Tab. 4-2	Zusammensetzung der Gläser SON68, SM539 und I117 bezüglich der Hauptkomponenten (nach [Lem99], I117 nach [Lan88])	30
Tab. 4-3	Vergleich der Si-Sorptionsdaten (K_d/m^3kg^{-1}) aus dem 4.EU-Programm [Adv99]. Für einen Bentonit-Puffer sind die Werte des Smectit 4a relevant.	40
Tab. 4-4	Si-Sorptionsdaten (K_d/m^3kg^{-1}) für zwei Montmorillonite und einen Bentonit aus der Literatur [Cur93].	41
Tab. 4-5	Parameter Werte die für das 1. Modell angenommen wurden (irreversible Aufteilung der Me(III) Nuklide)	47
Tab. 4-6	Parameter Werte die für das 2. Modell angenommen wurden (Konzentrationsgrenzen von Me(III) Nuklide)	47

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 2-1	Endlagerkonzept für HAW Gläser und abgebrannte Brennelemente in Opalinuston (Schweiz) [Nagra03]	2
Abb. 2-2	Endlagerkonzept für verglaste HAW Produkte in der Callovo Oxford Ton Formation in Frankreich [Hoo01]	3
Abb. 2-3	Querschnitt durch eine Einlagerungsstrecke für HAW-Gläser im Boom Clay, Belgien [OND01].	4
Abb. 2-4	Gemessener Quelldruck von FEBEX Bentonit als Funktion der ursprünglichen Trockendichte	6
Abb. 4-1	Generelle Entwicklung der Konzentration von sorbierten Spezies auf der festen Phase (C_s) als Funktion der Konzentration der gelösten Spezies (C_i)	22
Abb. 4-2	Schematische Darstellung der "flow-through" Diffusionstests.	23
Abb. 4-3	Räumliche Darstellung der Schichtenstruktur der Zweischicht- und Dreischichtminerale	24
Abb. 4-4	Sorbierte Si-Menge pro g trockenen Ton als Funktion der Zeit.	24
Abb. 4-5	^{32}Si -Aktivität pro g Ton als Funktion der Entfernung vom Injektionspunkt in kompaktiertem FoCa Ton bei 25°C und Fit-Ergebnisse mit dem <i>D2fit Modell</i>	25
Abb. 4-6	Verteilungskoeffizienten (K_d) von ^{32}Si bestimmt an Suspensionen aus frischem und oxidiertem Boom Clay als Funktion des Liquid/Solid Verhältnisses (L/S)	26
Abb. 4-7	Masseverluste bei Glas SON68 bei 90°C in Mischungen von 1000 g FoCa Ton, und 2000, 500 und 10 g Boom Clay (BC) pro Liter Wasser ($S/V = 100 \text{ m}^{-1}$) mit Angabe der geschätzten Menge an immobilisiertem Si pro g Ton.	28
Abb. 4-8	Normalisierte B-Freisetzung beim Al-reichen Glas SM527 in Mischungen von 10 und 500 g Boom Clay pro Liter Wasser mit Angabe der geschätzten Menge an immobilisiertem Si pro g Ton	28
Abb. 4-9	Normalisierter Masseverlust von Glas R7T7	33
Abb. 4-10	Korrosion von Glas R7T7 im Kontakt mit Smectit 4a bei verschiedenen C/SA Verhältnissen.	34
Abb. 4-11	Proportionalität zwischen normal. Masseverlust bei R7T7 und dem Verhältnis C/SA nach Abnahme der Korrosionsrate	34
Abb. 4-12	Experimentelle und berechnete Glaskorrosion unter statischen Bedingungen in Gegenwart von 50 g Smectit 4a	35
Abb. 4-13	Experimentelle und berechnete Glaskorrosion unter statischen Bedingungen in Gegenwart von 7.5 g Bentonit FB2 und 7.5 g Sand.	36
Abb. 4-14	Wirkung der Carbonat-Konzentration auf die U Sorption an Corrensit: Daten und modellierte Kurven.	38
Abb. 4-15	Konzentration von Np in der Lösung nach 1.8 nm Filtration bei den Auslaug/Migrations-Versuchen	39
Abb. 4-16	Wirkung der Si-Sorption an Tonmineralien auf die Lebensdauer von HAW-haltigen Borosilikatgläsern in einem Endlager.	41
Abb. 4-17	Vergleich von Modell-Rechnungen mit den MCT Tests, bei denen eine Scheibe von inaktivem R7T7 Glas in einer Smectit-Paste mit granitischem Wasser ausgelaugt wurde.	43

Abb. 4-18	Verlängerte Modell-Kurven mit den angenommenen K_d für die Si-Sorption am Bentonit	43
Abb. 4-19	Masseverlust von Glas SON68 in Ton	45
Abb. 4-20	Masseverlust der Gläser SON68 und SAN60 in feuchtem Ton bei 90°C und $S/V = 100 \text{ m}^{-1}$.	45
Abb. 4-21	Entwicklung des Flusses von Pu-239, Pu-240 und Pu-242 für mobile und fixierte organische Komplexe, berechnet mit Model 1.	47
Abb. 4-22	Entwicklung des Flusses von Pu-239, Pu-240 und Pu-242 berechnet mit Modell 2 (Konzentrationsgrenze).	48

1 Einleitung

Das Korrosionsverhalten verschiedener hochradioaktiver Abfallgläser, wie des simulierten und aktiven HAW Glases R7T7 und des simulierten HAW Glases GP WAK1 für die Verfestigung des HAWC der WAK wurde in den letzten 20 Jahren durch zahlreiche Langzeit-Korrosionsversuche im Hahn-Meitner Institut, Berlin und im Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Entsorgung (INE)) detailliert untersucht. Die Untersuchungsprogramme waren für die geplante Endlagerung dieser Abfälle in tiefen Salzformationen konzipiert. Die Experimente wurden in $MgCl_2$ - und $NaCl$ -reichen Lösungen durchgeführt, die als Standardlösungen für die Salzformationen definiert waren [Kie01]. Die Versuche wurden bei Temperaturen zwischen 110 und 190°C und unterschiedlichen Verhältnissen von Probenoberflächen zu Lösungsvolumen (S/V) durchgeführt. Mit dem aktiven Glas R7T7 wurden auch Korrosionsversuche in einer am Standort Gorleben gewonnenen Lauge durchgeführt. Korrosionsversuche von Gläsern in einem Wasser, das für die Endlagerung in Granit bei Anwesenheit eines Versatzstoffes aus Bentonit, als relevant angesehen wurde, fanden ebenfalls statt [Gra99].

Untersuchungen zum Verhalten der HAW-Gläser in den wäßrigen Lösungen von Tongesteinen, die neuerdings als potentielle Endlagerformationen in Deutschland diskutiert werden, wurden bisher nur im Ausland insbesondere bei SCK/CEN in Belgien durchgeführt.

Zur Erfassung und Bewertung des internationalen Kenntnisstandes zum Korrosionsverhalten von HAW Gläsern in Tonsystemen wurde eine Literaturstudie durchgeführt. Als Ergebnis der Studie werden Aussagen erwartet, welche Größen (Versuchsparameter) die Glaskorrosion bei der Endlagerung im Ton maßgeblich beeinflussen. Darüber hinaus soll die Studie zeigen ob und ggf. welche weitere Versuche notwendig sind, um eine Bewertung der Endlagerung von HAW Gläsern im Tongestein in Deutschland zu ermöglichen.

2 Hintergrund

Nach Baetsle und Bonne [Bae90] ist die natürlichste Option für die Auswahl eines Standorts für ein Endlager für radioaktive Abfälle die Festlegung auf Tonschichten. Hierfür sprechen nach diesen Autoren folgende Gründe:

- Tonschichten sind in der Natur weit verbreitet,
- die Grundwasser-Permeabilität ist extrem niedrig (Permeabilitäts-Koeffizient 10^{-12} m/s),
- Tonschichten besitzen Selbstheilungsvermögen bei tektonischer Beanspruchung über geologische Zeiträume,
- Tonphasen verfügen über starke Sorptionfähigkeit und Ionenaustauseigenschaften
- Diffusions-Koeffizienten sind für zahlreiche Ionen bekannt (vor allem für Boom Clay),
- Tongesteine verfügen i.A. über stark reduzierende Eigenschaften durch die Anwesenheit von Pyrit,
- Porenwasser im Tongestein weisen i. A. pH Werte im Bereich von 9 auf, für diesen Bereich ist eine geringe Actinidenlöslichkeit zu erwarten.

- Tongestein enthält häufig organisches Material (OM), welches als Huminsäuren (Polyelektrolyte mit hohem Molekulargewicht) geringe Mobilität innerhalb des Tongesteins aufweist und Actiniden reduzieren bzw. komplexieren und zurückhalten kann.
- Negativ auf die Endlagerung im Tongestein kann sich der Zutritt von Sauerstoff auswirken, welcher den im Ton vorhandenen Pyrit oxidieren kann und zur Bildung von Schwefelsäure führt.

Mehrere europäische Länder haben in den letzten Jahren die Entscheidung getroffen, ein Endlager in Tongesteinen einzurichten. Dieses sind die Schweiz und Belgien, welche diese Option seit langem verfolgen. Frankreich erkundet z.Zt. einen Standort in der Callovo-Oxford Tonformation bei Bure im Departement Meuse.

2.1 Endlagerkonzepte

Das in der Schweiz vorgeschlagene Endlagerkonzept im Opalinuston verzichtet auf zementierte/betonierte Strukturelemente [Nagra03]. Die Endlagerbehälter werden auf kompaktierte Bentonit-Sockel abgelegt und die verbleibenden Hohlräume mit Hilfe einer Förderleitung mit pelletisiertem Ton verfüllt (siehe Abb. 2-1). Aufgrund allgemeiner ingenieurtechnischer Erfahrung beläuft sich der Porenraum in Schüttungen auf 40 - 50 Vol. %. Beim Zutritt von Lösungen quillt der Ton, nimmt Wasser in seine Struktur auf und dichtet so das Endlager gegen Lösungstransport ab.

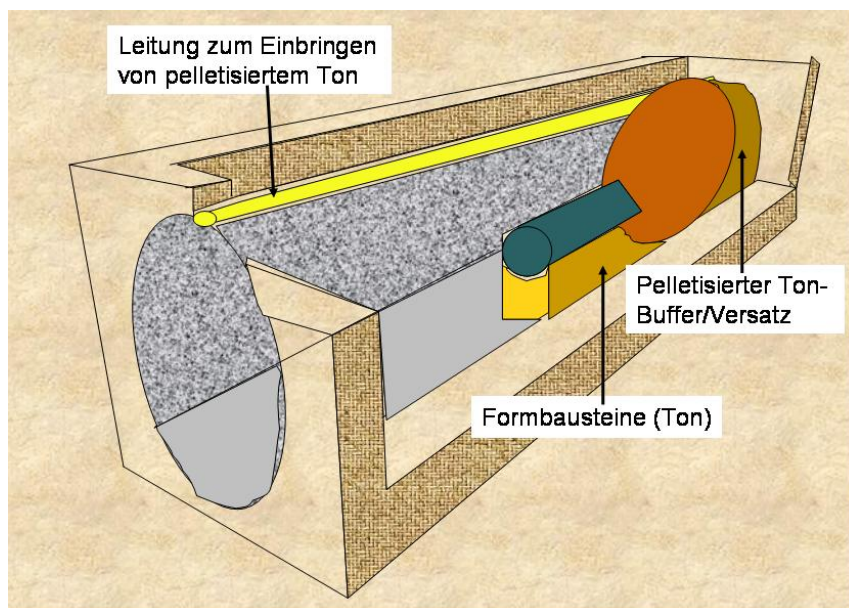


Abb. 2-1 Endlagerkonzept für HAW Gläser und abgebrannte Brennelemente in Opalinuston (Schweiz) [Nagra03]

Im französischen Endlagerkonzept sind horizontale bzw. vertikale Bohrungen in die Tonformation für jeweils 8 COGEMA Typ HAW-Glas Behälter vorgesehen [Hoo01],[Hoo02]. Die horizontalen Bohrungen werden mit Tonpuffermaterial ausgekleidet und mit Edelstahlinnern

versehen. Im Falle der vertikalen Bohrungen ist keine Auskleidung vorgesehen. Zur Einlagerungsstrecke werden die Bohrungen durch Verschlussstopfen auf der Basis von Ton abgedichtet (siehe Abb. 2-2).

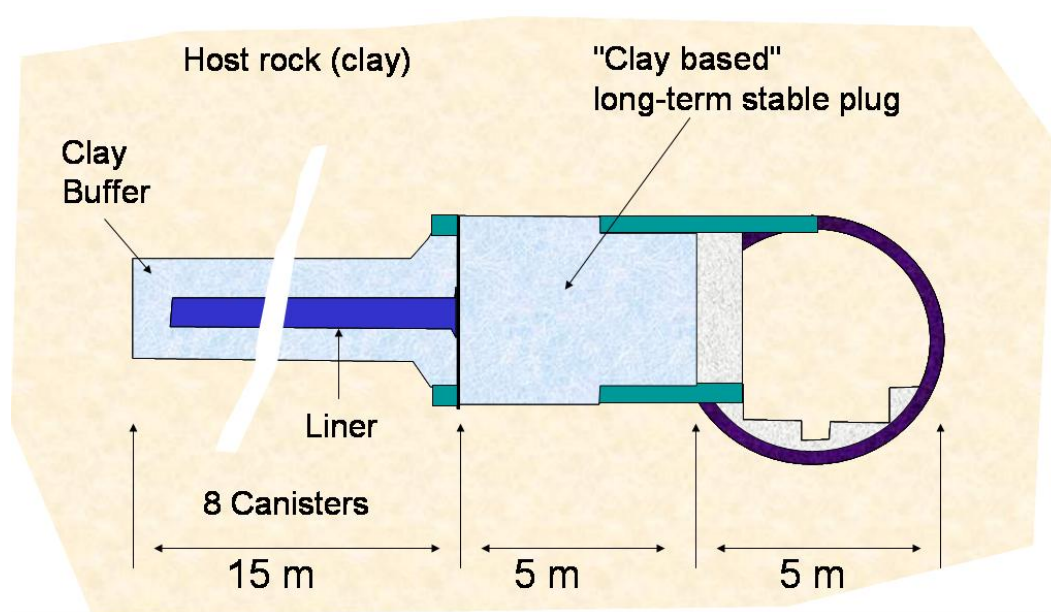


Abb. 2-2 Endlagerkonzept für verglaste HAW Produkte in der Callovo Oxford Ton Formation in Frankreich [Hoo01]

Die maximale Temperatur im Endlager soll 100°C nicht übersteigen [Hoo02].

Die Wirtsfornation „Boom Clay“ wird in Belgien im Bereich des Forschungszentrums Mol in einem Untertagelabor „HADES“ hinsichtlich seiner Eignung für die Endlagerung untersucht. Die gewählte Tiefe beträgt ca. 220 m und das Endlager soll im Jahr 2035 in Betrieb gehen. Die Auslegungstemperatur beträgt 100°C. Eine Darstellung des belgischen Endlagerkonzepts findet sich z.B. bei [Nee97] und im SAFIR 2 Report von ONDRAF/NIRAS [OND01]. Entsprechend dem in Belgien von NIRAS/ONDRAF erarbeiteten Endlagerkonzept sollen hochradioaktive und langlebige mittelaktive Abfälle in verschiedenen Strecken des Endlagers eingelagert werden (Abb. 2-3). Die vorgesehenen Durchmesser betragen 6 m für die Schächte und 4 m für die Strecken. Die Länge der Strecken belaufen sich auf ca. 800 m in 4 Sektionen à 200 m. Zum Ausbau der Schächte und Strecken ist Beton vorgesehen. Die Auslegung der HAW Einlagerungsstrecken wird während des laufenden Untersuchungsprogramms PRACLAY bis ca. 2007 entworfen. Im Rahmen des PRACLAY Projektes werden Endlagertechniken erprobt und thermomechanische Experimente zur Endlagerung hochaktiver, wärmeentwickelnder Abfälle durchgeführt. Von besonderem Interesse ist dabei auch die durch die bergbaulichen Arbeiten entstandene Auflockerungszone (EDZ) um die untertägigen Strecken. Das bisherige belgische Konzept sieht die Einlagerung des HAW in metallischen Behältern in den Strecken (zentrisch) vor. Die Behälter sind so konzipiert, dass sie einerseits als wirksame Barriere während der Hochtemperaturphase des Endlagers wirken und andererseits durch Korrosionsprozesse möglichst wenig Wasserstoff während der anaeroben Phase des Endlagers produzieren. Der Zwischenraum zwischen den Endlagerbehältern

und dem betonierten Ausbau der Lagerstrecken wird mit vorkompaktierten Blöcken bestehend aus Ca-bentonit, Sand und Graphit verfüllt.

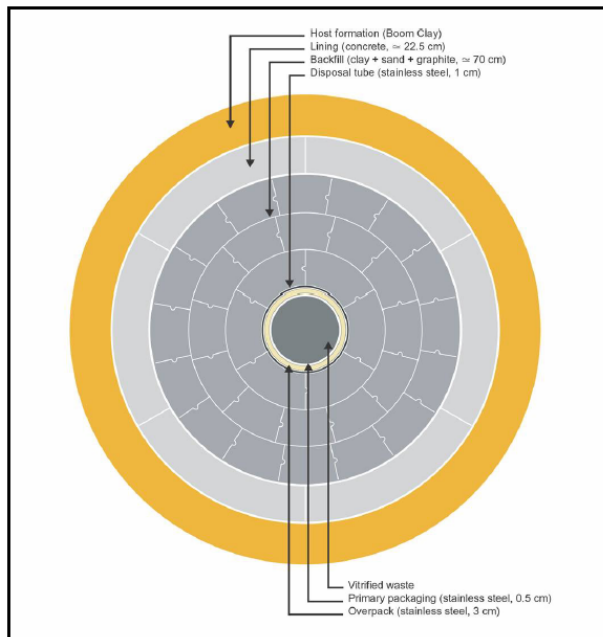


Abb. 2-3 Querschnitt durch eine Einlagerungsstrecke für HAW-Gläser im Boom Clay, Belgien [OND01].

2.2 Versatzkonzepte

Im französischen und belgischen Endlagerkonzept wird als Versatzstoff eine Mischung aus ca. 60 Gew. % quellfähigem Ton, 35 Gew. % Quarz und etwa 5 Gew. % Graphit betrachtet, welcher vorkompaktiert in die Einlagerungsstrecken eingebracht werden soll. Der Quarzsand begrenzt das Quellvermögen, um die Druckbelastung der Umgebung durch das Quellen des Tons auf die natürlichen Bedingungen anzupassen. Der Graphitzusatz dient zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des Versatzstoffes unabhängig vom Sättigungszustand. Die thermische Leitfähigkeit des Materials liegt dann je nach zugesetzter Graphitmenge zwischen 1.5 und 4 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Als quellfähiger Ton ist in der Mischung der FoCa Ton aus der Umgebung von Fourges-Cahaignes im Pariser Becken vorgesehen. Dieser Ton erhält das Quellvermögen durch einen Gehalt von ca. 40 Gew. % Beidellit (Smektit) [Laj95]. Abhängig von der Kompaktierungsdichte beträgt der Quelldruck zwischen 4 - 5 MPa.

Im NAGRA Konzept sollen vorkompaktierte Bentonitpellets in die Lagerstrecken eingebracht werden, die durch Aufnahme der Feuchtigkeit aus der Umgebung quellen und so zum völligen Verschluss führen. Bentonite, die hierfür in Frage kommen, wurden in zahlreichen (Granit-) Konzepten beschrieben, wie z.B. der spanische FEBEX Bentonit und der MX-80 Bentonit [Mül83], [Bra02]. Darüber hinaus wurden viele kommerziell verfügbare Bentonite untersucht und werden z. T. in der Literaturrecherche behandelt (Bentonit 6, Smectit 4a).

2.3 Verhalten von Ton in Kontakt mit Wasser

Die geringen Wasserdurchlässigkeiten geologischer Tonformationen sind ein wesentlicher Aspekt für die Langzeitsicherheit. Konsequenterweise sind Grundwasserflüsse in Ton Systemen sehr gering und eine Beprobung für die chemische Analytik ist nicht trivial. Es hat sich gezeigt, dass alle Methoden zur Probennahme die geochemischen Verhältnisse in der einen oder anderen Form beeinflussen [NEA2000]. Von PSI/NAGRA, ENRESA u.a. wird derzeit eine Kombination aus Bohrlochsickerwasseranalysen, Auspressversuchen und geochemischen Modellrechnungen entwickelt (basierend auf den Löslichkeiten und Kationenaustauschkapazitäten der beteiligten Mineralphasen).

Ton und Tongesteine zeichnen sich durch ihre charakteristische Partikelgröße von $< 2 \mu\text{m}$ aus. Daraus ergibt sich eine hohe spezifische Oberfläche von bis zu $750 \text{ m}^2/\text{g}$. Ferner besitzen Tonminerale aufgrund ihrer strukturellen Komplexität und chemischen Variabilität einzigartige physikalisch-chemische Eigenschaften, die die geochemischen Bedingungen von Grundwasser in geologischen Tonformationen erheblich mitbestimmen. Grundsätzlich müssen 3 verschiedene Typen (I-III) von Porenwasser von Tonformationen unterschieden werden:

- I. Adsorption von Wasser in der Zwischenschicht der Tonmineralstruktur – Interlamellares Wasser. Bei extrem niedrigen Wassergehalten werden nur die hydrophilen Oberflächenplätze mit Wasser belegt. Bei Tonmineralen mit niedriger Oberflächenladung wird Wasser nur in der Zwischenschicht eingelagert. Bei Tonmineralen mit permanenter Schichtladung werden die zur Ladungskompensation adsorbierten Kationen hydratisiert.
- II. Adsorption von Wasser um primäre Tonpartikel – Intrapartikuläres Wasser
- III. Freies Wasser, welches in Mikroporen kondensiert ist (Kapillarkondensation)

Die Kationenaustauschkapazität (CEC) beinhaltet eine Selektivität bezüglich bestimmter Ionen. Dies bedeutet, dass

1. zweiwertige Kationen gegenüber einwertigen Kationen bevorzugt ausgetauscht werden (Ladung, Größe der Zwischenschicht),
2. Anionen aufgrund der negativen permanenten Schichtladung nicht ausgetauscht werden,
3. Natürliche organische Komponenten eine hohe Affinität für Tonmineraloberflächen besitzen.

Porosität: Bei einer Porengröße von wenigen Nanometern kann Wasser nicht fließen, wenn nicht ein Druckgradient angelegt wird. Aufgrund der einzigartigen physikalisch-chemischen Eigenschaften von Tonmineralen müssen neben der geometrischen Porosität andere Arten von Porosität berücksichtigt werden (Transportporosität, Diffusionsporosität). Im Gegensatz zu anderen Gesteinen wird in Tonsystemen die Beweglichkeit der verfügbaren Wassermoleküle wegen der spezifischen Wechselwirkung von Wasser mit Tonmineralen sowie des niedrigen Wasser / Feststoffverhältnisses stark eingeschränkt.

2.4 Quellfähigkeit von Tonphasen

Die Quellfähigkeit von Ton als Versatzstoff wurde für verschiedene Endlagerkonzepte untersucht. Die Ergebnisse sind teilweise per Internet zugänglich.

<http://www.jnc.go.jp/kaihatu/tisou/zh12/h12/s02/>

<http://www.grimsel.com/febex/>

Für den Versatz der Hohlräume in einem Endlagerbergwerk werden i. A. vorkompaktierte Bentonite wie FEBEX (spanische Bentonitrezepitur) oder MX80 (Wyoming Bentonit) betrachtet. Für FEBEX werden folgende Daten angegeben

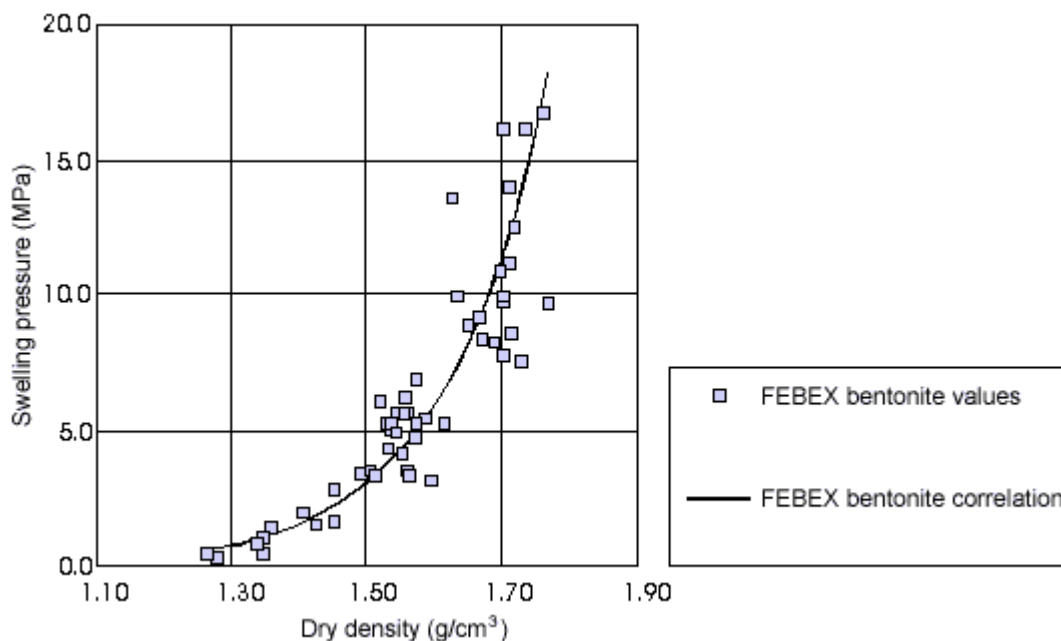


Abb. 2-4 Gemessener Quelldruck von FEBEX Bentonit als Funktion der ursprünglichen Trockendichte

Quelldruck Versuche im Oedometer, Proben mit destilliertem Wasser gesättigt

2.5 Hydraulische Eigenschaften

Zur Frage der Wasserfließgeschwindigkeit in einem für die Endlagerung geeigneten Wirtsgestein definierte der AKEnd folgende Mindestanforderungen [AKEnd02]: „Zur Gewährleistung der Isolation radioaktiver Abfälle darf nur eine geringe Grundwasserbewegung im Gesteinskörper des einschlusswirksamen Gebirgsbereichs vorhanden sein. Diese wird von der Gebirgsdurchlässigkeit und dem vorhandenen Druckgefälle bestimmt. Bei Gesteinstypen mit sehr kleinen Gebirgsdurchlässigkeiten kann von vornherein von einer geringen Grundwasserbewegung ausgegangen werden. Kommen in einem Gebiet vorwiegend Gesteinstypen mit Gebirgsdurchlässigkeiten k_f größer $10^{-10} \text{ m s}^{-1}$ vor, so ist die geforderte geringe Grundwasserbewegung nicht zu erwarten. Als eine Mindestanforderung zur Begrenzung des Grundwasserstroms gilt daher, dass eine geologisch günstige Situation überwiegend Gesteine aufweisen muss, die aufgrund kleiner Gebirgsdurchlässigkeiten nur eine begrenzte Grundwasserbewegung erlauben. Die Gebirgsdurchlässigkeit des einschlusswirksamen Ge-

birgsbereichs darf daher höchstens $10^{-10} \text{ m s}^{-1}$ und seine Mächtigkeit muss mindestens 100 m betragen.“ Entsprechend der geforderten Mächtigkeit beläuft sich bei einer Potentialdifferenz von 100 m die Fließgeschwindigkeit auf den genannten Zahlenwert.

Die Darcy Geschwindigkeiten in Nahfeld der Abfälle innerhalb einer Tonformation werden mit $\sim 10^{-14} \text{ m s}^{-1}$ für Opalinus Ton [NAGRA02] bis $10^{-12} \text{ m s}^{-1}$ für Boom Clay [ONDRAF01] angegeben. In kristallinen Wirtsgesteinen liegen die Darcy Geschwindigkeiten im Nahfeld zwischen 10^{-9} und $10^{-13} \text{ m s}^{-1}$ [And99].

2.6 Eigenschaften von ausgewählten Standorten in Tongestein

2.6.1 Opalinuston (Schweiz)

Im Rahmen des Untersuchungsprogramms zur Auswahl einer geeigneten Endlagerformation in der Schweiz wurden mehrere Gesteins- und Gebietsoptionen evaluiert. Das breit angelegte, von den Aufsichtsbehörden eng begleitete und transparente Einengungsverfahren führte schliesslich zur Wahl von Opalinuston in der Region Zürcher Weinland. Dieses Verfahren wurde in mehreren Berichten zusammenfassend dokumentiert [NTB 88-25, 91-19 und 94-10]. Die Gebiete «Jurasüdfuss-Bözberg» und «Nördlich Lägeren» für den Opalinuston sowie das Gebiet der Unteren Süsswassermolasse gelten als Reserveoptionen.

Opalinuston ist ein toniges Sedimentgestein, das seinen Namen von häufigen Fossilienfunden des Ammoniten *Leioceras opalinum* bekam – ein solches Exemplar wurde zufälligerweise im Bohrkern der Bohrung Benken gefunden. Makroskopisch ist der Opalinuston ein homogenes Ton-Gestein, welches über grosse Teile der Nordschweiz gleichförmig abgelagert wurde. Dies ergibt eine gute Übertragbarkeit von Parametern, welche an anderen Lokalitäten erhoben worden sind, auf das Untersuchungsgebiet im Zürcher Weinland. Zur Untersuchung des Opalinustons hinsichtlich seiner Eignung als Endlagerformation wurde in der Westschweiz ein Untertagelabor „Mont Terri“ in dieser Formation eingerichtet. Das Gestein erfüllt im untersuchten Gebiet des Zürcher Weinlandes die Grundanforderungen an das geologische Umfeld eines Tiefenlagers:

Die mineralogische Zusammensetzung des Opalinustons aus dem Standort Mont Terri in der Schweiz ist in Tab. 2-1 angegeben.

Tab. 2-1 Mineralogische Zusammensetzung in Opalinuston, Schweiz [Tau00] und dem als Versatzstoff untersuchten spanischen FEBEX Ton

	Mineralogische Zusammensetzung		Elementzusammensetzung		
	Opalinus	FEBEX		Opalinus	FEBEX
Illit / Smektit	Hauptphase 6-12%	Hauptphase	SiO ₂	60	54
Illit	Hauptphase 16-22%	n.d.	Al ₂ O ₃	14.1	16.2
Smektit	Hauptphase -	n.d.	TiO ₂	-	0.148
Kaolinit	Hauptphase 26-32%	n.d.	Fe ₂ O ₃	4.8	3.81
Chlorit	Hauptphase 5-9%	n.d.	MnO	-	0.02
Quarz	14%	Spuren	MgO	1.4	5.18
Cristobalit	n.d.	Spuren	CaO	6.7	1.25
K-Feldspat	Spuren ~2%	Spuren	Na ₂ O	0.4	0.72
Plagioklas	Spuren	Spuren	K ₂ O	2.8	1.17
Calcit	11%	Spuren	P ₂ O ₅	-	-
Siderit	~4%		SO ₂	0.1	-
Albit	2%		Glühverlust ¹	9.3	17.5
Pyrit	1.7				

Die Zusammensetzung des Porenwassers in Opalinuston wurde publiziert [Bra98], [Pearson et al., 2003]. Der CO₂ Partialdruck in diesen Lösungen konnte nicht experimentell bestimmt werden. Diese Größe wurde deshalb aus Modellrechnungen ermittelt. Das gleiche gilt für Gips, der als löslichkeitsbestimmende Phase für Sulfat angenommen wird, aber ebenfalls nicht analytisch nachgewiesen werden konnte.

¹ Glühverlust ist die Bezeichnung für die Massen-Differenz zwischen Abdampf- u. Glührückstand bzw. zwischen Trockengewicht und Gewicht des Glührückstandes, je nachdem, ob man von flüssigen oder von festen Stoffen ausgeht. (engl.: loss on ignition)

Tab. 2-2 Porenwasserzusammensetzung in Opalinuston, Schweiz und dem als Versatzstoff untersuchten spanischen FEBEX Ton

	Opalinus (Mont Terri)	FEBEX s/l 3.3
conctr.	[mol·(kg H ₂ O)]	[mol·(kg H ₂ O)]
Na+	0.25	3.5x10 ⁻²
K+	5.7x10 ⁻³	1.9x10 ⁻⁴
Mg++	2.3x10 ⁻²	1.6x10 ⁻²
Ca++	3.1x10 ⁻²	7.4x10 ⁻³
Sr++	3.0x10 ⁻⁴	7.1x10 ⁻⁵
Ba++	n.d.	n.d.
Mn++	n.d.	n.d.
Fe(tot)	4.0x10 ⁻⁶	n.d.
F-	1.2x10 ⁻⁴	n.d.
Cl-	0.311	6.2x10 ⁻²
Br-	n.d.	6.1x10 ⁻⁵
SO ₄ --	2.7x10 ⁻²	6.3x10 ⁻³
HCO ₃ -	1.6x10 ⁻³	1.1x10 ⁻³
Al+++	6.0x10 ⁻⁶	1.3x10 ⁻⁵
SiO ₂ (aq)	2.8x10 ⁻⁴	1.8x10 ⁻⁴
C(anorg. tot)	2.4x10 ⁻³	-
pH	6.9	7.49

2.6.2 Callovo Oxfordian (Frankreich)

Von ANDRA wurde der Standort Bure im Departement Meuse/Haute-Marne für die Einrichtung eines Forschungslabors und ggf. im Falle der Eignung als Endlager vorgeschlagen. Dieses Labor soll eingehende wissenschaftliche Forschung bezüglich der Permeabilität, der Stabilität und der generellen Eigenschaften (mechanisch, hydraulisch, chemisch, usw..) der Tonschicht ermöglichen, mit dem Ziel, aufzuzeigen, ob diese Schicht für die Einlagerung hochradioaktiver Abfälle geeignet ist. Seit Ende 2000 werden die beiden Schächte abgeteuft und es war geplant die Experimente zwischen 2003 bis 2006 durchzuführen.

Tab. 2-3 Mineralogische Zusammensetzung des Gesteins in Bure (447 – 516 m Tiefe)

Mineralphasen		Anteil Gew. %
Quarz/Calcit		~50
Tonphasen		~50
davon	Smektit	2 (516m) – 20 (447m)
	Illit/Smektit	~63-74
	Illit	15 - 23
	Kaolinit	0 (447m) – 9 (516m)
	Chlorit	0 - 2
	TOC	1.3

Tab. 2-4 Chemische Zusammensetzung der Porenlösung in der Callovo-Oxford Formation in Bure, Frankreich

Kationen	Konzentration mol·(kg H ₂ O) ⁻¹	Anionen	Konzentration mol·(kg H ₂ O) ⁻¹
Na	4.17 x 10 ⁻²	Cl	7.19 x 10 ⁻²
K	5.4 x 10 ⁻³	SO ₄	4.40 x 10 ⁻³
Mg	7.68 x 10 ⁻³	C	1.44 x 10 ⁻³
Ca	9.74 x 10 ⁻³		
Si	9.44 x 10 ⁻³		
Al	9.26 x 10 ⁻⁹		
Fe	6.44 x 10 ⁻⁵		
pH	7.3	Eh	-185 mV

2.6.3 Boom Clay (Belgien)

Die Formation Boom Clay liegt im Bereich der Provinz Kempen in Belgien. Dieser Ton besteht aus aufeinander folgenden Schichten von tertiären Tonen und tonigen Sanden bzw. Schluff. Der Mineralbestand des Boom Clays setzt sich neben den Tonmineralen zusammen aus Calcit, Dolomit und einem Magnesium haltigen Aluminosilicat mit ungewisser Stöchiometrie. Die Variationen in den Bildungskonstanten dieser Aluminosilicate können mehrere Größenordnungen betragen.

Tab. 2-5 Eigenschaften des Boom Clays [Ber97]

Mineralphasen Gew. %		Boom Clay
Ton Phasen		60
davon	Illit	20 - 30
	Smektit	10 - 20
	Chlorit	5 - 20
	Kaolinit	20 - 30
	Mixed Illit/Smektit	5 - 10
	Mixed Chlorit/Smektit	5 - 10
Quarz		20
Feldspat		1 - 5
Carbonate		1 - 5
Pyrit		1 - 5
Organischer Kohlenstoff		1 - 5
Hydromechanische Eigenschaften		
Gesamt Porosität	36 - 40	
Hydraulische Leitfähigkeit	$2 \times 10^{-12} \text{ m s}^{-1}$	
E-Modul (Young's modulus)	200 - 400 MPa	
Plastizitäts Index	32 - 51 %	

Porenwasser wurde aus dem Boom Clay und aus angrenzenden Aquiferen untersucht: Aus dem Ruisbroek-Berg (Rupelian) Aquifer, der unter dem Boom Clay liegt und dem tiefer liegenden Lede-Brüssel (Lutetian) Aquifer, der durch den Asse Ton von Ruisbroek-Berg Sand getrennt ist.

Tab. 2-6 Gemessene chemische Zusammensetzung der Grundwässer aus dem Bereich des Boom Clays (Mol) [Pit00]

(Einheiten: mMol dm⁻³).

	Independent variables				pH	Na	K	Ca	Mg	Si	Alk.
	C	Cl	S	T(°C)							
Boom clay											
I. W.	12.1	0.5	0.035	17°	8.2	12.4	0.22	0.047	0.071	0.13	12.1
Ruis.-Berg											
Oel 41c	14.5	24.7	0.004	14°	7.98	35.9	0.67	0.21	0.47	0.16	14.5
Mee 20d	13.3	92.4	4.32	21°	7.67	110	0.90	0.67	1.66	0.20	13.3
Lede-Brussel											
Mol 15c	13.2	18.4	0.262	20°	8.31	30.3	0.54	0.32	0.41	0.20	13.2
Ste Por1b	11.4	36.6	0.90	14°	8.28	47.0	0.60	0.35	0.48	0.28	11.4

2.7 Geochemische Eigenschaften

2.7.1 Wechselwirkungen von Metallen im Tongestein

Bisher liegen nur wenige experimentelle Analysen zu möglichen Korrosionsprodukten von Behältermaterialien (Stahl) unter Umgebungsbedingungen vor, die für ein Endlager in Ton typisch sind. Untersuchungen zur Endlagerung in Boom Clay in Belgien ergaben folgende Korrosionsprodukte von Baustahl (Kohlenstoffstahl):

Tab. 2-7 XRD Analyse der Zusammensetzung von Korrosionsschichten von Kohlenstoffstahl in Boom Clay [McM93]

x: eindeutig, ? wahrscheinlich, ?? möglich

Phase		16°C	90°C	170°C
Magnetit	Fe_3O_4	x	x	x
Hämatit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$?	?	?
Lepidocrocite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$??	?	-
Maghemite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-	?	x
Goethit	$\alpha\text{-FeOOH}$??	?	?
Quarz	SiO_2	x	x	
Calcit	CaCO_3	-	-	
Pyrrhotit	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$	-	-	

Leider wird das Korrosionsprodukt „grüner Rost“, das unter reduzierenden Bedingungen bei der Korrosion von niedriglegiertem Stahl zu erwarten ist, nicht aufgeführt. Man kann daher annehmen, dass die angegebene Phasenanalyse unvollständig ist oder dass die Proben bis zur XRD-Analyse mit Luft in Kontakt kamen und oxidiert wurden.

2.7.2 Wechselwirkungen von Ton mit Zement

Seit etwa 15 Jahren werden die Wechselwirkungen zwischen Ton und Zement im Zusammenhang mit der Endlagerung radioaktiver Abfälle intensiv untersucht. Tone werden dabei sowohl als Versatzstoff z. B. in Granit wie auch als Endlagerwirtsgestein in Betracht gezogen. Zement wird in den verschiedenen Endlagerkonzepten als Mittel zur Fixierung der radioaktiven Abfälle und in Beton als Strukturelement innerhalb eines Endlagers verwendet. Der Zutritt von Wasser in ein Endlager kann zur Alteration des Zementes führen, was wiederum alkalische Lösungen mit hohen pH Werten (12.5 - 13.6) hervorruft [And89], [Jef88]. Die Lösungszusammensetzung wird im ersten Stadium der Alteration durch NaOH und KOH dominiert. In Anschluss an diese erste Reaktionsphase wird die Lösungszusammensetzung durch Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ – pH 12), und bei weiterem Reaktionsverlauf durch Calcium-Silicat-Hydrat (CSH) Phasen (pH 9 - 10) kontrolliert.

Kommt Smektit als Bestandteil des Versatzmaterials mit alkalischen Lösungen in Kontakt, so lagern sich plättchenförmigen Smektite zu großen Aggregaten zusammen. Kristallchemisch beobachtet man eine Erhöhung der Schichtladung. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Schichtladung des Smektits MX80 nach 7 Tagen bei 120°C in 1 M KOH verdoppelte. Der Smektit behält dabei zwar seine Quellfähigkeit, baut aber während seiner Umkristallisation mehr Aluminium in seine Tetraeder-Schicht ein. Die Schichtladung der Smektite nimmt immer mehr zu und es kommt schließlich zu einem irreversiblen Kollaps der Schichten. Dieser

Kollaps, auch Illitisierung genannt, führt zum irreversiblen Einbau von Kalium [Bau98], [Bau00].

Bei dem Tonmineral Kaolinit kommt es bei der Reaktion mit alkalischen Lösungen zur Auflösung des Kaolinites und der anschließenden Fällung von Illit [Bau98], [Bau00] (auch Mitfällung von Smektit wurde beobachtet [Bau99]). Es kommt nach und nach zur Ausfällung von verschiedenen Mineralphasen. Nach der Bildung von Illit erfolgt in beiden Systemen die Ausbildung der Zeolite und Phillipsit. Bei den Smektit Proben kommt es im Anschluss zur Kristallisation von Quarz und Kalifeldspat, bei Kaolinit wurde die Bildung von Kalifeldspat beobachtet.

Zum Reaktionsverhalten von natürlichen Gesteinsproben mit alkalischen Lösungen (z. B. Lösungen, die sich in Kontakt mit Beton befanden) gibt es nur wenig Arbeiten. Chermak [Che92], [Che93] untersuchte das Reaktionsverhalten von Opalinus Ton in NaOH und KOH Lösungen bei 150, 175, 200°C. Seine Untersuchungen zeigten den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Reaktionstrend. Es kam zur Neubildung von Zeoliten und Kalifeldspat.

Den Bedingungen, die in der Umgebung eines Endlagers erwartet werden, wurde in den Säulen-Experimenten von Taubald et al. [Tau00] mit dem Opalinus Ton und dem Hammerschmiede-Smektit Rechnung getragen. Eine Lösung, die typisch für die erste Stufe der Zement-Alteration ist, wurde verwendet [NAGRA95]. Die beiden Tone zeigten nur in den ersten beiden Zentimetern der Säule geringe Alterationserscheinungen. Bei dem Opalinus-Ton verschwand der Chlorit aus den Röntgendiffraktogrammen. Deutliche Unterschiede gab es bei der Entwicklung der Permeabilitäten. Durch Lösungsvorgänge kam es beim Opalinus-Ton zur Ausbildung von Fließwegen. Aufgrund seiner mineralogischen Zusammensetzung besitzt der Opalinus-Ton nur geringes Quellvermögen, so dass sich die neu gebildeten Fließpfade nicht schließen konnten. Im Falle des Hammerschmiede-Smektit kam es zu einer deutlichen Verringerung der Permeabilität durch Quellung und den Ausfall sekundärer Phasen (Brucit, Portlandit, Calcit und Calcium-Aluminium-Silizium-Hydroxid).

Claret et al. [Cla02] untersuchte den Einfluss alkalischer Lösungen auf die Tone aus dem zukünftigen Untertagelabor in Bure bei 60°C. Von den dominierenden drei Phasen Smektit, Illit, und einer ungeordneten Illit/Smektit Wechsellagerungsphase zeigte nur der Smektit Anzeichen einer Reaktion. Auffällig in den Versuchen von Claret et al. [Cla02] waren die hohen gelösten organischen Kohlenstoff(DOC²)-Konzentrationen (> 250 mg/L).

² DOC: dissolved organic carbon, charakterisiert u.a. Zelluloseabbauprodukte wie z.B. Huminsäuren

3 Eigenschaften von Tongestein im Sinne von „performance assessment“

Einer der Hauptgründe für die Auswahl von Ton als Wirtsformation für ein Endlager ist neben der hohen Sorptionskapazität und der „Undurchlässigkeit“ für Lösungen die Quellfähigkeit dieses Materials. Kommen Lösungen in Kontakt mit den quellfähigen Tonphasen, die in einer geeigneten Formation den Hauptbestandteil ausmachen sollten, nehmen diese Wasser auf und vergrößern ihr spezifisches Volumen. Im Allgemeinen weisen Tone einen hohen Wassergehalt auf, dieses Wasser unterliegt aber keinen Fließvorgängen. Die Quellfähigkeit führt zum Abdichten der Tone gegenüber Lösungen. Für die folgenden Ableitungen wird davon ausgegangen, dass die Wirtsformation „Ton“ sich „normal“ verhält, d.h. in dem für die Endlagerung festgelegtem Areal herrscht ein einfacher geologischer Aufbau (Homogenität des Wirtgesteins, geringe fazielle Variabilität mit lateral annähernd konstanten Eigenschaften, wenig gestörte subhorizontale Schichtlage) und eine einfache Topographie ist gegeben, die eine gute Explorierbarkeit der geometrischen Verhältnisse sicher stellt. Die geologische Entwicklungsgeschichte des Untersuchungsgebiets wird als gut bekannt vorausgesetzt. Somit besteht eine gute Prognostizierbarkeit der Entwicklung des Wirtsgesteins und des potenziellen Standortgebiets über den für die Beurteilung der Langzeitsicherheit relevanten Zeitraum. Es wird weiter davon ausgegangen, dass das Endlager nach bestem Stand von Wissenschaft und Technik verfüllt und verschlossen ist, so dass die positiven Eigenschaften der Wirtsformation zum Tragen kommen.

Im Rahmen der verschiedenen EU Forschungsprogramme [SFS03] wurden sogenannte „test cases“ definiert, die die Bandbreite der Bedingungen für die Endlagerung in Ton bzw. sonstige Gesteine mit Tonüberdeckung wiedergeben sollen (Tab. 3-1). Hierbei ist aber anzumerken, dass die Angaben in den Testfällen nicht konsistent sind. Es widersprechen sich Angaben für die Lösungszusammensetzungen. Die angegebenen Bereiche basieren auf Angaben von NIRAS/ONDRAF[ONDRAF01], Bruno et al. [Bru99], SKB [SKB99], Nagra [NAGRA02].

Tab. 3-1 Charakteristika der Umgebungsbedingungen außerhalb der Endlagergebinde in Ton bzw. Granit Wirtformationen mit Ton als geotechnische Barriere und metallischen Behältern (Cu/Fe)

Parameter	Bezeichnung	Variationsbereich ¹
Temperatur		
	T	25°C -60°C
Hydraulische Parameter im Bentonit		
Diffusionskoeffizient (speciesabhängig)		10^{-13} - 10^{-10} m ² /s
Löslichkeitsgrenze für U mol/l		2 x 10 ⁻⁷ (pessimistisch) (SKB 1999) 3 x 10 ⁻⁹ (Referenz) (Nagra 2002) 5 x 10 ⁻⁷ (pessimistisch) Nagra 2002)
Porosität		~0.4 (SKB 1999)
Sorptionskoeffizient (Kd) für U(IV) m ³ /kg		bis 1 (SKB 1999) 40 (Referenz) (Nagra 2002)
Mechanische Parameter		
Druckfestigkeit	P (MPa)	4 – 10 (bentonite buffer)
Zusammensetzung des Grundwassers		
	pH	7-10
	Eh (mV)	-130 (pH 7) to -300 (pH 8)
Carbonat mol/L	HCO ₃ ⁻	10 ⁻⁴ – 6 x 10 ⁻²
Dominierende Kationen / mol/L	Na ⁺	2 x 10 ⁻³ – 0.4
	K ⁺	10 ⁻⁴ - 10 ⁻³
	Ca ²⁺	10 ⁻⁴ - 10 ⁻²
	Mg ²⁺	10 ⁻⁵ – 2 x 10 ⁻³
relevante Spezies für die Redoxbedingungen	P(H ₂)	<1 to 10 MPa (kleiner bei Cu Behälter vor der Leckage)
	Fe(II)	1 x 10 ⁻⁷ - 3 x 10 ⁻⁴
Anionen Mol/L	Cl ⁻	3 x 10 ⁻² - 0.2
	SO ₄ ²⁻	10 ⁻⁵ – 0.14

¹ Der Variationsbereich wurde aus den maximalen und minimalen Werten aus der Literatur festgelegt

Parameter	Bezeichnung	Variationsbereich1
Andere Spezies	Al ³⁺	10 ⁻⁸ – 5 x 10 ⁻⁵
	Si (total)	10 ⁻⁴ - 10 ⁻³
	HPO ₄ ²⁻	
	Organische Stoffe	?

Für Uran und Plutonium werden für PA-Studien zu erwartende Konzentrationsbereiche angegeben. In Tab. 3-2 sind die pH-Werte und die Konzentrationen für die in Europa betrachteten Endlagerwirtsgesteine einschließlich Tongestein als generische Größen aufgeführt.

Tab. 3-2 Uran- und Plutonium-Konzentrationen in verschiedenen Endlagersystemen

Abfall	Lösung	pH	Uran	Plutonium
HAW Glas			Diffusions und Löseprozesse in der Glasmatrix, Bildung von sekundären Phasen	
	Q-Lauge	pH < 5 (gemessen: bis 3.8)	[U] = 10 ⁻³ m	[Pu] = 10 ⁻⁷ - 10 ⁻⁸ m
	NaCl-Lösung	pH ~ 8.5	[U] = 10 ⁻⁵ und 10 ⁻⁶	[Pu] bei 10 ⁻⁹ m
	Granitwasser			
Abgebrannte Kernbrennstoffe			Oxidation des UO ₂ im Brennstoffgitters durch Radiolyse zu U(VI)	
	Q-Lauge	pH ~ 7	[U] = 10 ⁻⁵ m	[Pu] bei 10 ⁻⁹ m
	NaCl-Lösung	pH ~ 9.5 Freisetzung von Cs von Korngrenzen	[U] = 10 ⁻⁵ und 10 ⁻⁷ m	[Pu] bei 10 ⁻⁹ m
	Granitwasser	pH ~ 7.0 - 8.4	ox.: 8x10 ⁻⁵ - 5x10 ⁻⁹ m red.: 2x10 ⁻⁷ - 5x10 ⁻⁹ m	~ 10 ⁻⁷ m
	Tonwasser	pH ~ 8.4 - 9.3	ox.: 8x10 ⁻⁷ - 5x10 ⁻⁷ m red.: 2x10 ⁻⁶ - 1x10 ⁻⁹ m	
Zementierte Abfälle			Löslichkeit von U(VI) und Pu(IV) Phasen	
	Q-Lauge	pH = 8.5 Mg(OH) ₂ -Puffer	[U] = 10 ⁻⁵ m	[Pu] berechnet zu 10 ⁻⁹ m
	NaCl-Lösung	11.5 - 12.5	[U] = 10 ⁻⁶ m	[Pu] berechnet zu 10 ⁻⁹ m
	Wellenberg	12.2	red.: [U] = 10 ⁻⁸ m	[Pu] berechnet zu 10 ⁻⁸ m

4 Korrosion von HAW-Gläsern

Im Vergleich zu den bisher am FZKA-INE durchgeführten Korrosionsversuchen ist bei der Glaskorrosion in Lösungen aus Tonsystemen (Boom Clay, Opalinus Ton) zu erwarten, dass das Langzeit-Verhalten ähnlich wie in Granitwässern bzw. in NaCl-Lösung ist. In diesen Lösungen bleibt der pH im Bereich 7-9 und der pH Wert der Lösung bestimmt vor allem das Korrosionsverhalten der Gläser wie die bisherigen Versuche gezeigt haben. In $MgCl_2$ Lösungen sinkt dagegen der pH je nach Temperatur bis auf ca. 3 (bei 190°C) und dies führt zu weit höheren Glaskorrosionsraten bei Temperaturen oberhalb 110°C als in den übrigen Lösungen. Ein wichtiger Unterschied zwischen der Glaskorrosion in Salzlösungen und in den hier betrachteten Systemen besteht jedoch darin, dass bei der Korrosion in konzentrierten Salzlösungen das Nebengestein, also die Salzformation, den Langzeit-Korrosionsverlauf nicht oder nur sehr wenig beeinflusst, da entweder nur geringe Reaktionen zwischen Salzformation und gesättigter Lösung stattfinden oder diese Reaktionen sich nur unwesentlich auf die Zusammensetzung der konzentrierten Salzlösungen auswirken.

Dagegen können bei der Korrosion von Gläsern in Tonformationen starke Wechselwirkungen und Stoffaustauschprozesse zwischen den Lösungen und den Mineralien des Gesteins (Ionenaustausch, Sorption, Ausfällung) stattfinden, die über Jahre hinweg die Korrosionsrate beeinflussen können. Entsprechende Wechselwirkungen können auch mit Ton-haltigen Versatz-Materialien (z.B. Bentonit) stattfinden. Zur Quantifizierung der Wechselwirkung zwischen wässrigen Lösungen und Tongesteinen/Versatz-Materialien wurden die in der Literatur beschriebenen Korrosionsversuchen in Gegenwart von Ton oder entsprechendem Versatz-Material durchgeführt. Die Menge dieser Stoffe wurde durch einen weiteren Versuchsparameter berücksichtigt, nämlich dem Verhältnis der Tonmenge zur Oberfläche der Glasprobe (C/SA). Mit zunehmendem Verhältnis C/SA steigt der Einfluss des Tons auf den Verlauf der Glaskorrosion. Zwei Gruppen von Korrosionsversuchen lassen sich unterscheiden, Versuche in Suspensionen mit hohen und mit niedrigen Ton-Gehalten bzw. C/SA Verhältnissen.

Eine Reihe von Experimenten wird im Folgenden beschrieben, die sich teilweise ergänzen, z.T. aber für unterschiedliche Bedingungen durchgeführt wurden, so dass eine Übertragung der Ergebnisse oft nicht möglich ist.

Autor	Lemmens, 2003	Jollivet et al., 2000	Advocat et al., 1996	Vernaz, 1992, 1997	Curti, 1991,1993, 2002	Volckaerd, Marivoet, 1995	Inagaki et al., 2001
Ziel	Ermittlung von Diffusions und Sorptionsdaten von Silicaten in Ton	Ermittlung der Glasalterationsrate auf Basis eines 1. Ordnungsansatzes in feuchtem Ton	Simulation der Endlagerbedingungen und Veränderung des Abfallglases	Einfluß des Verhältnisses Tonmasse/ Glasoberfläche auf das Korrosionsverhalten	Zusammenstellung von Sorptionsdaten K_d und Modellrechnungen	Einfluss der Größen (HA, FA) der organischen REE/An Komplexe auf die Migration, Limitierung der Mobilität aufgrund der Molekülgrößen und Modellierung des Migrationsverhaltens	Auslaug- und Migrationsverhalten von Np in einem technische Barriersystem bestehend aus HAW-Glas und kompaktiertem Bentonit
Art der Untersuchung	Pulsinjektion von ^{32}Si Diffusionsversuche	Statische Auslaugtests Untersuchung der Bildung von Si-haltigen Sekundärphasen durch homogene und heterogene Ausfällungsprozesse Modellrechnungen mit Code LIXIVER 2	Integrale Tests Statische Auslaugtests	Statische Auslaug- und Korrosionstests	Untersuchung des Einflusses der Si-Sorption am Ton auf die Beständigkeit von Gläsern durch Modellierung mit dem Code GLADIS	Potenzieller Einfluß organischer Komplexbildung auf das Verhalten eines geologischen Endlagers in Tonformationen	Statische Auslaugversuche mit Np-dotiertem HAW-Glas
Lösung	Boom Clay Porenwasser, Si gesättigt	deionisiertes Wasser	Volvic Mineral Wasser	Volvic Mineral Wasser	Destilliertes Wasser Ozeanwasser	Boom Clay Porenwasser mit 100 to 500 mg/L DOC	Deionisiertes Wasser
Ton	kompaktierter FoCa und Boom Clay	Feuchter Ton, Schichtdicke ~ 0.5 bis 1.5 cm Smectite 4a Boom Clay Bentonite FB2 mit Sandzumischung	Aisne Ton 50 g Trockensubstanz	Feuchte Tonpaste <ul style="list-style-type: none"> • Smectite 4a (50 g pro Experiment) • Bentonite 6 (35 g) • Smectite-Na (62 g) 	Boom Clay Smectite 4a	Boom Clay	Kompaktierter Bentonit

Korrosion von HAW-Gläsern

Glas	-	SON68 S/V = 50 bis 80 m ⁻¹	R7T7 S/V = 45 m ⁻¹ C/S = 3.5 g cm ⁻²	R7T7 im Innern der Tonpaste Glas Coupon mit 14.5 cm ²	SON 68 BNFL Glas MW	-	R7T7
Sonstiges	T = 25°C	T = 90°C	T = 90°C P = 40 bar Lösung: 400 ml Clay, Aisne: 600 g Sand: 500 g S/V = 60 m ⁻¹	T = 90°C, S/V = 50 m ⁻¹ P= 100 bar	T = 55°C, S/V = 1200 m ⁻¹	1 - 3 % organisches Material (TOC)	T = 90°C, S/V = 2600 m ⁻¹ , reduzierende Bedin- gungen

4.1 Sekundäre Phasen im Boom-Clay und Opalinuston System

Experimente zum Verhalten von HAW-Gläsern im Boom Clay System wurden seit mehr als 20 Jahren in Belgien durchgeführt [Lan88]. Hierbei wurde die Degradation von Borosilikatgläser I117 und dem französischen Glas SON 68 (siehe Tab. 4-2) in feuchtem Boom Clay untersucht und die Diffusion der verschiedenen Glasbestandteile in den Ton bei 50° und 75°C gemessen. Als Ergebnis wurde festgestellt, dass bis 225 Tage die Glas-Degradation linear mit der Zeit zunimmt. Die Interpretation der Elementverteilung und der Diffusionskonstanten im Ton erfolgte anhand der Elementlöslichkeit im Porenwasser.

Aufgrund der Zusammensetzung der Porenlösungen von Boom Clay und Opalinus Ton wären keine wesentliche Unterschiede im Korrosionsverhalten der HAW-Gläser bzw. in der Freisetzung einzelner Radionuklide im Vergleich zu den Experimenten in Granit-Wasser und auch NaCl-Lösung zu erwarten. Allerdings könnte die hohe Carbonat Konzentrationen ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$) insbesondere in der Boom Clay Lösung die Löslichkeit der Actiniden und SE bei hohem pH stark erhöhen infolge Carbonat-Komplexierung.

Die Reaktionen zwischen den Lösungen und dem Ton führen vor allem zum Verbrauch bzw. zur Immobilisierung von Si und folglich zur Herabsetzung der Si-Konzentration in den Lösungen. Der Verbrauch von Si kann nach Jollivet et al. [Jol00] durch verschiedene Mechanismen erklärt werden:

1. Keimbildung und Wachstum aus der Porenflüssigkeit, Si mag in verschiedener Form (Opal, Chalzedon) durch einen homogenen oder heterogenen Keimbildungsprozess ausfallen.
2. Si-Verbrauch durch Wachstum bereits existierender Si-Phasen.
3. Silikat-Wachstum durch Adsorption an Phyllosilikaten (Smektit, Kaolinit) und einen heterogenen Keimbildungsprozess an der Oberfläche.
4. Transformation oder Rekristallisation des anfänglichen Tons in Si-reicheren Ton (Smektitisierung).
5. Si-Rückhaltung in den Zwischenschichten der Tonmineralien.

Es ist sehr schwierig experimentell zu unterscheiden zwischen Sorption oder Einbau des Si in bereits existierende Mineralien und neu ausgefallenen Phasen. Sekundärphasen sind im Boom Clay nur in wenigen Experimenten bei 90°C beobachtet worden. Insbesondere in kompaktierten Tonproben fehlt der Raum zur Ausbildung der mit den üblichen Methoden beobachtbaren Sekundärphasen. Die gebildeten Sekundärphasen sind möglicherweise zu klein und entziehen sich daher dem Nachweis. Es wird jedoch erwartet, dass sich Sekundärphasen auch bei relativ niedrigen Temperaturen bilden werden. Der Term 'Immobilisierung' wird daher ganz allgemein verwendet für Sorption und/oder Ausfällung. Für einige der von Lemmens beschriebenen Korrosionstests kann die gesamte immobilisierte Si-Menge aus dem Masseverlust der Glasproben berechnet werden [Lem01].

Den allgemeinen Verlauf der Konzentration von an festen Phasen sorbierten bzw. eingebauten Spezies als Funktion deren Konzentration in der flüssigen Phase zeigt Abb. 4-1 (aus [Lem01]). Anfänglich steigt die adsorbierte³ Konzentration der Spezies linear mit der Konzentration in der flüssigen Phase an. Nachdem alle Sorptionsplätze gesättigt sind, bleibt die sorbierte Konzentration konstant und die Konzentration der Spezies in der Lösung steigt stark an. Nachdem die Löslichkeitsgrenze der Spezies in der flüssigen Phase erreicht ist, findet Ausfällung statt und nur die sorbierte Konzentration nimmt zu, während die gelöste Konzentration konstant bleibt.

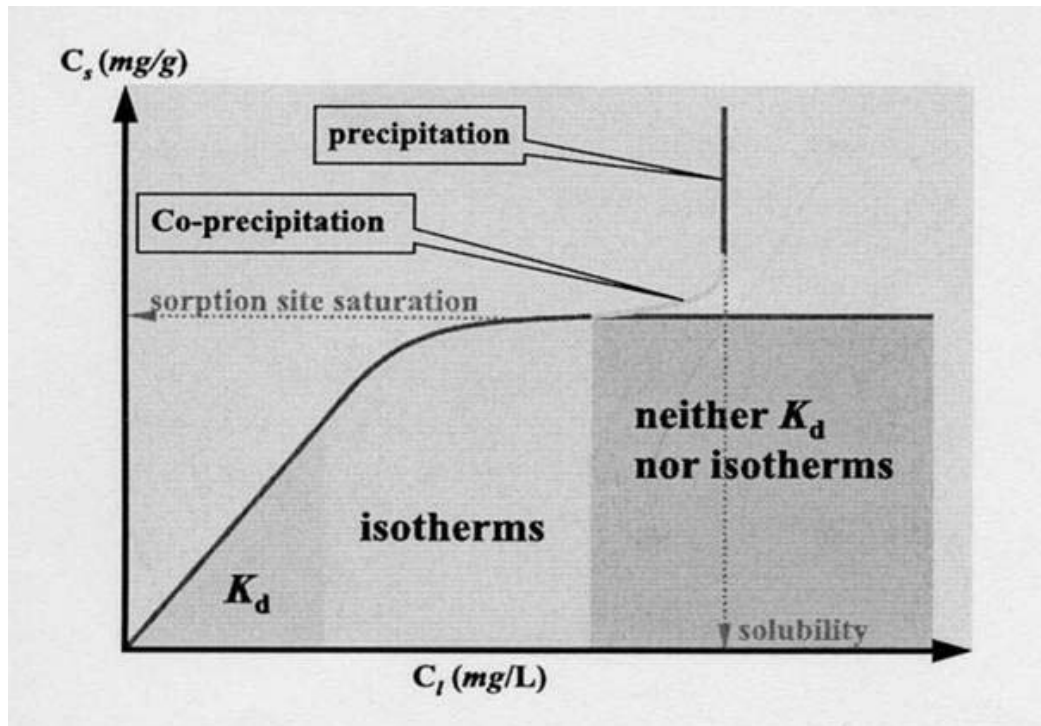


Abb. 4-1 Generelle Entwicklung der Konzentration von sorbierten Spezies auf der festen Phase (C_s) als Funktion der Konzentration der gelösten Spezies (C_i)

4.2 Si-Sorption und Diffusion im Boom-Clay und FoCa Ton System

Untersuchungen zur Sorption und Diffusion von Si in Ton wurden vor allem bei SCK/CEN durchgeführt [Lem01], [Adv99], [Rib04], [Lem99]. Folgende Versuche werden beschrieben:

- Durchfluss-Versuche mit an Si übersättigten (gegenüber dem Ton) Lösungen durch eine mit Boom Clay gefüllte Zelle,
- "flow-through"-Diffusions-Tests⁴ mit Si gesättigten Lösungen, mit ³²Si Tracer durch Kerne aus kompaktiertem Boom Clay (Abb. 4-2 aus [Lem99]),

³ In dem hier diskutierten Zusammenhang wird unter dem Begriff „Sorption“ die Adsorption, Ionenaustauschreaktionen, Einbau und die Bildung von sekundären Phasen verstanden.

⁴ Von den Autoren wird der Begriff „flow-through test“ verwendet, obwohl es sich um reine Diffusionsexperimente ohne advective Strömungskomponente handelt.

- Batch-Versuche mit Si-gesättigten Suspensionen aus Boom Clay bei unterschiedlichem Liquid/Solid Verhältnissen (L/S) bei 25°C (ohne Glas) mit ^{32}Si , sowie
- Puls-Injektionen von Tonwasser getracert mit ^{32}Si in einen Kern aus gepresstem FoCa Ton mit anschließender Analyse des ^{32}Si Diffusionsprofils im FoCa-Kern.

Die Ergebnisse wurden so interpretiert, dass Si durch Ton irreversibel sorbiert wird. Der exakte Sorptionsmechanismus und Sorptionskinetik wurden nicht identifiziert. Für Bedingungen nahe der Si-Sättigung werden zwei Mechanismen genannt:

1. Gelöstes Si wird sorbiert an den Ecken und Kanten (hk0) von (2:1) Tonschichten (Illite, Smektit) und an der Gibbsite Oktaeder-Schicht an der Basisebene von Kaolinit (Abb. 4-3).
2. Positiv geladene Komplexe, wie z.B. Proto-Imogolit ($\text{SiO}_2\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$) könnten sich in der Lösung bilden und an den negativ geladenen Tonmineralien sorbiert werden.

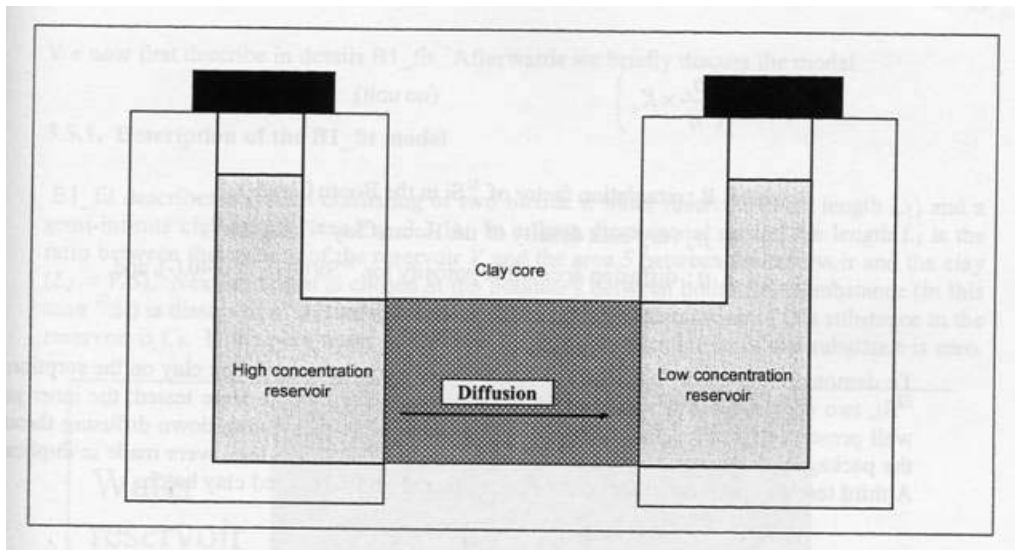


Abb. 4-2 Schematische Darstellung der "flow-through" Diffusionstests.

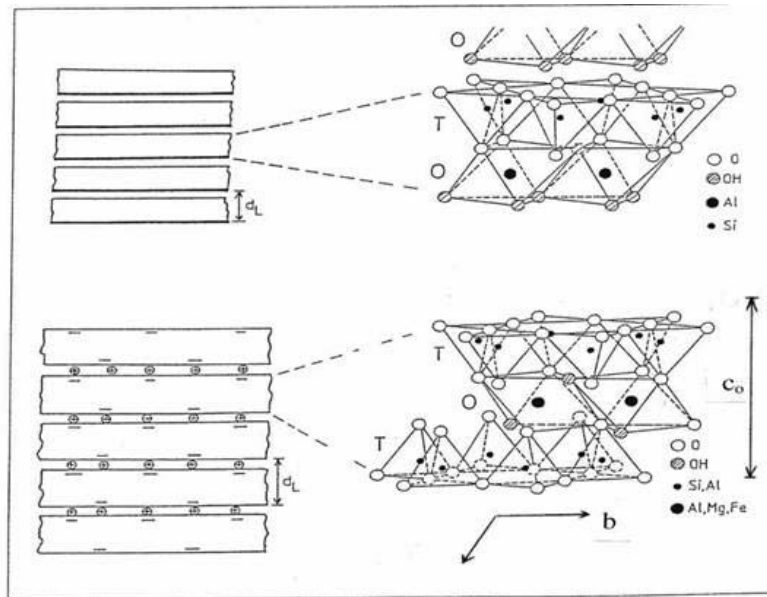


Abb. 4-3 Räumliche Darstellung der Schichtenstruktur der Zweischicht- und Dreischichtminerale

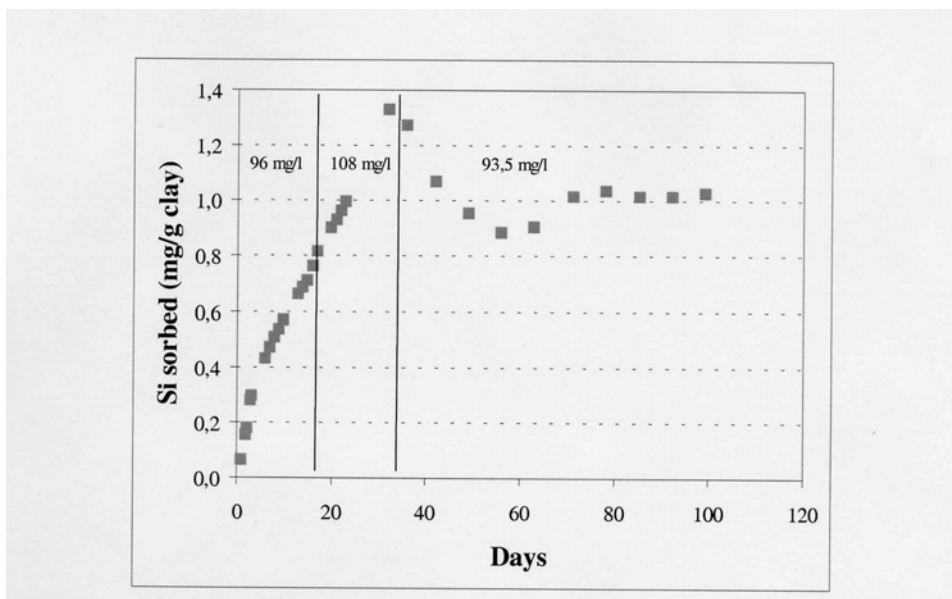


Abb. 4-4 Sorbierte Si-Menge pro g trockenen Ton als Funktion der Zeit.

Die Si-Konzentration im Zulauf änderte sich mit der Zeit und ist in der Abbildung angegeben. Die Desorption nach 32 Tagen ist verursacht durch die niedrigere Si-Eingangskonzentration

Abb. 4-4 (siehe [Rib04]) zeigt den Verlauf der Si-Sorption pro g trockenen Boom Clay als Funktion der Zeit bei den Durchfluss-Versuchen. Die sorbierte Si-Konzentration erreicht ca. 1-1.3 mg Si/g Ton. Die Autoren nehmen jedoch an, dass bis zu 2.6 mg/g Si sorbiert werden können bei höheren Si Konzentrationen der Eingangslösung und längeren Kontaktzeiten. Die ³²Si Aktivität pro g FoCa Ton bei den Puls-Injektionstests zeigt Abb. 4-5 in [Rib04]. Durch

Anpassung der experimentellen Daten mit dem *D2fit Model* können die Diffusions- und Sorptionsparameter R (Rückhaltefaktor), K_d (Verteilungskoeffizient) und D_{app} (scheinbarer Diffusionskoeffizient) aus diesen Daten abgeschätzt werden.

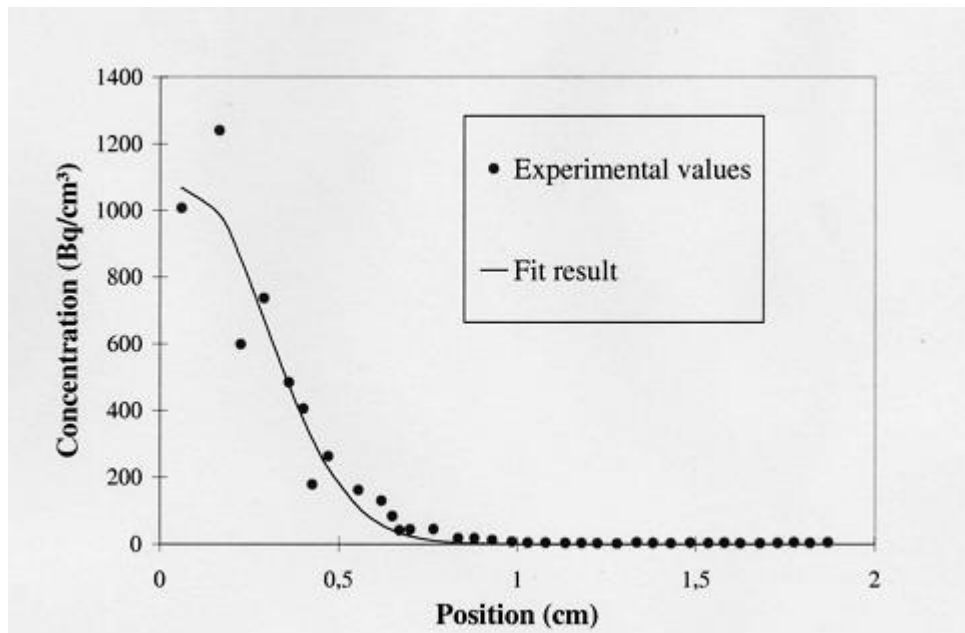


Abb. 4-5 ^{32}Si -Aktivität pro g Ton als Funktion der Entfernung vom Injektionspunkt in kompaktiertem FoCa Ton bei 25°C und Fit-Ergebnisse mit dem *D2fit Modell*

Die Sorptionskapazität des FoCa Ton, liegt bei 3 mg Si pro g Ton und damit etwas höher als beim Boom Clay. Die Verteilungskoeffizienten (K_d) aus Batch-Versuchen als Funktion des Liquid/Solid Verhältnisses zeigt Abb. 4-6 [Adv99] für frischen und oxidierten Boom Clay. Bei frischem Ton liegen die K_d -Werte für Si um 20 ml/g und steigen mit dem Verhältnis L/S leicht an, da die Sorptions-Plätze mit steigendem Lösungsanteil zugänglicher werden. Bei oxidiertem Ton liegen die K_d Werte um etwa den Faktor 4 höher und nehmen mit dem Verhältnis L/S ebenfalls deutlich zu. Von den Autoren wird der Befund wie folgt erklärt: Die hohen K_d Werte bei oxidiertem Ton werden hervorgerufen durch die Oxidation des Pyrit unter Bildung von Eisenoxyhydroxiden [$\text{FeO}(\text{OH})$], welche eine starke Sorptionswirkung aufweisen und dadurch die Si Sorption des Tons scheinbar erhöhen. Die Batch-Versuche zur Si Sorption ergaben niedrigere K_d Werte als Durchfluss-Tests.

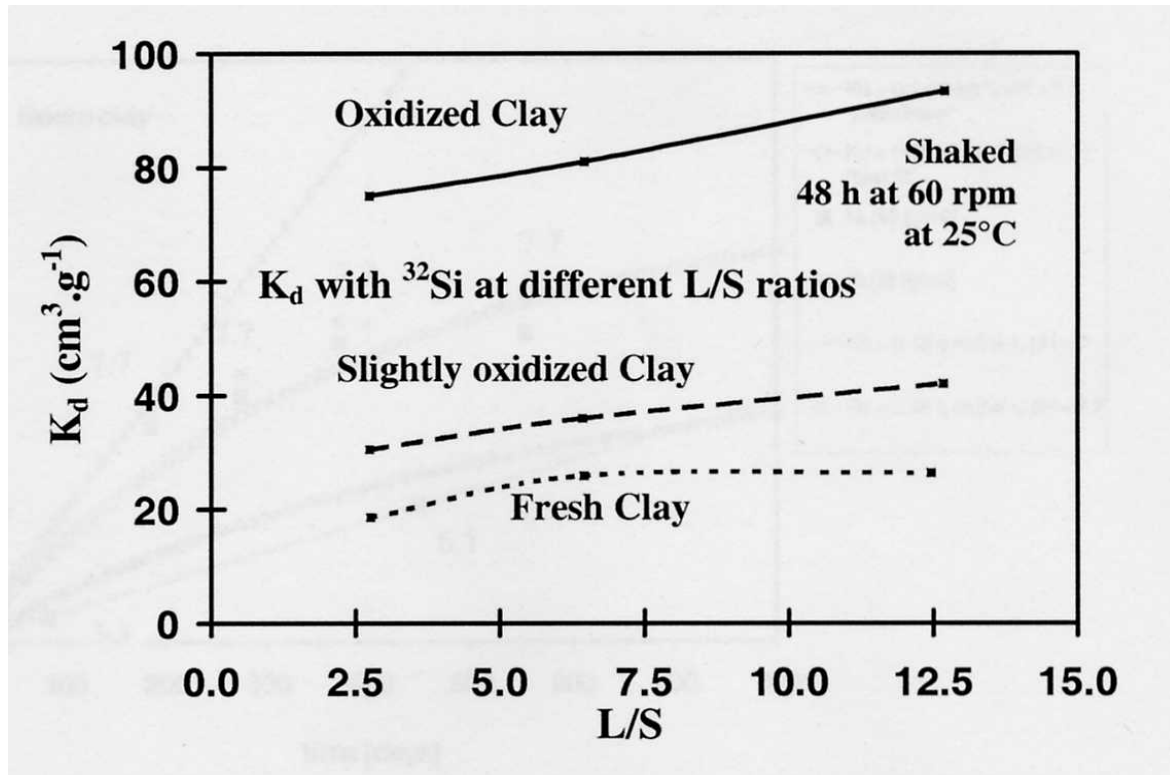


Abb. 4-6 Verteilungskoeffizienten (K_d) von ^{32}Si bestimmt an Suspensionen aus frischem und oxidiertem Boom Clay als Funktion des Liquid/Solid Verhältnisses (L/S)

Bei den "flow-through"-Tests konnte selbst nach 2.5 Jahren in der austretenden Lösung kein ^{32}Si gemessen werden. Dies weist auf eine starke Si Sorption im Boom Clay hin. Um mehr Information über die ^{32}Si -Verteilungsprofile in den Ton-Kernen zu erhalten, wurden diese am Ende des Experiments nach ca. 2.5 Jahren in Scheiben geschnitten und die relative ^{32}Si Aktivität gemessen. Die erhaltenen Profile sind in [Lem99] dargestellt. Durch Modellierung dieser Profile mit verschiedenen Anpassungs-Programmen wurden der Rückhaltefaktor R, das Produkt ηR (η = Porosität im Ton), der scheinbare Diffusionskoeffizient D_{app} , der effektive Diffusionskoeffizient und der Poren-Diffusionskoeffizient D_{Pore} ermittelt.

Ein Vergleich der ermittelten Werte für die Sorptions- und Diffusions-Parameter an FoCa Ton und Boom Clay zeigt Tab. 4-1.

Tab. 4-1 Migrationsparameter für Si in FoCa Ton bei 25°C und Vergleich mit Daten von Boom Clay [Rib04]

	FoCa	Boom Clay
Rückhaltefaktor R	270	100 - 300
Verteilungskoeffizient K_d	0.073 m^3/kg	0.025 bis 0.075 m^3/kg
Scheinbarer Diffusionskoeffizient D_{apps}	4 $\times 10^{-14}$ m^2/s	2 $\times 10^{-13}$ bis 7 $\times 10^{-13}$ m^2/s

Nach den in der Tabelle angegebenen Werten hat es den Anschein, dass die Ergebnisse für R und K_d bei FoCa (270 und 0.073 m^3/kg) dicht bei den maximalen Werten, die an Boom Clay gemessen wurden (300 und 0.075 m^3/kg), liegen. Dies wird von den Autoren auf die

große spezifische Oberfläche des FoCa ($430 \text{ m}^2/\text{g}$ im Vergleich zu $44 \text{ m}^2/\text{g}$ beim Boom Clay) und/oder das Vorhandensein eines erheblichen Anteils von Goethit im FoCa zurückgeführt. Hierdurch sollten sich mehr Plätze für die Si-Sorption ergeben. Diese Ergebnisse sind qualitativ in Übereinstimmung mit den am Boom Clay gemessenen, im Vergleich zum FoCa kleineren K_d -Werten. Da mehr Si pro g FoCa sorbiert wird, ist D_{apps} niedriger, mit der Folge, dass Si langsamer im FoCa Ton migriert als im Boom Clay. Aus dem in beiden Stoffen ähnlichen Rückhaltefaktoren R jedoch kleineren D_{apps} bei FoCa folgt, dass der Poren-Diffusionskoeffizient D_{Pore} (das Produkt aus R und D_{apps}) in FoCa kleiner ist als im Boom Clay. Dies kann in Verbindung mit dem kleineren Porendurchmesser beim quellfähigeren FoCa Ton stehen.

4.3 Korrosionsversuche von Gläsern mit unterschiedlichen Al-Gehalten in Ton-Suspensionen

Die Wirkung von Ton insbesondere von Boom Clay auf die Korrosion von HAW-Gläsern (SON68, SM527) bei 90°C und $S/V = 100 \text{ m}^{-1}$ wurde von Lemmens [Lem01] untersucht. Mit Mischungen aus 10 und 500 g Boom Clay pro L Tonwasser bei 90°C zeigte die Auflösungsrate von Glas SON68 eine deutliche Abnahme auf Werte unterhalb $0.1 \text{ g/m}^2\cdot\text{d}$ nach 30 bzw. 300 Tagen wenn 2 bzw. 5 (am Versuchsende 7) mg Si/g Ton immobilisiert waren (Abb. 4-7). Die beobachtete Abnahme der Auflösungsrate in den beiden Ton-Suspensionen wenn 2 - 7 mg Si pro g Ton immobilisiert sind, kann darauf hinweisen, dass die Sorptionskapazität für Si im Boom Clay bei 90°C in diesem Bereich liegt. Prinzipiell wird die Anzahl der Sorptions-Plätze vom Sorptions-Mechanismus abhängen. Die Gesamt-Kationenaustauschkapazität (CEC) bei Boom Clay liegt im Bereich von 20-30 meq/100 g, das wären 5.6-8.4 mg Si/g Ton. Dieser Wert stimmt mit der aus den Korrosionstests in konzentrierten Ton-Medien abgeleiteten Sorptionskapazität (ca. 7 mg/g) gut überein, ist jedoch höher als die Sorptionskapazität, die für das niedrig konzentrierte Ton-Medium (10 g Ton/L) berechnet wurde. Wenn Si durch die Bildung positiv geladener Komplexe sorbiert wird, mag die Gesamtionenaustauschkapazität eine gute Annäherung für die Zahl der Sorptions-Plätze für Si darstellen. Tests bei noch höherer Boom Clay Konzentration von 2000 g/L Tonwasser bei 90°C und $S/V=100 \text{ m}^{-1}$ ergaben eine Immobilisierung von ca. 4 mg Si/g Ton nach 2 Jahren (Abb. 4-7). Es ergab sich eine relativ hohe Auflösungsrate von annähernd $0.1 \text{ g/m}^2\cdot\text{d}$ für SON68 zwischen 1 und 2 Jahren, woraus von den Autoren geschlossen wird, dass die Sorptionsplätze im Ton unter diesen Bedingungen noch nicht gesättigt sind. Bei Experimenten mit 2000 g Boom Clay/L war die Si-Konzentration sehr hoch und dennoch ergab sich eine sehr hohe Auflösungsrate. Nach dem von Grambow eingeführten Beziehung zur Beschreibung der Glasauflösung [Gra85] (Gesetz 1.Ordnung) müsste mit steigender Si-Konzentration die Auflösungsrate abnehmen (dieser Widerspruch wird später noch diskutiert).

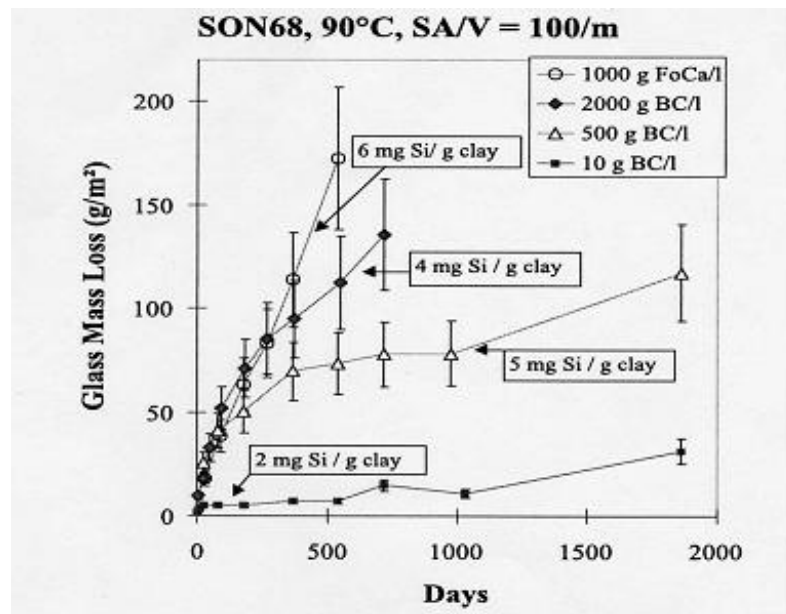


Abb. 4-7 Masseverluste bei Glas SON68 bei 90°C in Mischungen von 1000 g FoCa Ton, und 2000, 500 und 10 g Boom Clay (BC) pro Liter Wasser ($S/V = 100 \text{ m}^{-1}$) mit Angabe der geschätzten Menge an immobilisiertem Si pro g Ton.

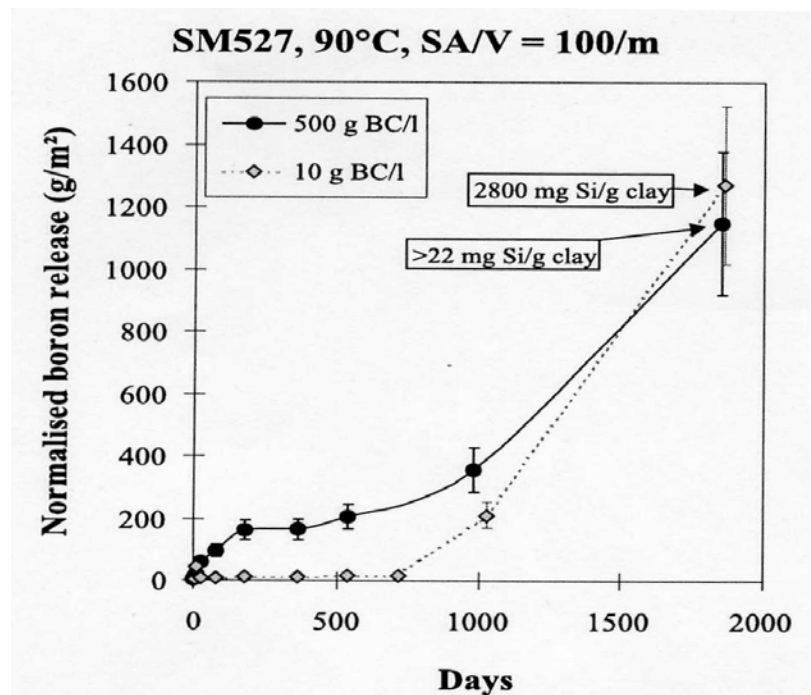


Abb. 4-8 Normalisierte B-Freisetzung beim Al-reichen Glas SM527 in Mischungen von 10 und 500 g Boom Clay pro Liter Wasser mit Angabe der geschätzten Menge an immobilisiertem Si pro g Ton

Bei den Mischungen mit 10 und 500 g Boom Clay ist nach 1000 Tagen eine leichte Zunahme der Korrosionsrate bis zum Versuchsende nach 1860 Tagen zu beobachten. Sehr viel stärker war die Zunahme beim Al-reichen Glas SM527 unter entsprechenden Bedingungen

(Abb. 4-8). Nach über 2 Jahre sehr niedrigen Raten, nahmen die Auflösungsraten stark zu bis auf $0.9 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ nach 1000 d. Mindestens 22 mg Si/g Ton wurden bei $500 \text{ g Boom Clay/L}$ Tonwasser nach 1860 Tagen immobilisiert. In der Mischung mit 10 g Boom Clay/L war die immobilisierte Si-Menge noch viel größer, nachdem der Glas-Chip am Versuchsende nahezu vollständig zerfallen war. Ein solcher Wiederanstieg der Korrosion kann nur durch Ausfällung von Si nach Sättigung der Sorption-Plätze im Ton verursacht sein, vor allem bei Al-reichen Gläsern durch Bildung von Al-Silikaten (Zeolit oder Smektit) als Sekundärphasen. Durch die Ausfällung von Al-Silikaten kann, wenn sie die Si-Aktivität kontrollieren und sie unter der Sättigung halten, die Barrierewirkung der Oberflächenschicht (Gelschicht) zerstört werden, woraus sich hohe Langzeitraten ergeben. Geochemische Simulation für R7T7 ergaben, dass keines der beobachteten Silikat-Mineralien (Smektit, Analzim, Albit, Ca-Silikate) in der Lage ist die Langzeit-Aktivität des Si zu kontrollieren, weil das Si/Al Verhältnis der meisten HAW-Gläser viel höher ist als bei den neu gebildeten Al-Silikaten [Ver92]. Diese Phasen können durch Si-Verbrauch den Anstieg zur Sättigung verzögern, über längere Zeit kontrollieren sie jedoch nur die Al-Konzentration.

Bei entsprechenden Versuchen mit den Gläsern SON68 und SM539 (Zusammensetzung der Hauptkomponenten s, Tab. 4-2) bei hohem S/V-Verhältnis von 2500 m^{-1} wurden rechnerisch (aus dem normalisierten B Verlust nach 2 Jahren) $8\text{-}11 \text{ mg Si/g Ton}$ immobilisiert [Lem01]. Aus der hohen Si-Immobilisation kann man schließen, dass selbst im konzentrierten Ton-Medium Ausfällung von ausgelaugtem Si stattgefunden haben kann. Dennoch war die Korrosionsrate sehr niedrig nach etwa 270 Tagen. Die starke Abnahme der Korrosionsrate bei hohem S/V wird erklärt durch die Sättigung des Tons (mit Si) und Si-Sättigung in der Lösung, die bei hohen Ton-Konzentrationen bei bis zu 350 mg Si/L liegt. Bei $S/V = 100 \text{ m}^{-1}$ ist der Verlauf der Si-Konzentration sehr ähnlich und dennoch ist die Auflösungsrate sehr hoch, da anscheinend der Ton nicht gesättigt ist und Si aus der Lösung verbraucht wird.

Bei den Test mit $1000 \text{ g FoCa Ton/L}$ Tonwasser bei 90°C wurden $6\text{-}7 \text{ mg Si/g Ton}$ immobilisiert nach 540 Tagen bei den Gläsern SON68 und SM539 unter Annahme kongruenter Auflösung (Abb. 4-7). Obwohl die Sättigungsgrenze des FoCa von 3 mg Si/g Ton (s. oben) überschritten wurde, ist die Auflösungsrate hoch bei $0.3\text{-}0.5 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{d}$. Die Sättigung der Sorption-Plätze führte offenbar nicht zu einer Abnahme der Auflösungsrate. Dies lässt vermuten, dass Ausfällung von ausgelaugtem Si stattfindet, vor allem beim Glas SM539, bei dem kongruente Auflösung wahrscheinlich ist (aufgrund der geringen Auslaugbeständigkeit), aber möglicherweise auch beim Glas SON68.

Tab. 4-2 Zusammensetzung der Gläser SON68, SM539 und I117 bezüglich der Hauptkomponenten (nach [Lem99], I117 nach [Lan88])

Oxide in %	SON68	SM539	I117
SiO ₂	45.5	35.3	48.0
B ₂ O ₃	14.0	25.6	15.0
Na ₂ O	9.9	8.8	15.9
Al ₂ O ₃	4.9	20.3	5.0
CaO	4.0	5.1	-
Li ₂ O	2.0	3.5	-
Fe ₂ O ₃	2.9	0.5	1.6
ZnO	2.5	-	< 0.1

Interpretation der Befunde durch die Autoren: Der Entzug oder die Entfernung von Glasbildern (Si, Al) und wenig löslichen Glasbestandteilen (REE, Zr, Fe und Ca bei hohem pH) aus der Lösung durch Sorption an den Sorptions-Plätzen im Boom Clay and FoCa Ton führt zu einer Zunahme der Freisetzung löslicher Elemente (Li, B). Für FoCa-Ton und Boom Clay ist eine deutliche Si-Sorption nachgewiesen worden. Die erhöhte Glasauflösung bei Anwesenheit von sorbierenden Feststoffen wird durch 2 Effekte erklärt [Lem01]: 1.) die Abnahme bzw. niedrige Si Konzentration in der Lösung fördert die weitere Auflösung von Si aus dem Glas (Kontrolle der Auflösungsrate durch die chemische Affinität bzw. Gesetz 1.Ordnung) und 2.) der Transfer (oder Sorption) von Si, Al, etc. von der Glasoberfläche zum Ton verringert die Barrierewirkung der Oberflächenschicht oder verhindert die Bildung einer Gelschicht mit Barrierewirkung (Gel-Effekt). Gegenwärtige Erkenntnisstand [Ver01; Ver01a, Luc04]: Die Gelschicht an der Glasoberfläche bildet sich durch in situ Rekombination von hydratisierten Spezies, insbesondere Kondensationsreaktionen der Silanol-Gruppen unter Bildung einer dichten, amorphen Oberflächenschicht. Actiniden, SE, Al, Zr werden in dieser Schicht zurückgehalten und erhöhen die Barrierewirkung. Solche Schutzschichten werden nur gebildet unter gewissen Bedingungen: hohes S/V-Verhältnis, Elemente wie Al, Zr, Ca neben Si im HAW-Glas.

Die 2. Hypothese, der Gel-Effekt ist plausibler, denn Langzeit-Intergral-Tests mit Boom Clay zeigten [Ver01], dass die Korrosionsrate über einen Zeitraum von 2500 Tagen um den Faktor 100 abnahm, während die Si-Konzentration konstant blieb. Die Schicht, die sich während der ersten 1000 Tagen bildete war hoch porös, dies entspricht der Periode während der der Ton Si schnell verbraucht. Nach 1000 Tagen waren die Sorptions-Plätze gesättigt und die Auflösungsrate nahm stark ab durch Bildung einer dichten, Si-reichen Gelschicht an der Glasoberfläche. Nach mehr als 2000 Tagen wurde weiter Si verbraucht durch Si-Ausfällung im Ton in geringer Rate. Diese langsame Ausfällung von Si verhinderte jedoch nicht die Bildung einer schützenden Gelschicht und daher nahm die Auflösungsrate weiter ab wie in reinem Wasser. Folgende Schlußfolgerung wird gezogen: Schnelle Sorption von Si verhindert die Rekondensation der Silanol-Gruppen im Gel und hält eine hohe Korrosionsrate aufrecht. Langsame Ausfällungen an der Ton-Barriere verhindern nicht die Rekondensation im Gel und haben daher keine Auswirkung auf die Barrierewirkung der Gelschicht. Zugabe weniger

Prozent Glasfritte oder löslicher Si-Additive zwischen Glasblock und Overpack oder Backfill-Material könnte die Sorptionsphase vollständig unterdrücken, die sich negativ auf die Glasbeständigkeit auswirkt, und die Korrosionsrate des HAW-Glases über längere Zeiten sehr niedrig halten. Ergebnisse von Berechnungen zu den Auswirkungen unterschiedlicher Mengen an Si-Additiven auf den korrodierten Anteil des Glases SON68 als Funktion der Zeit für ein Referenz-Szenarium sind in [Adv99] dargestellt.

Tests von van Iseghem et al. [Ise92] mit verschiedenen HAW Gläsern in Gegenwart von Boom Clay zeigten, dass in den meisten Fällen die gebildeten Oberflächenschichten keine Barrierewirkung hatten. Nachdem bei Glas-Chips die Gelschicht nach ca. 60 Tagen entfernt wurde und dann die Chips wieder der Ton-Suspension ausgesetzt wurden, war die Auflösungsrate wie zuvor. Ob der Barriere-Effekt durch geringere Si-Diffusion hervorgerufen wird ist nicht klar. Grambow beschreibt den Barriere-Effekt dadurch, dass Ionenaustausch und Wasser-Diffusion als parallele Prozesse zur Matrix-Auflösung, die einem Gesetz 1. Ordnung folgt [Gra01], einschließt. Demnach wäre nicht die Bildung einer Schutzschicht durch Kondensationsreaktionen für die Abnahme der Korrosionsrate verantwortlich, sondern die (langsame) Wasser-Diffusion in die Glasmatrix (durch die Diffusionszone unterhalb der Gelschicht) am Ende der Phase der Matrix-Auflösung. Ergebnisse eigener Untersuchungen [Adv96] und von [Gin01] geben jedoch deutliche Hinweise auf die Entstehung einer Oberflächenbarriere durch Kondensationsreaktionen.

4.4 Extrapolation der Versuchsergebnisse auf die Endlagerung

Bei langen Kontaktzeiten in geologischen Zeiträumen ist zu erwarten, dass die Korrosionbegünstigende Wirkung des Tons aufhört, da die Sorption-Plätze des das Glas umgebenden Tons gesättigt sein werden. Bei hohen Ton-Konzentrationen (mit und ohne Glas) bei 90°C war in einigen Fällen die Si-Konzentration weit höher als die erwartete Konzentration bei der Sättigung des betreffenden Glases in reinem Wasser oder mit wenig Ton (bis 300 mg Si/L). Dies war der Fall bei Versuchen von Lemmens [Lem99] mit Glas SON68 in konzentriertem FoCa und Boom Clay Mischungen. Trotzdem wurden hohe Auflösungsrate gefunden. Für die hohe Si-Konzentration werden folgende Erklärungen vorgeschlagen: 1. Komplexierung gelöster Kieselsäure durch organische Liganden (Huminsäuren). Die Konzentration an Orthokieselsäure ist dadurch viel kleiner als die gesamte Si-Konzentration. Diese Erklärung ist aber nicht bestätigt. 2. Die hohe Si-Konzentration entspricht der Sättigung mit amorpher Kieselsäure bei 90°C, die möglicherweise in kleinen Mengen im Ton vorhanden ist. Dies erklärt aber nicht die hohe Glasauflösungsrate oder das Gesetz 1. Ordnung gilt nicht bei Gegenwart aggressiver Ton-Medien. 3. Die Auflösungsrate in Lösungen mit hohen Si-Konzentrationen wird bestimmt durch die Ausfällungskinetik vor allem von ausgelaugtem Si und Al und nicht von der Si-Konzentration in der Lösung. Dabei werden Si-Auflösung vom Glas und Si-Ausfällung als serielle Prozesse mit ähnlicher Rate betrachtet. 4. Die Gegenwart hoher Ton-Konzentrationen verhindert (oder vermindert) Kondensationsreaktionen in der Gelschicht und damit die Ausbildung einer Ausbreitungsbarriere. Keine dieser vier Erklärungen (wie auch weitere Erklärungsversuche) sind jedoch völlig konsistent mit den vorhandenen Daten und Theorien [Lem99].

Im geologischen Zeitraum werden die Sorptions-Plätze des Tons in der unmittelbaren Umgebung des Glases gesättigt sein [Lem01]. Das vom Glas weiter freigesetzte Si kann nun über längere Entfernungen diffundieren oder kann entfernt bzw. verbraucht werden durch Wachstum bereits existierender Sekundärphasen. Wenn die Si-Ausfällung schnell erfolgt, kann Si-Diffusion durch den Ton als Auflösungsrate bestimmenden Prozeß ausgeschlossen werden für die Langzeit-Korrosion. Sekundärphasen-Bildung kann verhindern, dass die Auflösungsrate abnimmt und kann sogar eine spätere Zunahme (wie oben beschrieben, Abb. 4-8) bewirken. Dies wurde insbesondere bei Al-reichen Borosilikatgläsern beobachtet (SM527) infolge Bildung von Zeolith ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, Analcim). Die Korrosion steigt an, wenn Ausfällung stattfindet bevor sich eine schützende Oberflächenschicht gebildet hat, bzw. es wird angenommen, dass die Oberflächenschicht nach längeren Zeiten wieder aufgelöst werden kann besonders bei Al-reichen Gläsern. Beim Glas SON68 gibt es keine Hinweise für eine solche Entwicklung (Zunahme der Rate), die aber nicht ausgeschlossen werden kann auch für Al-ärmere Gläser (SON68, Abb. 4-7). Die Bildung einer Barriere-Schicht kann also nicht garantieren, dass die Auflösungsrate für längere Reaktionszeiten niedrig bleibt. Es ist nicht klar, ob die Zunahme der Auflösungsrate im Falle von Sekundärphasenbildung auf die Wirkung der Si-Konzentration (Gesetz 1. Ordnung) zurückzuführen ist oder ob die Ausfällungsrate (bei langsamer Ausfällung) die Auflösungsrate kontrolliert. In geologischen Zeiträumen mag die Si-Ausfällungskinetik die untere Grenze für die Auflösungsrate setzen. Andere Glasbestandteile können vom Ton sorbiert werden oder ausfallen. Wenn davon Elemente betroffen sind, welche die Barrierenwirkung der Oberflächenschicht erhöhen, wie Al und Ca, hat dies Auswirkungen auf die Auflösungsrate. Es wird angenommen, dass im Boom Clay die Al- und Ca-Konzentration durch Kaolinit und Calcit kontrolliert werden. Die Al-Konzentration in der Glas-Reaktionsschicht war jedoch wie im ursprünglichen Glas bei Tests in Boom Clay; daraus folgt, dass Al nur am Kontakt zwischen Gelschicht und Lösung freigesetzt wird. Bei FoCa führt die Anreicherung mit ausgelaugtem Al zur Umwandlung in Al-reichen Ton, also transfer von Al aus dem Glas zum Ton. Bei Boom Clay wurde dies nicht beobachtet.

4.5 Korrosionsversuche in Ton-Suspensionen (Frankreich)

Das Korrosionsverhalten von Glas R7T7 wurde auch von Godon und Vernaz [God90] mit Glas R7T7 (Glas-Chip, 14 cm^2) in Volvic Mineralwasser (Zusammensetzung in [God90]) bei 90°C und $S/V = 50 \text{ m}^{-1}$ in Gegenwart drei verschiedener feuchter Tone untersucht: mit Smectit 4a (vorgesehen als technische Barriere in Frankreich) bestehend aus 86% Phyllosilikaten (Kaolinit/Smektit in gleichen Anteilen), Goethit, Quarz und Calcit; mit Bentonit 6 (Na Aktiviert, 90% Montmorillonit und Opal-haltig) und Na-Smektit (wie Smectit 4a, aktiviert mit Na_2CO_3 zur Sättigung der Ionenaustausch-Plätze). Die Tests wurden mit 30 ml Volvic Wasser und Ton-Mengen von 50 g Smectit 4a, 35 g Bentonit und 62 g Na-Smektit durchgeführt (Dabei besteht ein Ungleichgewicht zwischen Ton und Wasser). In Gegenwart von feuchtem Smektit war das Glas über $50\times$ mehr korrodiert als in Wasser nach 6 Monaten. In feuchtem Bentonit war das Glas nur wenig ausgelaugt. Zwischen 1 und 12 Monaten war die Korrosionsrate $100\times$ geringer als mit Smektit (s. Abb. 4-9). Der verwendete *Bentonit 6* ist stabil bei pH 9-10 und im Kontakt mit reinem Wasser bei 90°C stellt sich ein Gleichgewicht bei hohen Si-Konzentrationen von ca. 90 mg/L ein. Inagaki et al [Ina01] beobachten bei statischen Korro-

sionstests mit dem Glas R7T7 in Gegenwart von kompaktiertem Bentonit (99% Na-Montmorillonit) ebenfalls nur eine leichte Zunahme der Bor Freisetzung im Vergleich zu Tests in reinem Wasser. Die Autoren schließen daraus, dass der Bentonit ebenfalls die Glaskorrosion begünstigt, jedoch keinen merklichen Einfluss auf die Si-Konzentration hat.

Smektit ist stabil bei pH 7.5-8.5 und erreicht ein Gleichgewicht bei niedrigerer Si Konzentration (20 mg/L bei 90°). Bei höherer Si-Konzentration neigt der Smektit dazu Si zu verbrauchen. Wenn Glas sich löst und die Si-Konzentration sich der Sättigung nähert, ist der Bentonit nahe seinem Gleichgewichtszustand und beeinflusst sehr wenig die Affinität der Auflösungsreaktion. Bentonit (s. auch Bentonit FB2) bewirkt eine Si-reiche Umgebung in der die Korrosion absinkt auf sehr niedrige Raten. *Smectit 4a* dagegen fährt fort Si zu verbrauchen und erhält eine hohe Reaktionsaffinität aufrecht, die den Übergang zu sehr niedrigen Raten, die unter gesättigten Bedingungen erhalten werden, verhindert oder verzögert. Abb. 4-10 zeigt die Glaskorrosion (normalisierte Masseverluste, g/cm²) im Kontakt mit Smectit 4a bei verschiedenen C/SA Verhältnissen. Mit zunehmendem C/SA dauert die Phase mit hoher Anfangsrate länger an und entsprechend steigen die aufgelösten Glasmengen stark an. Selbst in Gegenwart von Ton scheint sich die Langzeit-Rate zu vermindern und ein wichtiges Forschungsziel ist es die charakteristische Zeit zu ermitteln, nach der ein Absinken der Raten beobachtet wird. Die Zeit während der die hohe Auflösungsrate (Anfangsrate) fortbesteht ist proportional zu dem Verhältnis C/SA (Abb. 4-11). Demnach würde in feuchtem Ton aus Smectit 4a bei einem C/SA von 3.2 die über 6 Monate beobachtete hohe Korrosionsrate (s. Abb. 4-10) über ca. 2 Jahre andauern. Je mehr Ton vorhanden ist, desto höher ist der Si-Verbrauch oder Si-Aufnahme und desto länger wird es dauern, das notwendige Si zu liefern für die Ton Sättigung und zwar mit der hohen Anfangsrate.

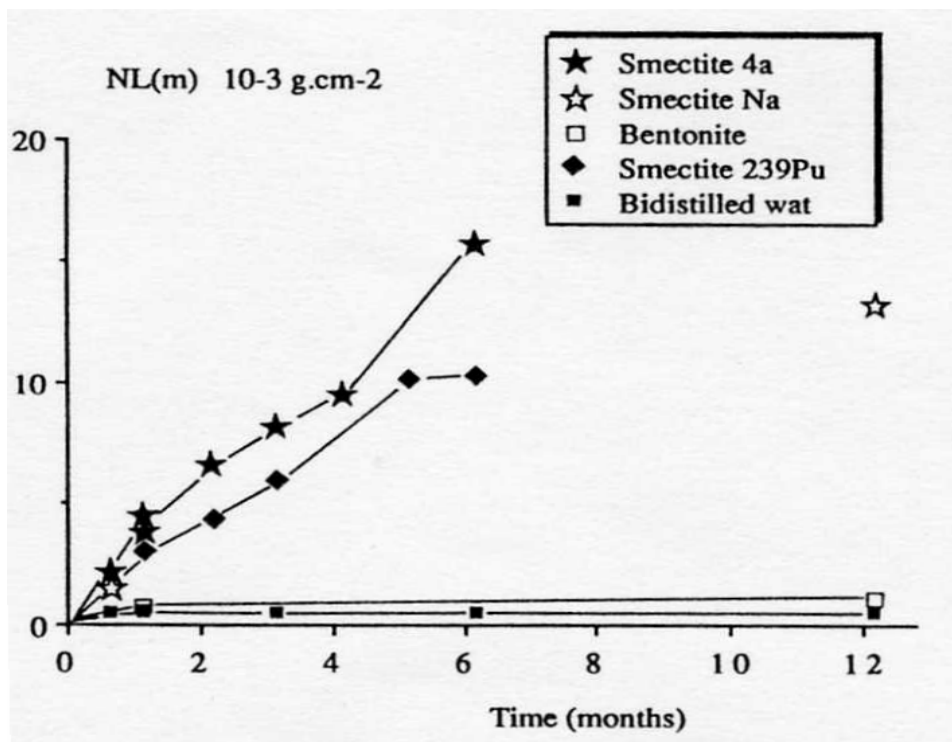


Abb. 4-9 Normalisierter Masseverlust von Glas R7T7

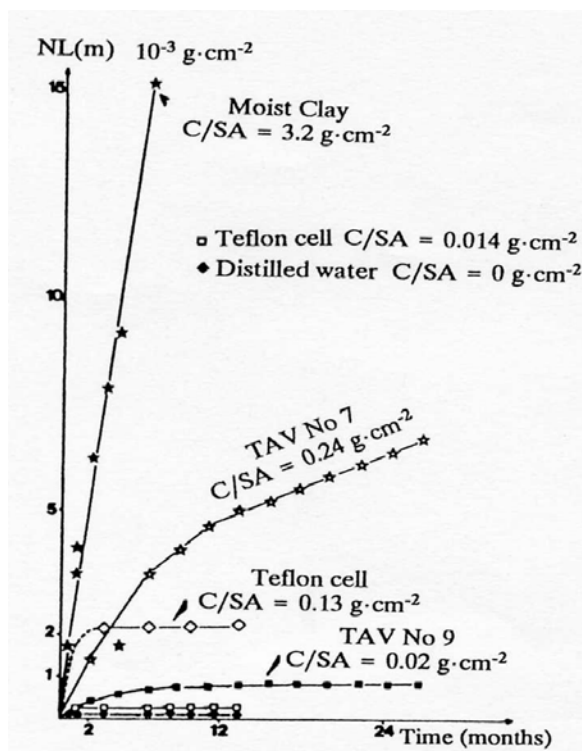


Abb. 4-10 Korrosion von Glas R7T7 im Kontakt mit Smectit 4a bei verschiedenen C/SA Verhältnissen.

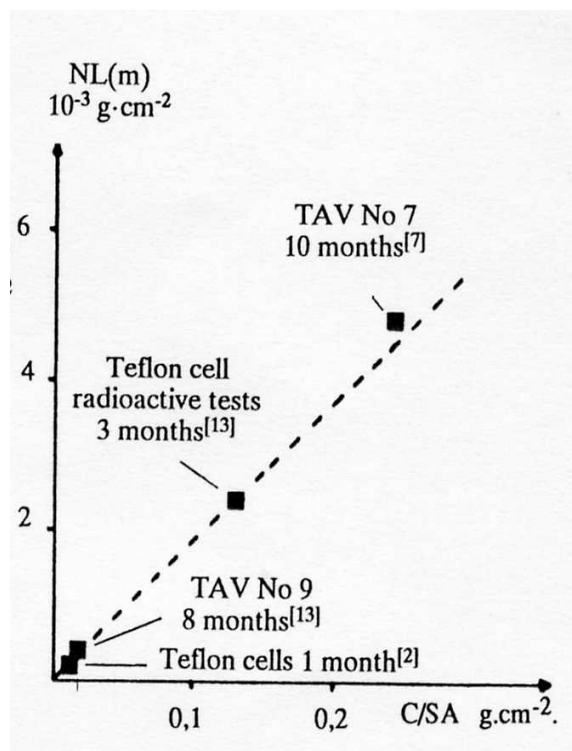


Abb. 4-11 Proportionalität zwischen normal. Masseverlust bei R7T7 und dem Verhältnis C/SA nach Abnahme der Korrosionsrate

4.6 Numerische Simulation von Korrosionsversuchen mit dem Glas SON68

Für die Simulation von Korrosionstests mit dem inaktiven Glas SON68 in Gegenwart von Ton wurde von Jollivet et al. [Jol00] der Computer Code Lixiver 2 verwendet. Es wurde angenommen, dass nur Si mit dem Ton („EM“ Environmental Material) reagiert. Die Glasauflösung wird in diesem Code durch folgende Hypothesen beschrieben: 1. Die Gelschicht wird als poröses Medium betrachtet. 2. Die Auflösungsrate basiert auf dem Gesetz 1. Ordnung. 3. Die Si-Rückhaltung im gebildeten Gel wird berücksichtigt durch einen Rückhaltefaktor f , entsprechend einer empirischen Beziehung. 4. Die Si-Diffusion wird modelliert durch einen scheinbaren Si-Diffusionskoeffizient D_g im Porenwasser des Gels. Der Koeffizient berücksichtigt Diffusion ebenso wie Si-Hydrolyse und Kondensations-Phenomene. 5. Der Si-Konzentrationsgradient in dem Porenwasser des Gels wird als linear angenommen. 6. Die Dicke der Gelschicht ist gleich der Dicke der korrodierten Schicht. Für die Simulation mit dem Code Lixiver 2 werden vier Parameter angepasst: zwei bezüglich des Glases (C^* = Si-Sättigungskonzentration, D_g) und zwei bezüglich des EM (D_p = Si-Diffusionskoeffizient, K_d = Si-Verteilungskoeffizient im Ton)

Simuliert wurden statische Korrosionstest in Wasser bei 90°C , $S/V = 50$ bis 80 m^{-1} in Gegenwart von Smectit 4a (50 g, feucht oder pastös), Boom Clay (37 g) und Bentonit FB2 (7.5

g + Sand 7.5 g) jeweils in Kontakt mit einem Glas-Chip. Die Tonschichten auf beiden Seiten des Glas-Chips waren zwischen 1 und 1.5 cm. Die Gelschicht in Gegenwart von Smektit und Boom Clay hat eine weitaus geringere Barrierewirkung (Abb. 4-12). Bei diesen Korrosionstests bildeten sich Gelschichten mit Diffusionskoeffizienten D_g , die um den Faktor 100 höher waren ($D_g \approx 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) als in reinem Wasser. Mit Bentonit FB2 und Sand bildet sich eine Gelschicht wie in reinem Wasser mit hoher Barrierewirkung (Abb. 4-13). Dies wird dadurch erklärt, dass der Bentonit FB2 bereits gesättigt ist an amorphem Silikat (Ton mit der höchsten anfänglichen Si-Konzentration in den Poren) bzw. mit Si schneller gesättigt ist als Smektit 4a wegen seines kleineren K_d -Wertes.

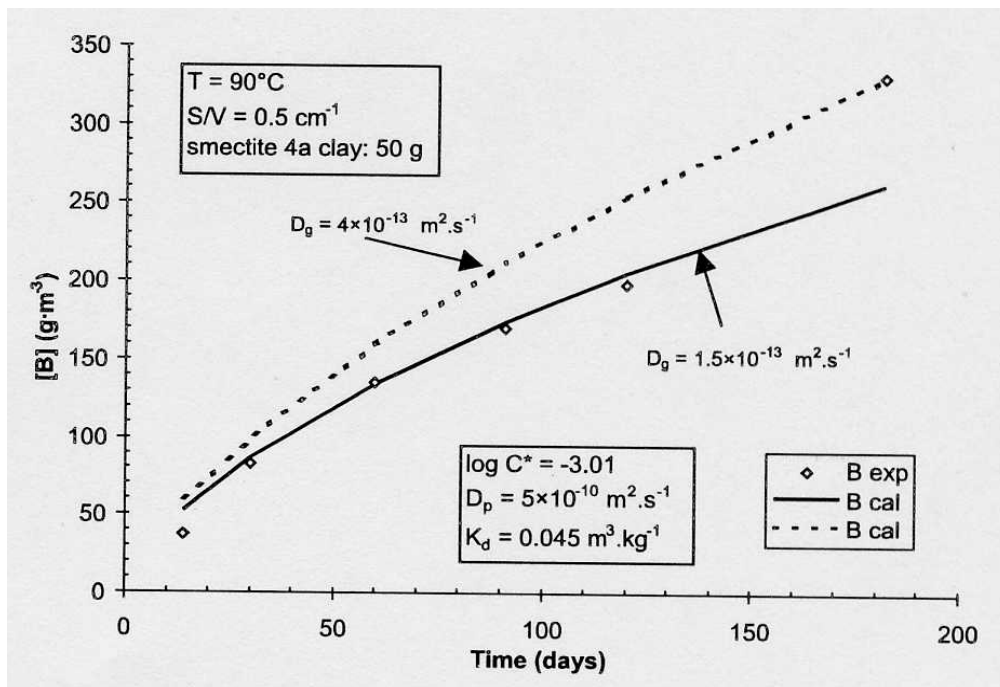


Abb. 4-12 Experimentelle und berechnete Glaskorrosion unter statischen Bedingungen in Gegenwart von 50 g Smektit 4a

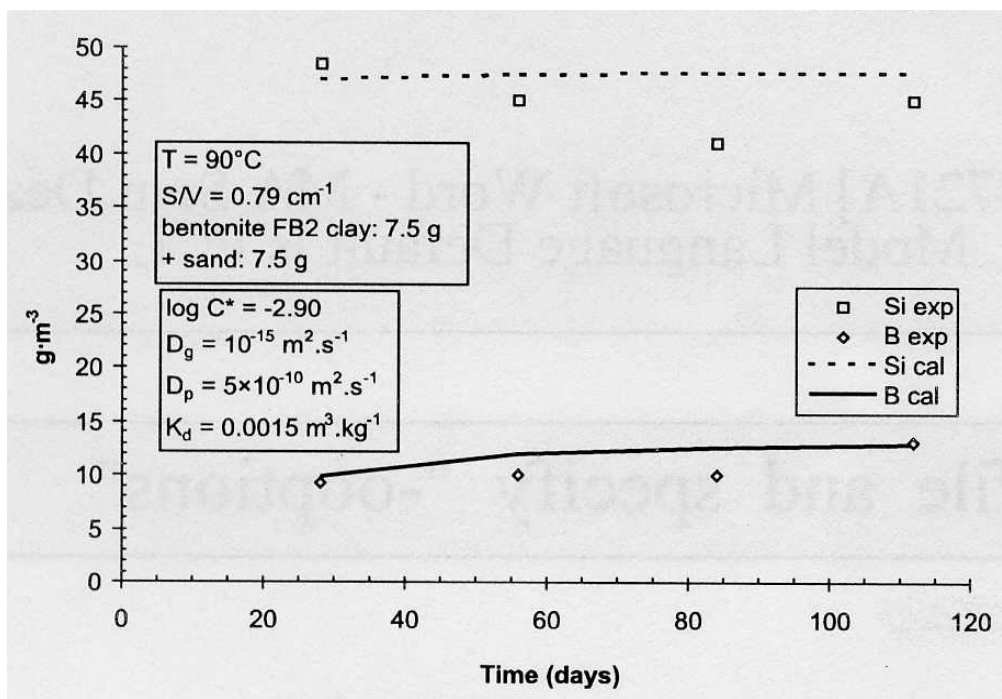


Abb. 4-13 Experimentelle und berechnete Glaskorrosion unter statischen Bedingungen in Gegenwart von 7.5 g Bentonit FB2 und 7.5 g Sand.

4.7 Korrosionsversuche mit natürlichem Ton

Statische Versuche wurden von Advocat et al. zwischen 1990 und 1996 mit trockenem Ton aus dem Departement Aisne in Frankreich mit einem Glas-Chip im Zentrum in Volvic Mineralwasser bei 90°C , $S/V = 45 \text{ m}^{-1}$ und $C/SA = 3.5 \text{ g/cm}^2$ durchgeführt [Adv96]. Nach 6 Monaten betrug die Auflösungsrate $0.8 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ im Vergleich zu $0.01 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ in reinem Wasser. Die Ergebnisse waren ähnlich jenen, die mit dem Ton Smectit 4a erhalten wurden. Versuche mit Smectit 4a unter Zugabe von 5 wt.% Si-Additiven (2.5 g Si-Gel) zeigten eine beträchtliche Abnahme der Korrosion wie in reinem Wasser. Zugabe weniger % eines geeigneten Si-haltigen Materials könnte demnach die negativen Auswirkungen des Tons auf die Glaskorrosion unterdrücken. Tests zur Simulation der Endlagerbedingungen, durchgeführt bei 90°C , $S/V = 60 \text{ m}^{-1}$, 40 bar, mit 400 ml Porenwasser in Gegenwart von 600 g Ton und 500 g Sand über 300 bis 800 Tage, zeigten, dass sogar nach 770 Tagen die Korrosionsrate noch nahe der hohen Anfangsrate von $1.3 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ war. Dies lässt vermuten, dass der Ton weiterhin Elemente aus der Lösung verbraucht und untersättigte Bedingungen hinsichtlich des Glases aufrecht erhält. Bei Tests unter identischen Bedingungen mit Boom Clay verminderte sich die Korrosionsrate erst nach 2.5 bis 3 Jahren.

Die Autoren stellen fest, dass Ton hinsichtlich Glaskorrosion einige Nachteile aufweisen mag: eine höhere Korrosionsrate, verlängerte hohe Kurzzeit- und sogar mittelfristige Korrosionsraten, verminderte Rückhaltungswirkung der Gelschicht an der Glasoberfläche für Radionuklide. Allerdings, manche Tone erhöhen nicht die Glaskorrosionsrate (z.B. Bentonit FB2) und manche Autoren schlagen vor den nachteiligen Effekt des Tons dadurch zu verringern, daß leicht lösliche Si-Additive zur Einstellung Si-gesättigter Bedingungen zugegeben werden.

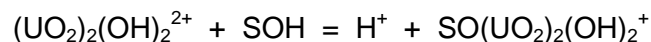
Wenn über längere Zeiten der Ton hinsichtlich Glaskorrosionsprodukten gesättigt sein wird, wird die Rate stark absinken und es ist wahrscheinlich, dass Diffusion von Elementen innerhalb eines kompakten Tons der kinetisch limitierende Faktor bei der Glaskorrosion wird. In Gegenwart von Ton-haltigen Materialien kann die Glaskorrosionskinetik nicht durch ein Gesetz 1. Ordnung beschrieben werden, in das nur die Aktivität der Orthokieselsäure eingeht. Nach Curti et al. [Cur93] kann der nachteilige Effekt der meisten Tone auf die Glaskorrosion durch die Annahme einer Sorption von Si an den Ecken und Kanten gebrochener Tonpartikel erklärt werden. Si-Sorption an Mineralflächen erreicht ein Maximum bei $\text{pH} = \text{pK}$ der Orthokieselsäure, d.h. in dem Bereich, der durch die meisten HAW-Gläser gepuffert ist ($\text{pH} 9-10$).

Folgende weitere Untersuchungen werden von den Autoren gefordert:

- Auswirkungen der Grundwasser Zusammensetzung (Kationen und Anionen)
- Redoxpotential (Eh) im Ton (umgebenden Material)
- Si-Verbrauch und Transport im Ton (Diffusion, Sorption, etc.)
- Auswirkung organischer Materialien, Mechanismen der Radionuklid-Komplexierung
- Radiolyse des EM (Environmental Materials)
- $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ -Wirkung auf die Radionuklid-Freisetzung

4.8 Sorption/Rückhaltung von Radionukliden am Ton

Siegel et al. [Sie90] untersuchten die Sorption von Radionukliden im Culebra Dolomit an der WIPP Site, New Mexico. Abb. 4-14 zeigt die Adsorption von Uran an einem Referenz-Corrensit (Chlorit/Smektit-Wechselagerung) in 0.01 molaler NaClO_4 Lösung mit unterschiedlicher Konzentration an CO_3^{2-} . Die Adsorptions-Maxima bei mittleren pH Werten (5 - 6) sind im Einklang mit der Dominanz nicht sorbierender Uranyl-Carbonat-Komplexe in alkalischen Lösungen. Gezeigt werden auch die Adsorptionskurven die mit dem Computer Code HYDRAQL berechnet wurden, unter der Annahme eines Gleichgewichts zwischen verschiedenen Uranyl-Hydroxy-Carbonato-Komplexen und einer Gleichgewichtskonstante $\log K = 1.68$ für die folgende Oberflächen-Komplexierungsreaktion (SOH):



Die Konstante und Reaktions-Stöchiometrie wurde aus Sorptionsdaten von Uran in einem CO₂ freien System erhalten. Das Modell sagt voraus eine starke Abnahme der Sorption mit steigender Carbonat-Konzentration wegen der Bildung nicht sorbierender U-Carbonat-Komplexe. Die experimentellen Daten in Abb. 4-14 sind nicht hinreichend diesen Effekt eindeutig zu zeigen. Weitere Daten müssen bei höheren Carbonat-Konzentrationen ermittelt werden, um die Gültigkeit der Sorptionsreaktion und der Konstante zu überprüfen.

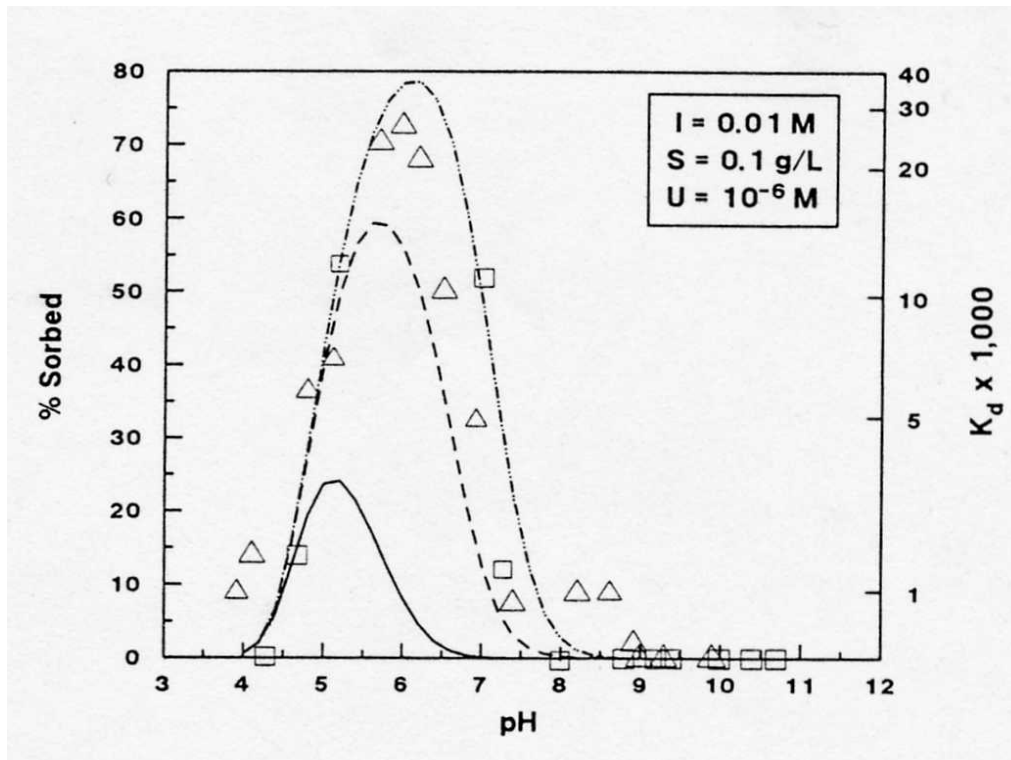


Abb. 4-14 Wirkung der Carbonat-Konzentration auf die U Sorption an Corrensit: Daten und modellierte Kurven.

Experimentelle Daten: $\Delta = 10^{-4} \text{ MCO}_3^{2-}$; $\square = 10^{-5} \text{ M CO}_3^{2-}$. Modellierung: $- = 10^{-3}$, $-- = 10^{-4}$, $--- = 10^{-5} \text{ M CO}_3^{2-}$. S = Feststoff-Konzentration in der Suspension

Sorptionsversuche wurden von auch von Baetsle et al. [Bae96] unter anaeroben Bedingungen mit sehr hohen Verhältnissen Ton/Lösung (ähnlich den in situ Bedingungen) in Boom Clay Wasser durchgeführt. Der entscheidende Einfluss des OM (organisches Material) im Ton auf die Sorption von Pu, Am, Np und Tc war sofort ersichtlich. Es zeigte sich dass die K_d -Werte direkt von der verwendeten Methode zur Abtrennung der Phasen (Zentrifugieren, Ultra-Filtration) abhängen, denn je nach Methode werden mehr oder weniger OM und entsprechend, mehr oder weniger Aktivität abgetrennt. In allen Fällen wurden höhere K_d Werte bei größeren Verhältnissen Liquid/Solid gefunden.

Statische Korrosionsversuche zum Auslaug- und Migrationsverhalten von Np in Gegenwart von kompaktiertem Bentonit (Na-Montmorillonit) mit ²³⁷Np-dotiertem HAW-Glaspulver (ähnlich R7T7) in deionisiertem Wasser unter Argon-Atmosphäre wurden von Inagaki et al. [Ina01] durchgeführt. Die Konzentration des Np in der Auslauglösung zeigt Abb. 4-15 (offene Kreise). Die Np-Konzentration ist nahezu stabil im Bereich von 10⁻⁷ bis 10⁻⁸ während des

Tests über 100 Tage. In früheren Untersuchungen wurde die Np-Auslaugung des Glases sowohl im Glas/Wasser- als auch im Glas/Magnetit/Wasser-System untersucht. Die Np-Konzentrationen aus diesen Tests zeigt Abb. 4-15 als durchgezogene Linien. Zu erkennen ist, dass die Np-Konzentration im Glas/Bentonit/Wasser-System deutlich niedriger ist als in den Systemen Glas/Wasser und Glas/Magnetit/Wasser.

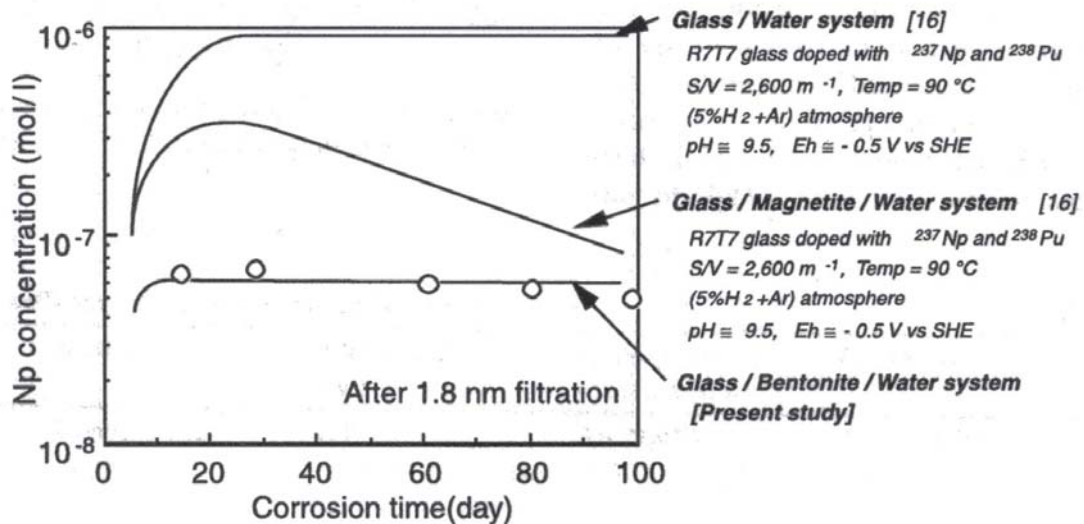


Abb. 4-15 Konzentration von Np in der Lösung nach 1.8 nm Filtration bei den Auslaug/Migrations-Versuchen

Es ist bekannt, dass die Löslichkeit von Np sehr stark vom Oxidationszustand abhängig ist. Aus dem Vergleich der gemessenen Konzentration mit berechneten Konzentrationen (aus thermodynamischen Daten) kann geschlossen werden:

1. Np(V) ist der dominierende Oxidationszustand unter reduzierenden Bedingungen im Glas/Wasser System infolge einer extrem langsamen Reduktion von Np(V) zu Np(IV),
2. Die Reduktion von Np(V) zu Np(IV) erfolgt an der Magnetit-Oberfläche im System Glas/Magnetit/Wasser und verursacht eine Abnahme der Np-Konzentration (Abb. 4-15).

Im Glas/Bentonit/Wasser-System ist die Np-Konzentration in guter Übereinstimmung mit der Löslichkeit von Np(IV). Dies weist darauf hin, dass der Bentonit die Reduktion des Np(V) katalysiert und zwar stärker als Magnetit. Der Bentonit enthält als Verunreinigung geringe Mengen Pyrit und Pyrit ist ein starkes Reduktionsmittel. Weitere Untersuchungen zum Mechanismus und der Rate der Reduktion von Np(V) sollten durchgeführt werden.

4.9 Auswirkung der Si Sorption auf das Langzeit-Korrosionsverhalten

Eine Serie von Langzeit-Korrosionsversuche mit Glas SON68 und dem BNFL-Glas MW bei 90°C , $S/V=1200 \text{ m}^{-1}$ in Wasser und Reaktionszeiten von 548 bis 3650 Tagen wurden von Curti [Rib04] durchgeführt. Ziel dieser Versuche (ohne Ton) war es, präzise Daten über die

hohe Anfangs- oder Vorwärtsrate und vor allem die niedrige Langzeit-Korrosionsrate (unter Si-gesättigten Bedingungen) der beiden Gläser zu ermitteln. Um festzustellen welchen Effekt die Präsenz von Si-sorbierendem Ton auf die Glasauflösung in einem realistischen Endlagersystem haben würde, wurden die zusammen mit CEA aus parallel durchgeführten Korrosionsexperimente mit Ton ermittelten K_d -Werte für die Si-Sorption an Smectit 4a und Boom Clay [Adv99] zur Berechnung des Einflusses der Si-Sorption verwendet. Die gemessenen K_d -Werte zeigt Tab. 4-3, zusammen mit den K_d -Werte aus den Batch- und "flow-through"-Diffusionstests bei SCK/CEN mit ^{32}Si (wie oben beschrieben). Si-Verteilungskoeffizienten aus früheren Literaturdaten für zwei Montmorillonite und einen Bentonit zeigt Tab. 4-4. Untersucht wurde der Effekt der Si-Sorption durch Rechnungen mit dem Code GLADIS [Cur91], dieser verbindet die Transport-Gleichung für die Diffusion von Si durch ein poröses, sorbierendes Medium mit der Rate der Glasauflösung (Gesetz 1.Ordnung), bei Annahme einer Temperatur von 55°C. Das kinetische Glasauflösungsgesetz ist von verschiedenen material- und umgebungsspezifischen Parametern wie pH und Temperatur abhängig. Wegen der gegenüber 90°C beträchtlich niedrigeren Temperatur wurde die Vorwärts- und Langzeit-Rate reduziert (0.1 statt $\sim 1 \text{ g/m}^2\cdot\text{d}$ und 2.5×10^{-5} statt $2.0 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2\cdot\text{d}$ bei SON68) und auch die anfängliche Si- und die Si-Sättigungs-Konzentration. Bei den Berechnungen wurde ein gegenüber der Umgebung offenes Endlagersystem und ein Satz von Parametern angenommen, der für die Bedingungen und Geometrie des geplanten Schweizer Endlagers optimiert ist. Weitere Annahmen, ein HAW-haltiger Glasblock von 1.2 m Länge, 0.4 m Durchmesser, Vergrößerung der Blockoberfläche um den Faktor 12.5 durch Rißbildung bei der Abkühlung und umgeben von einer 1.85 m dicken Schicht aus kompaktiertem Bentonit.

Tab. 4-3 Vergleich der Si-Sorptionsdaten ($K_d/\text{m}^3\text{kg}^{-1}$) aus dem 4.EU-Programm [Adv99]. Für einen Bentonit-Puffer sind die Werte des Smectit 4a relevant.

K_d for silica on clay materials/ $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$	CEA-PSI (glass corrosion tests)	SCK-CEN (batch experiments)	SCK-CEN (^{32}Si through-diffusion experiments)
Smectite 4a	0.002 - 0.02	-	-
Boom clay (fresh)	0.002 - 0.05	0.02 - 0.03	0.005 - 0.01
Boom clay (oxidised)	-	0.03 - 0.1	-

Tab. 4-4 Si-Sorptionsdaten (K_d/m^3kg^{-1}) für zwei Montmorillonite und einen Bentonit aus der Literatur [Cur93].

Material	Leachant	pH	$K_d / m^3 kg^{-1}$	Reference
Montmorillonite	seawater	8.4 -9	0.018 - 0.148	SIEVER AND WOODFORD (1972)
	distilled water	6-9	0.014 - 0.018	
Wyoming bentonite	distilled water	9	0.166	BECKWITH AND REEVE (1963)
Montmorillonite	distilled water	7	0.5	TAN (1982)

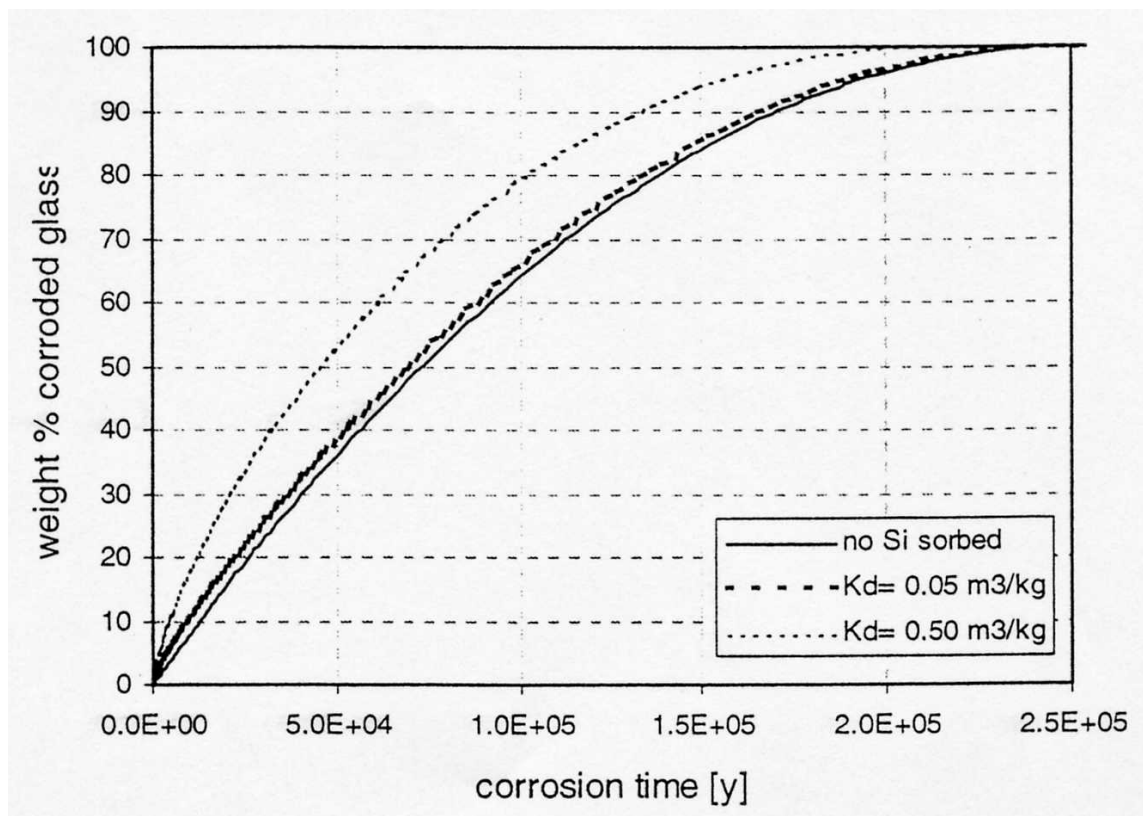


Abb. 4-16 Wirkung der Si-Sorption an Tonmineralien auf die Lebensdauer von HAW-haltigen Borosilikatgläsern in einem Endlager.

Die Rechnungen wurden mit dem Code GLADIS durchgeführt basierend auf einem optimierten Satz von Parametern

Abb. 4-16 aus [Ina01] zeigt die Wirkung der Si-Sorption auf das Verhalten der SON68 Glasmatrix bei 55°C in einer Endlagerumgebung bis 250 000 Jahre. Abgesehen von extrem hohen K_d -Werten ist der Effekt der Si-Sorption vernachlässigbar ($K_d = 0.05 m^3/kg$), und es gibt keine wesentliche Reduzierung der Lebenszeit der Glasmatrix, im Gegensatz zu den früher angenommenen hohen Werten von bis zu $0.5 m^3/kg$ (Tab. 4-4), wenn die neuen, niedrigeren

K_d Werte (Tab. 4-3) verwendet werden. Die Rechnungen mit realistischen Verteilungskoeffizienten zeigen, dass die schnelle Auflösungskinetik durch Si-Sorption nur ein temporärer Kurzzeit-Effekt ist mit keinem wesentlichen Einfluss auf die Freisetzung der meisten Radionuklide. Allerdings könnte für einige kurzlebige, schwach sorbierende Nuklide die Übergangsphase mit beschleunigter Glasauflösung zu einer höheren Freisetzung führen. Fe-Korrosionsprodukte könnten auch die Auflösungsrate erhöhen [Wer90]. Erklärt wird dies durch langsame Bildung von Fe-Silikaten oder Sorption von Si an der Oberfläche von Fe-Korrosionsprodukten. Fe-Mineralien können starke Senken für gelöstes Si sein. Da jedoch die Verteilungskoeffizienten für die Si-Sorption oder Mitfällung mit Magnetit nicht bekannt sind, ist es nicht möglich, die Auswirkungen auf die Glaskorrosion vorauszusagen. Die vorhandenen Daten von Korrosionsexperimenten in Gegenwart von Magnetit-Pulver, zur Simulation des korrodierten Stahlkanisters, sind jedoch nicht repräsentativ für Langzeit-Endlagerbedingungen, weil 1. die in [Wer90] beschriebenen Experimente bei sehr niedrigen S/V-Verhältnissen (10 m^{-1}) durchgeführt wurden und unter solchen Bedingungen stationäre Zustände nicht innerhalb 1.5 Jahren erreicht werden, und 2. die Versuche in oxidierender Umgebung durchgeführt wurden, die nicht repräsentativ für Endlagerbedingungen ist. Weitere Tests vor allem bei höheren S/V-Verhältnissen und längeren Reaktionszeiten sind notwendig, um den Effekt von Fe-Korrosionsprodukten auf die Glaskorrosion aufzuklären.

4.10 Versuche mit Ton gesättigt mit Granitwasser („Moist Clay“)

Bereits 1993 wurden von Curti et al. [Cur93] statische Auslaugversuche mit Glas-Chips aus inaktivem R7T7 in einer nicht kompaktierten Smektit-Tonpaste (potentielles Backfill-Material) durchgeführt, das mit granitischem Wasser (30 ml, 50g Backfill) gesättigt war. Die Gesamtmenge an korrodiertem Glas pro Glasoberfläche (NL , g/m^2) wurde bestimmt aus dem Masseverlust der Glasprobe. Die Ergebnisse der Moist Clay Tests (MCT) wurden geprüft bzw. modelliert mit dem Code GLADIS (s. oben), um 1. herauszufinden, ob die experimentellen Daten modelliert werden können durch die Annahme von Si-Sorption am Ton und 2. den Bereich der Verteilungskoeffizienten (K_d) für Si abzuschätzen. Der K_d definiert ein konstantes Verhältnis zwischen sorbierter und gelöster Si-Konzentration innerhalb des porösen Mediums.

Abb. 4-17 zeigt einen Vergleich der Modell-Rechnungen mit den MCT Tests und zwar Roh- und korrigierte (mit dem geschätzten Gewicht der Alterationsprodukte an der Glasoberfläche) Daten in Form von Masseverlusten pro Glasoberfläche (NL_{glass}) als Funktion der Zeit, zusammen mit modellierten Kurven, die sich durch Variation der K_d -Werte von 0 (keine Sorption) bis unendlich (die Korrosion schreitet fort mit der maximalen Vorwärtsrate, $R = R_0$) ergeben.

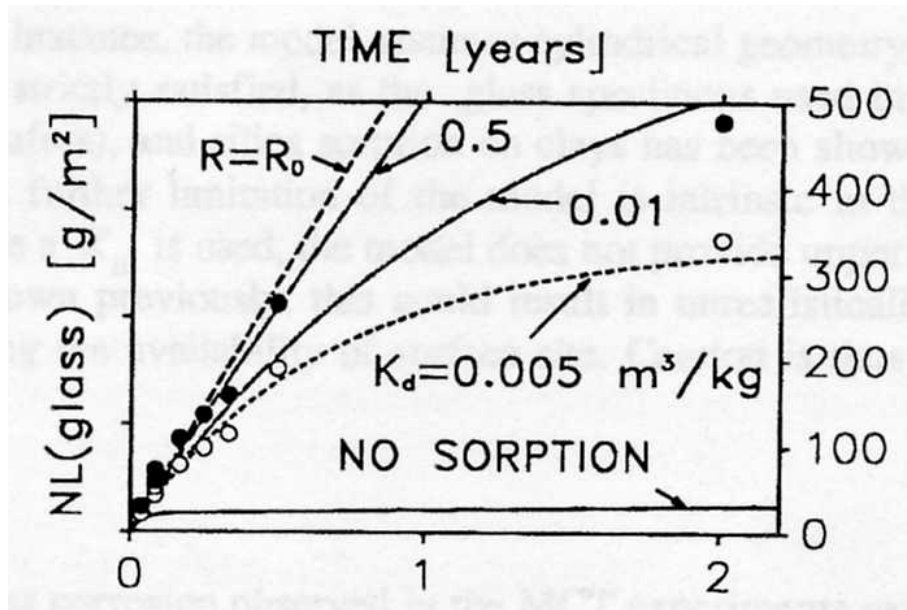


Abb. 4-17 Vergleich von Modell-Rechnungen mit den MCT Tests, bei denen eine Scheibe von inaktivem R7T7 Glas in einer Smektit-Paste mit granitischem Wasser ausgelaugt wurde.

Offene Kreise zeigen Rohdaten, ausgefüllte Kreise korrigierte Daten

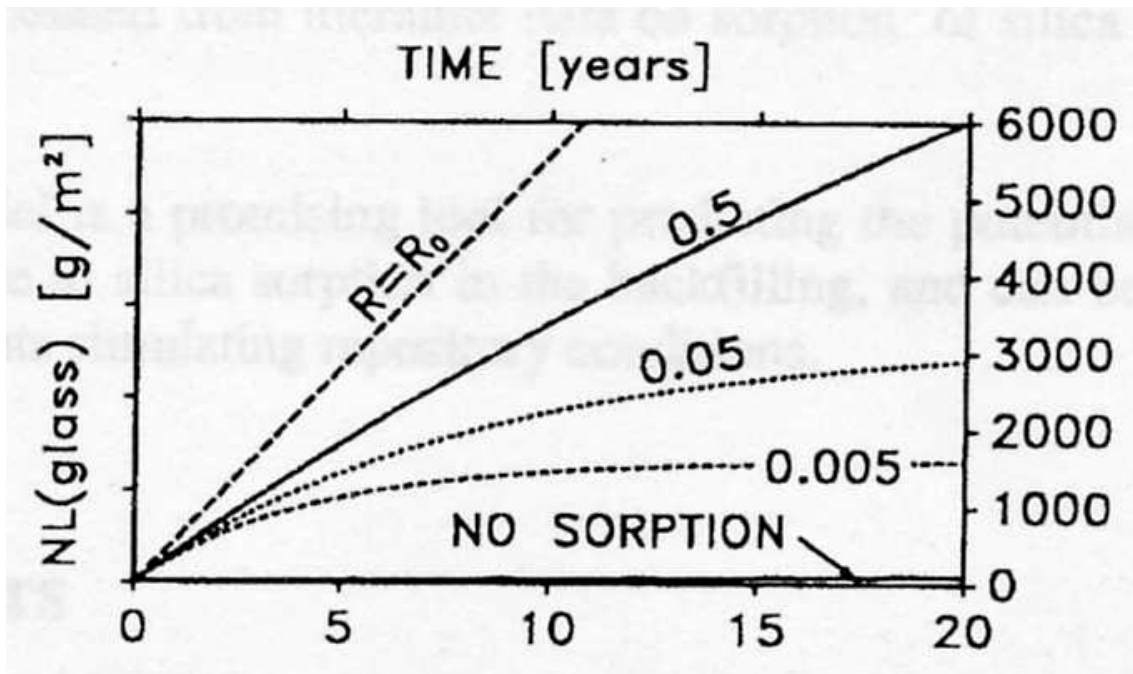


Abb. 4-18 Verlängerte Modell-Kurven mit den angenommenen K_d für die Si-Sorption am Bentonit

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die experimentellen Daten nicht interpretiert werden können ohne einen Mechanismus, der Si aus der Lösung entfernt, zu unterstellen. In Frage kommt die Sorption von Si im Ton. Wenn die Rohdaten verwendet werden zur Ableitung eines minimalen geschätzten K_d , ist ein Wert von $0,005 \text{ m}^3/\text{kg}$ erforderlich. Die korrigierten Daten in Abb. 4-17 sind kompatibel mit $K_d = 0.5$ für Reaktionszeiten bis zu 1/2 Jahr. Der beste Fit wird erhalten für $K_d = 0.01 \text{ m}^3/\text{kg}$, welcher häufig aus Literaturdaten extrapoliert wird für die Sorption von Si an Montmorillonit und Bentonit. Wenn 2 Jahre betrachtet werden ergibt sich ein viel kleinerer K_d -Bereich von 0.005 bis $0.01 \text{ m}^3/\text{kg}$. Abb. 4-18 zeigt verlängerte Modell-Kurven mit dem angenommenen K_d für die Si-Sorption am Bentonit. Die Kurven zeigen, dass die Unterschiede zwischen den verschiedenen NL_{Glas} gegen die Zeit Isothermen nach längeren Zeiten deutlicher hervortreten. Das charakteristische Abbiegen (von den Autoren "bending" bezeichnet) der Kurven, welches bei Annäherung an die Si-Sättigung stattfindet, wird sichtbar auch für große K_d -Werte. Genauere Ergebnisse könnten erzielt werden, wenn sowohl die Zeitskala bei den MCT Tests als auch die Häufigkeit der Messungen erhöht werden würde in den Bereichen wo die Kurven abflachen. Langzeitversuche würden den Bereich überdecken, in dem der Verlauf des Masseverlusts gegen die Zeit eine charakteristische Krümmung zeigt, was eine bessere Überprüfung der Übereinstimmung des Modells mit den analytischen Daten erlauben würde. Schlussfolgerung: Die verstärkte Glaskorrosion, die in den MCT beobachtet wurde, kann durch das Modell nicht vorausgesagt werden ohne Annahme von Si-Sorption. Das Modell gibt die MCT Ergebnisse gut wieder, wenn K_d Werte zwischen 0.005 und 0.01 angenommen werden.

Korrosionsversuche mit Glas SON68 in destilliertem Wasser, synthetischem Tonwasser (SIC), einer verdünnten Mischung von Boom Clay und SIC, einer konzentrierten Mischung aus Boom Clay und SIC Wasser und mit festem feuchtem Boom Clay bei $40, 90, 150$ und 190°C , $S/V = 10$ bis 10000 m^{-1} und Zeiten zwischen wenigen Tagen bis zu 3 Jahre wurden am SCK/CEN durchgeführt [Ver97]. Große Unterschiede im Massenverlust zwischen destilliertem Wasser und festem Boom Clay um den Faktor 1000 nach 3 Jahren Reaktionszeit bei 90°C und $S/V = 100 \text{ m}^{-1}$ zeigt Abb. 4-19. Sorption von wenig löslichen Elementen (Si, Al, Fe, Zr und SE) an dem Ton, die Sättigungsbedingungen in der Lösung verhindert, ist vermutlich das Hauptphänomen, das für die hohe Korrosionsrate im Boom Clay verantwortlich ist. Die Glaszusammensetzung (R7T7, SAN60) beeinflusst offenbar stark die Wechselwirkung mit dem Ton. Abb. 4-20 zeigt, dass Korrosion von Glas R7T7 (SON68) in feuchtem Boom Clay linear über 3 Jahre ansteigt (Steigung ~ 1), während die Korrosion in Al-reichen SAN60 durch einen Diffusionsprozess kontrolliert ist (Steigung ~ 0.5).

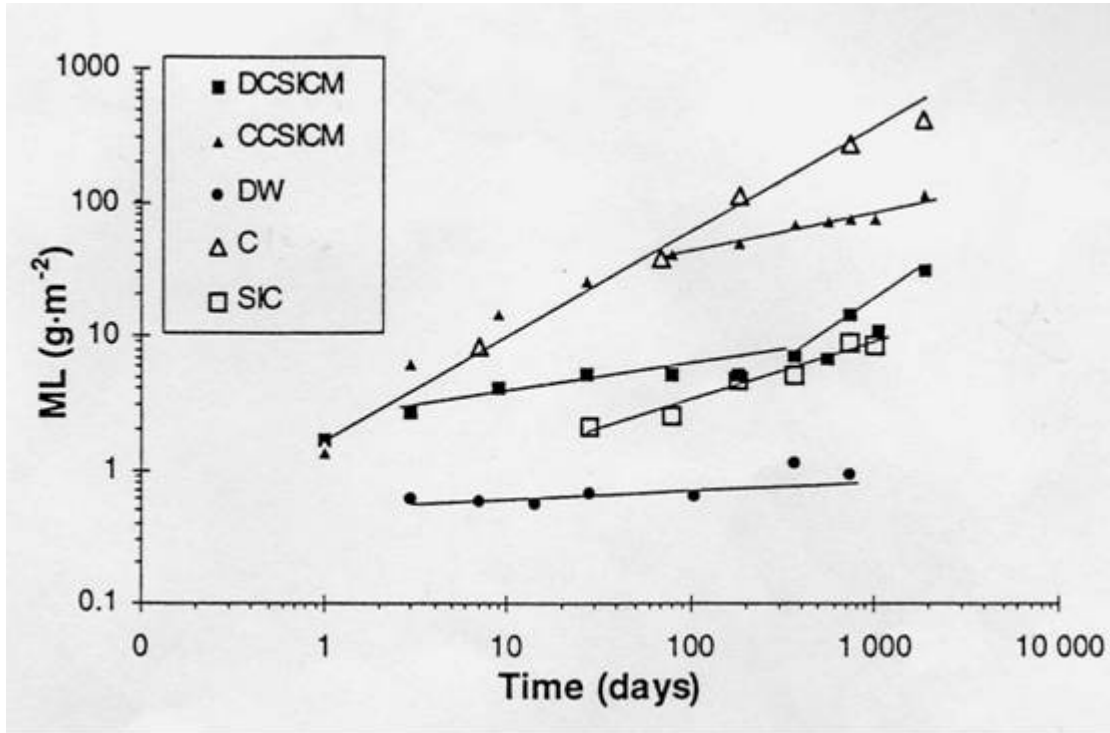


Abb. 4-19 Masseverlust von Glas SON68 in Ton

Feuchter Ton (Δ), Ton-SIC Suspension (konzentriert \blacktriangle , verdünnt \blacksquare), synthetisches Tonwasser (SIC) (\square) und destilliertem Wasser (\bullet) bei 90°C und $S/V = 100 \text{ m}^{-1}$.

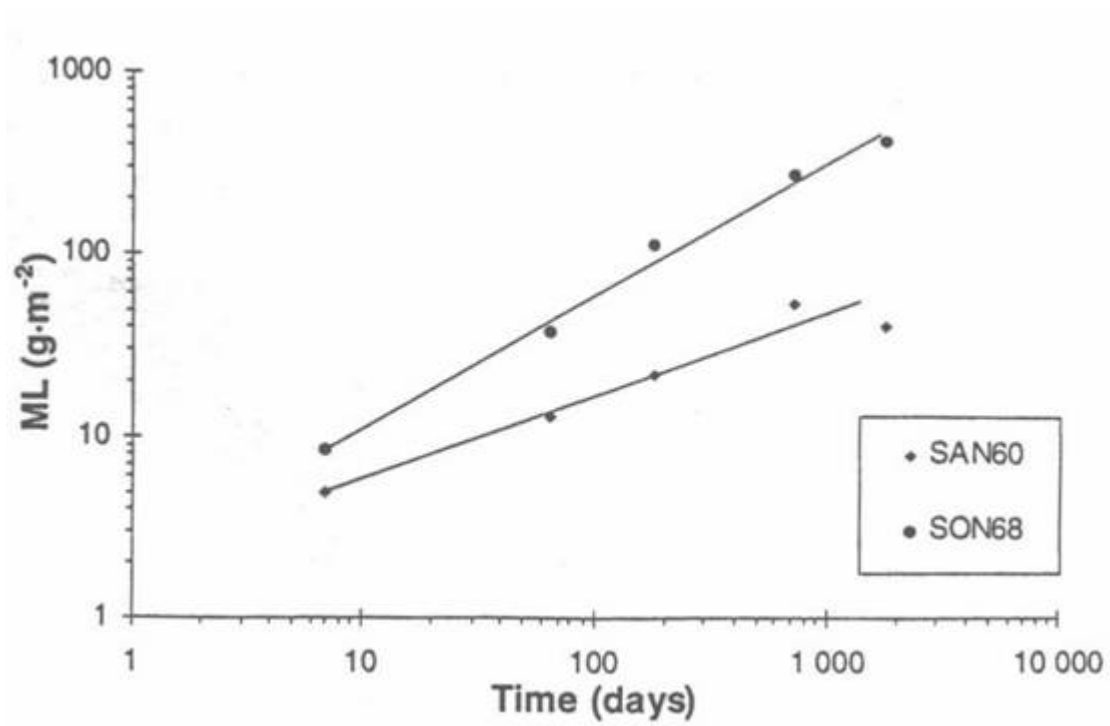


Abb. 4-20 Masseverlust der Gläser SON68 und SAN60 in feuchtem Ton bei 90°C und $S/V = 100 \text{ m}^{-1}$.

4.11 Einfluss organischer Materie auf die Radionuklid-Freisetzung

Unsicherheiten bei der Bewertung eines geologischen Endlagersystems im Ton ergeben sich aus dem potentiellen Einfluss der organischen Materie im Ton. Nach Volckaert et al. [Mar98], [Vol95] enthält Boom Clay 1-3% organisches Material (TOC). Der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) im Porenwasser liegt zwischen 100-500 mg/L, das sind 0.01% des TOC. Die restlichen 99.99 % sind stark verbunden mit der Ton-Matrix. Über die Zusammensetzung und Molekül-Größenverteilung des DOC ist nur wenig bekannt, es besteht hauptsächlich aus Huminstoffen und Humin- und Fulvin-Säuren. Freie Fulvin- und Humin-Säuren verhalten sich im Boom Clay wie Anionen und daher wird keine Rückhaltung erwartet während der Migration, allerdings hängt deren Mobilität von der Porengröße im Ton ab. Dreiwertige Elemente bilden leicht organische Komplexe mit diesen Säuren. Fulvin-Säuren haben kleine Moleküle und sind im Boom Clay mobil während die großen Humin-Moleküle immobil sind, wie Experimente zeigten. Vor allem Huminsäuren mit ihrem hohen Molekulargewicht sind Sorptions-Senken für schwere Nuklide und werden letztlich die Mobilität von SE und Actiniden im Boom Clay bestimmen [Bae90].

In einem 1. Versuch zur Modellierung des Transports von Actiniden(III) wurden zwei Modelle für den Transport von Me(III)-Ionen durch Fulvin Säuren angenommen: Im 1. Modell wird angenommen, dass am Anfang eine Aufteilung der Me(III) Elemente stattfindet zwischen mobilen (Fulvin) und immobilen (Humin) Molekülen. Diese Aufteilung erfolgt sofort und ist irreversibel. Beide Gruppen wandern dann mit unterschiedlichen Migrationsraten. Die angenommenen Parameter sind in Tab. 4-5 angegeben. Im 2. Modell wird angenommen, dass die trivalenten Radionuklide wenig löslich sind und an den immobilen organischen Molekülen sorbiert sind. Sie gehen dann irreversibel zu den Fulvinen über. Dieser Austausch wird berechnet unter Berücksichtigung der Konzentrationsgrenzen von Eu, die aus in situ Durchfluss-Experimenten mit Eu erhalten wurden. Die so gebildeten Fulvin-Komplexe wandern ohne Austausch mit den Tonmineralien oder den immobilen organischen Molekülen. Die im 2. Modell angenommenen Parameter zeigt Tab. 4-6.

Das 1. Model (Abb. 4-21) führt zu einer schnelleren Freisetzung von Actiniden in den Aquifer, insbesondere wegen dem niedrigen Rückhalte-Faktor der mobilen Fraktion. Die Freisetzung ist immer noch gering, weil nur ein kleiner Teil der Nuklide am schnelleren Transportmechanismus beteiligt ist (Verhältnis Humin zu Fulvin = 1/0.0001). Beim 2 Modell (Abb. 4-22) findet die Freisetzung später statt, infolge des höheren Rückhalte-Faktors bei diesem Modell. Die Freisetzung in den Aquifer ist hier begrenzt wegen der betrachteten Eu-Konzentrationsgrenze. Die berechnete Freisetzung von Pu-240 (ähnlich für Am und Cm) mit Modell 1 zeigt, dass nach 10000 Jahren die Radionuklide den Aquifer erreichen und der maximale Austritt (flux) nach ca. 50000 Jahren erreicht wird. Beim Modell 2 erreichen die Radionuklide den Aquifer nach 50000 Jahren und das Maximum wird erst nach 100000 Jahren oder später erreicht.

Tab. 4-5 Parameter Werte die für das 1. Modell angenommen wurden (irreversible Aufteilung der Me(III) Nuklide)

Parameter	Mobile	Immobile
fraction	0.0001	0.9999
η	0.33	0.33
$D \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	10^{-10}	10^{-10}
R	2	2000

Tab. 4-6 Parameter Werte die für das 2. Modell angenommen wurden (Konzentrationsgrenzen von Me(III) Nuklide)

Parameter	Value
$C_0 \text{ (M)}$	10^{-11}
η	0.13
$D \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	10^{-10}
R	7

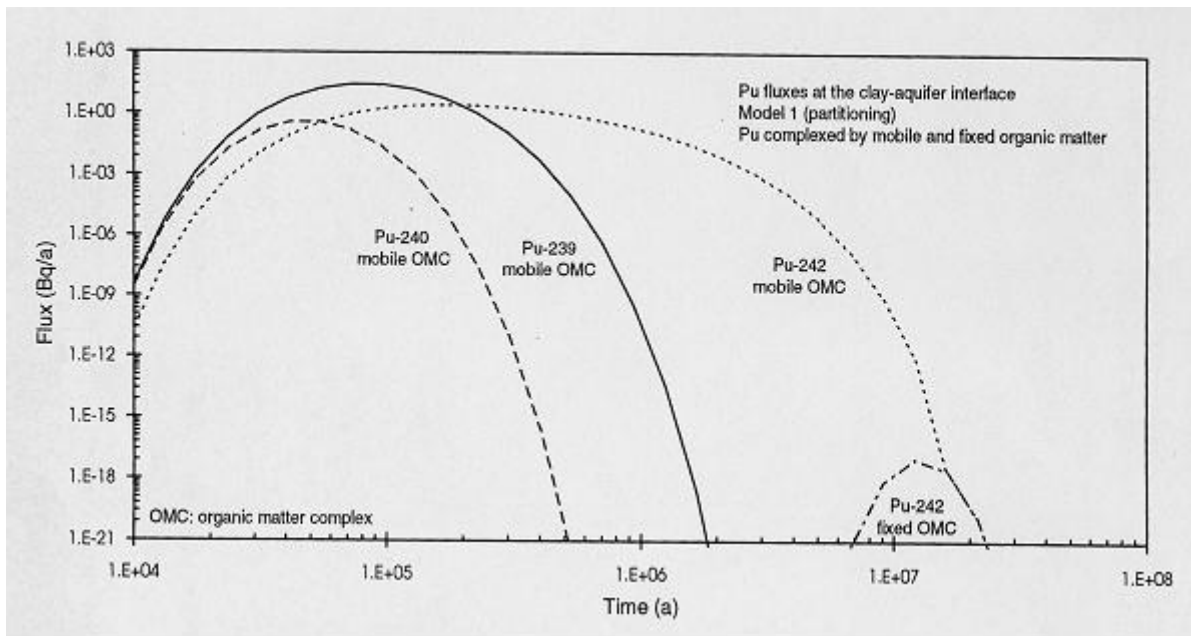


Abb. 4-21 Entwicklung des Flusses von Pu-239, Pu-240 und Pu-242 für mobile und fixierte organische Komplexe, berechnet mit Model 1.

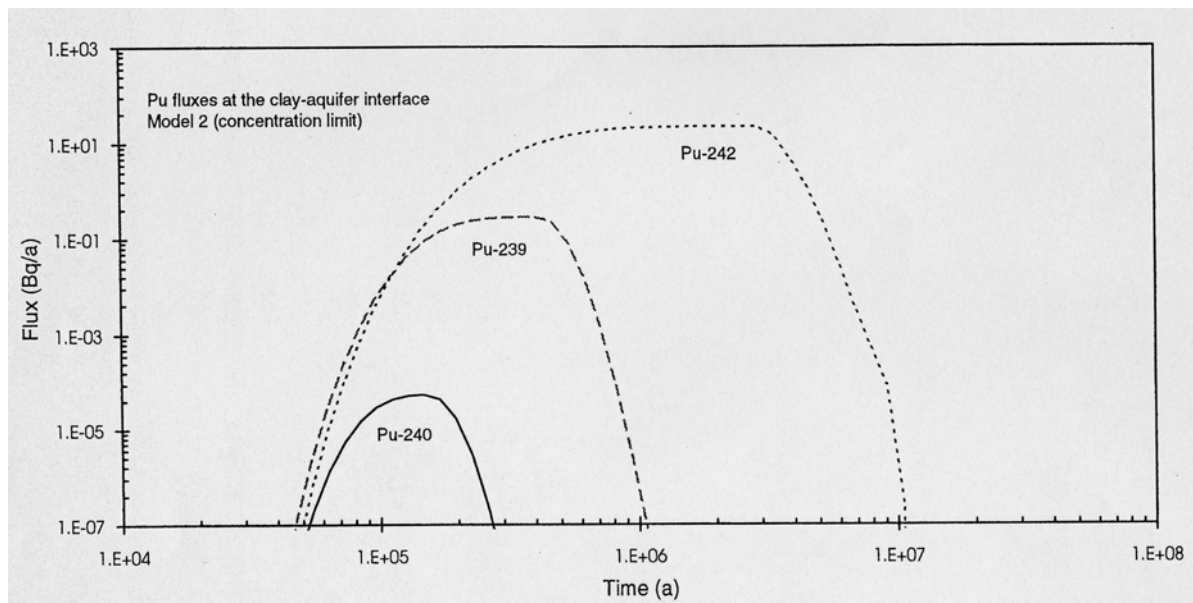


Abb. 4-22 Entwicklung des Flusses von Pu-239, Pu-240 und Pu-242 berechnet mit Modell 2 (Konzentrationsgrenze).

Schlussfolgerung der Autoren: Die Simulation der Migration von Pu, Am und Cm als organische Komplexe durch den Boom Clay liefert eine geringe Freisetzung in das Grundwasser. In diesen Modellen ist die Komplexierung an Fulvin-Säuren als irreversibel angenommen. Es wird betont, dass viele Unsicherheiten über die Migrationsmechanismen trivalenter Radionuklide im Boom Clay existieren. Für eine belastbare Sicherheitsanalyse ist es daher notwendig, den Mechanismus der Komplexierung von Radionukliden durch die Fulvine näher zu untersuchen.

5 Schlussfolgerungen

5.1 Literaturstudie

In Gegenwart von Ton und Ton-haltigen Versatzstoffen bildet sich eine Si-reiche Porenlösung aus. Die Korrosionskinetik der Gläser verändert sich gegenüber derjenigen, die in wäßrigen Medien ohne Anwesenheit von Ton beobachtet wurde. Die Hauptphänomene, die für die Wirkung des Tons auf die Glaskorrosion verantwortlich gemacht werden, sind Sorption von Si an Tonphasen bzw. Ausfällungen von Si enthaltenen Sekundärphasen. Sind alle Sorptionsplätze gesättigt bzw. hat sich ein Gleichgewicht eingestellt, was von der Menge des zur Verfügung stehenden Tons abhängt, ergeben sich sehr niedrige Korrosionsraten. Es wurden die Sorptionskapazität für Si an Boom Clay und an FoCa Ton bestimmt, wobei diejenige für Boom Clay etwas niedriger als für FoCa Ton ist. In dem für Endlagerbedingungen relevanten Si-Konzentrationsbereich kann die Si-Sorption durch einen Verteilungskoeffizienten K_d gut

beschrieben werden. Modellrechnungen mit dem Code GLADIS zeigten, dass die hohen GlasaufLösungsraten, die anfänglich in feuchten Ton vorherrschen, durch die Annahme von Si-Sorption bei Verteilungskoeffizienten (K_d Werten) zwischen 0.005 und 0.01 m³/kg richtig vorausgesagt werden können.

Schnelle Sorption des aus dem Glas mobilisierten Si am Ton verhindert die Bildung einer schützenden Schicht auf der Glasoberfläche, Eine hohe Korrosionsrate wird dadurch über einen längeren Zeitraum aufrecht gehalten. Die Schutzschicht bildet sich durch Rekombination hydratisierter Spezies, insbesondere durch Kondensationsreaktionen der Silanol-Gruppen in der Gelschicht, unter Bildung einer amorphen Oberflächenschicht. Wenig lösliche Actiniden, Seltene Erden, Al, Zr, etc. werden in dieser Schicht zurückgehalten und tragen zur Erhöhung der Barrierewirkung bei. Im Kontakt mit frischem Boom Clay und FoCa Ton wurde dieser Prozess jedoch nicht gefunden, d.h. es wurde keine Gelschicht gebildet oder die vorhandene Gelschicht sogar wieder aufgelöst. Langsame Sorption/Ausfällung von Si an den Tonphasen und/oder hohe S/V-Verhältnisse bei den Korrosionstests führen nicht zur Verhinderung der Bildung und Rekondensation der Gelschicht und haben daher keine Auswirkung auf den Schutz des Glases durch die Oberflächenschicht.

Es wurden Vorschläge publiziert, durch Zugabe von wenigen % Glasfritte oder löslicher Si-Additive in den Raum zwischen Glasblock und Behälter/Versatzstoff die Si-Sorption so zu beeinflussen, dass keine negativen Effekte auf die Beständigkeit des hochradioaktiven Glasprodukts erwartet werden sollten indem die Korrosionsrate über längere Zeiten sehr niedrig gehalten wird.

Boom Clay und FoCa Ton verzögern anfänglich die Si-Sättigung der Lösungen hinsichtlich Glas oder Gel. Viele Tests zeigen eine allmähliche Abnahme der Auflösungsraten bis zu sehr geringen Raten. Diese Abnahme ist verbunden mit der Sättigung der Porenlösung des Tons hauptsächlich mit Si. Die niedrige Langzeitrate wird durch die Bildung der als Barriere wirkende Oberflächenschicht erklärt, welche die Si-Diffusion begrenzt oder, alternativ, durch (langsame) Wasserdiffusion und Ionenaustausch als parallele Prozesse zur Matrixauflösung. Insbesondere bei Al-reichen Gläsern können sich hohe Auflösungsraten ergeben trotz der Sättigung der Tonphasen an Si. Wahrscheinlich finden hier Ausfällungen von Al-haltigen Sekundärphasen (Zeolithe) statt nachdem die Sorptionsplätze mit Si belegt sind. Durch die Ausfällung von Silikaten kann, im Falle, dass diese Phasen die Si-Aktivität kontrollieren und die Si-Konzentration unterhalb der für die Gelschicht relevanten Sättigung halten, die Gelschicht bzw. deren Barrierewirkung zerstört werden. Dadurch ist ein erneuter Anstieg der Korrosionsrate zu erwarten. Der kontinuierliche Transfer von Glasbestandteilen in die neu gebildeten Phasen kann die Bildung einer wirksamen Barriere-Schicht ebenfalls verhindern und so über lange Zeiten hohe Korrosionsraten nahe der Anfangsrate aufrecht erhalten. Dieser Vorgang konnte bisher nicht eindeutig gezeigt werden.

Tone mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung können zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen bezüglich der Glaskorrosion führen. Bei niedrigem S/V-Verhältnis dominiert der chemische Effekt des Tons. Wesentlich ist das Verhältnis Tonmasse zu Glasoberfläche (C/SA), welches die charakteristische Zeit bestimmt, innerhalb welcher die Korrosion mit hoher Rate fortschreitet. Für ein Endlager bedeutet dieser Befund, dass bei einer technischen Barriere

aus kompaktiertem Ton (hohes C/SA von ca. 12 g/cm²) über lange Zeiten mit hohen Korrosionsraten gerechnet werden muss.

Beim Vergleich von verschiedenen Tonen basierend auf der beobachteten Glaskorrosion ist die Einhaltung eines hinreichend langen experimentellen Zeitraums unabdingbar. Andernfalls werden wesentliche Unterschiede im Verhalten von Tonen mit unterschiedlicher charakteristischer Zeiten, in denen die Si-Sättigung zu Stande kommt und die Korrosionsrate absinkt, verdeckt bleiben.

Die Konzentrationen der Actiniden und Technetium im Nahfeld eines Endlagers werden vor allem von den Redox-Bedingungen bestimmt, die maßgeblich von den im Ton und Bentonit enthaltenen Pyrit-Mengen beeinflusst werden. Die Art des Tons ist weniger von Bedeutung so lange reduzierende Bedingungen herrschen. Die Wirkung der Carbonat-Konzentration in den Tonwässern kann außerdem die Löslichkeit der Actiniden und SE bei hohem pH stark erhöhen und auch deren Sorption an den Tonmineralien durch Bildung negativ geladener Carbonat-Komplexe negativ beeinflussen. Die Wirkung der Carbonat-Komplexierung auf die Löslichkeit bzw. die Sorption/Rückhaltung von U und SE an korrodierten Glasoberflächen wird durch Korrosionsversuche mit dem HAW-Glas GP WAK1 in Carbonat-haltigen Tonwässern im Rahmen des EU-Programms NF-PRO am FZKA-INE untersucht.

Unsicherheiten bei der Bewertung eines geologischen Endlagersystems im Ton ergeben sich aus dem potentiellen Einfluss der organischen Materie im Ton. Der im Porenwasser gelöste organische Kohlenstoff macht etwa 0.01 % des TOC aus. Er besteht hauptsächlich aus Humin- und Fulvin-Säuren, die sich wie Anionen verhalten und während der Migration kaum zurückgehalten werden. Allerdings ist über die Molekül-Größenverteilung des DOC nur wenig bekannt. Fulvin-Säuren bestehen aus kleinen Molekülen und sind im Ton mobil. Zwar werden vor allem die großen, immobilen Humin-Moleküle als Sorptions-Senken für Actiniden betrachtet, es finden jedoch auch ein Austausch zu den kleineren Molekülen statt. Der Gehalt an Fulvin-Säuren und die Austauschkinetik zu den kleinen Molekülen werden letztlich die Mobilität der Actiniden im Ton bestimmen. Für eine belastbare Sicherheitsanalyse ist es notwendig, den Mechanismus der Komplexierung von Radionukliden durch die Fulvine näher zu untersuchen.

Die numerische Simulation der Migration von Pu, Am und Cm als organische Komplexe durch den Boom Clay weisen auf geringe Freisetzung in das Grundwasser hin. Die Modelle gelten als konservativ, weil die Komplexierung an mobilen Fulvin-Säuren als irreversibel angenommen wurde. Es muss betont werden, dass viele Unsicherheiten über die Migrationsmechanismen trivalenter Radionuklide im Boom Clay bleiben.

Zum Salz-Ton-System gibt es nur eine Publikation, die nicht das Verhalten von HAW-Glas sondern nur auf Sorptionsdaten ausgerichtet ist.

In den hier dargestellten Arbeiten werden auch weitergehende Untersuchungsprogramme diskutiert z.B. [Lem01]:

- Wie kann die oft hohe Glasauflösungsrate in Ton-Suspensionen mit hohen Si-Konzentrationen erklärt werden?

- Wird die niedrige Langzeit-Rate bestimmt durch Diffusion von Si oder von Wasser durch die Barriere-Schicht an der Glasoberfläche?
- Kann eine schützende Barriere-Schicht in konzentrierten Ton-Medien gebildet werden bei sehr hohen Verhältnissen Ton/Glasoberfläche (C/SA), wie sie im Endlager zu erwarten sind?
- Gibt es Komponenten/Additive, die dem Endlagergebände hinzugefügt werden können und die eine positive Auswirkung auf die Bildung einer Barriere-Schicht haben?
- Ist es möglich, dass die Barriere-Schicht zerstört wird durch die Umwandlung in stabilere Phasen bzw. Precipitate?
- Weiterhin sollte der Verbleib der freigesetzten Glaskomponenten und ihre Sorptions- und Ausfällungskinetik untersucht werden.
- Welche Auswirkungen hat die Grundwasser Zusammensetzung (Kationen und Anionen)?
- Wie wird das Redoxpotential (Eh) im Ton (umgebenden Material) unter Bestrahlung verändert?
- Si-Verbrauch und Transport im Ton (Diffusion, Sorption, etc.)
- Auswirkung organischer Materialien, Mechanismen der Radionuklid-Komplexierung
- Radiolyse des EM (Environmental Materials)
- $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ -Wirkung auf die Radionuklid-Freisetzung

5.2 Meinung der Verfasser

Generell sind Tongesteine geeignet für die Endlagerung von hochradioaktiven Abfällen. Die Literaturrecherche ergab, dass zahlreiche Wechselwirkungen der Gläser mit dem Wirtsgestein/Versatzstoff nur phänomenologisch untersucht und beschrieben wurden. Es fehlen grundsätzliche Erkenntnisse, die erlauben, die stattfindenden Wechselwirkungen auf molekularer Ebene zu beschreiben und so Vergleiche zwischen Tongesteinen unterschiedlicher Zusammensetzung zu ermöglichen. Dieses spielt besonders dann eine Rolle, wenn verschiedene Standorte miteinander verglichen werden sollen, ohne dass hinreichend Probenmaterial verfügbar ist bzw. detaillierte Untersuchungen durchgeführt werden können.

Die für die belgischen, französischen und schweizer Bedingungen ermittelte Siliziummigration bzw. -sorption sowie das Verhalten der organischen Bestandteile der jeweiligen Tongesteine sind nicht extrapolierbar. Aus diesem Grunde macht es z. Zt. wenig Sinn, über potentielle Standorte in Ton in Deutschland hinsichtlich ihres Einflusses auf das Langzeitverhalten von hochradioaktiven Gläsern zu spekulieren.

In zahlreichen Studien werden immer wieder die reduzierenden Eigenschaften von Tongesteinen betont. Zur Quantifizierung ist allerdings unabdingbar, dass frisches, d.h. nicht an Luft gelagertes Probenmaterial (z.B. Bohrkerne) verfügbar sind. Dieses ist z. Zt. in Deutschland nicht möglich. Wörtlich teilt die BGR im August 2004 mit: „Nach verschiedenen Recherchen muss ich ihnen zudem leider mitteilen, dass die BGR keine frischen Tonproben zur

Verfügung stellen kann, nur alte ausgetrocknete Proben wären möglich. Wir wissen auch nicht, wo und durch wen man solche Proben erhalten könnte. Letztlich ist dies auch der Grund, warum wir uns in den internationalen URLs beteiligen.“ Eine Anfrage bei BfS (Nov. 2003) ergab das: frische Bohrkernproben (Unterkreide) nicht bzw. nur von Übertage gewonnen werden können und dass Probenmaterial (Unterkreide) nur aus einer Tiefbohrung vor 1984/1985 vorhanden ist, welche inzwischen vollständig ausgetrocknet und zerfallen ist.

6 Literatur

- [Adv96] T. Advocat, S. Gin, N. Godon, P. Jollivet, E. Vernaz, Effect of geological repository parameters on aqueous corrosion of nuclear glass, Final Report EUR 17113 EN, 1996.
- [Adv99] T. Advocat, P. Jollivet, Y. Minet, B. Luckscheiter, B. Grambow, R. Gens, K. Lemmnes, P. van Iseghem, M. Aertsens, P. Pirlet, E. Curti, Experimental and modelling studies to formulate a nuclear waste glass source term in representative geological disposal conditions, Final Report EUR 19120 EN, 1999.
- [AKEnd02] Arbeitskreis Auswahlverfahren Endlagerstandorte, "Auswahlverfahren für Endlagerstandorte, Empfehlung des AKEnd", Dezember 2002.
Download: <http://www.akend.de>
- [And89] K. Anderson, B. Allard, M. Bengtsson, B. Magnusson, Chemical composition of cement pore waters. Cement and Concrete Research, 19, 327-332 (1989).
- [And99] J. Andersson, SR 97 data and data uncertainties. SKB TR 99-09. SKB, Stockholm (1999).
- [Bae90] L. H. Baetsle, A. Bonne, Disposal of radioactive waste into clay layers the most natural option, in R.G. Post and M.E. Wacks (eds.), Waste Management '90, Proc. Symposium on Waste Management, Tuscon, AZ (USA), Feb.- March 1990, Library of Congress No. 86-644175 (1990).
- [Bae96] L. H. Baetsle, P. Henrion, M. Put, A. Cremers, Study of the boom clay layers as a geochemical barrier for long-lived radionuclides, in H. C. Burkholder (ed.) High Level Waste Disposal, Battele Memorial Institute Press, ISBN 0-935470-29-8 (1996).
- [Bau00] A. Bauer, B. Velde and R. Gaupp, Experimental constraints on Illite Morphology. Clay Minerals 35, 587-597 (2000).

- [Bau98] A. Bauer and G. Berger, Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35°C and 80°C. *Applied Geochemistry*, 13, 905-916 (1998).
- [Bau99] A. Bauer and B. Velde, Smectite transformation in high molar KOH solutions. *Clay Minerals*, 34, 259-273 (1999).
- [Ber97] F. Bernier; G. Volckaert, E. Alonso, M. Villar, Suction-controlled experiments on Boom clay. *Engineering Geology* 47 325-338 (1997).
- [Bra02] M. H. Bradbury and B. Baeyens, Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite: Physico-chemical characterisation and geochemical modelling, Paul Scherer Institute, Villigen 02-10 (2002).
- [Bra98] M. H. Bradbury; B. Baeyens, F. J. Pearson, U. Berner, Deviation of in situ Opalinus clay porewater compositions from experimental and geochemical modelling studies. NAGRS Technical Report 97-07 (1998).
- [Bru99] J. D. Bruno, Arcos and L. Duro, Processes affecting the near field hydrogeochemistry. SKB Technical Report TR-99-29. SKB, Stockholm (1999).
- [Che92] J. A. Chermak, Low temperature experimental investigation of the effect of high pH NaOH solutions on the Opalinus shale, Switzerland. *Clays and Clay Minerals*, 40, 650-658 (1992).
- [Che93] J. A. Chermak, Low temperature experimental investigation of the effect of high pH KOH solutions on the Opalinus shale, Switzerland. *Clays and Clay Minerals*, 41, 365- 372 (1993).
- [Cla02] F. Claret, A. Bauer, T. Schäfer, L. Griffault and B. Lanson, Experimental Investigation of the Interaction of Clays with High pH Solutions: A Case Study from the Callovo-Oxfordian Formation, Meuse - Haute Marne Underground Laboratory (France). *Clays and Clay Minerals*, Vol. 50, No. 5, 633-646 (2002).
- [Cur91] E. Curtie and P. A. Smith, Enhancement of borosilicate glass dissolution by silica sorption and diffusion in compacted bentonite: a model study. *Mat. Res. Soc. Proc.* vol. 212 (1991).
- [Cur93] E. Curti, N Godon, E. Vernaz, Enhancement of the glass corrosion in the presence of clay minerals: testing experimental results with an integrated glass dissolution model, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* vol. 294 (1993).
- [Gin01] S. Gin, I. Ribet, M. Couillard, Role and properties of the gel formed during nuclear glass alteration: importance of gel formation conditions. *J. Nucl. Mater.* 298, 1-10 (2001).
- [God90] N. Godon, E. Vernaz, R7T7 nuclear waste glass behavior in moist clay: role of the clay/glass surface area ratio. *Mat. Res. Symp. Proc.* vol. 176 (1990).

- [Gra01] B Grambow, R. Müller, First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment, *J. Nucl. Mater.* 298, 112-124 (2001).
- [Gra99] B. Grambow, T. Advocat, J. L. Paul, A. Loida, B. Luckscheiter, A. Marinez-Esperanza, and J. de Pablo, "Performance of spent fuel and vitrified waste in geological environments.," *Euradwaste'99 : Radioactive Waste Management Strategies and Issues ; 5th European Commission Conf.on Radioactive Waste Management and Disposal and Decommissioning*, Luxembourg, L, November 15-18, 1999. EUR-19143-EN , 173-184, 2000.
- [Gra85] B. Grambow, A general rate equation for nuclear waste glass corrosion. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* vol. 44 (1985).
- [Hoo01] J. M. Hoorelbeke, J. Chupeau, J. Loubrieu, J. B. Poisson, R. Poisson, The research in France on disposal concepts for high level and long lived radioactive waste in deep clay formation. *Radioactive Waste Management and Environmental Remediation - ASME 2001*.
- [Hoo02] J. M. Hoorelbeke, S. Mayer, F. Plas, Managing design requirements on the French HLLW programme in clay media. *Proc. NEA Workshop "Engineered Barrier Systems (EBS) in the Context of the Entire Safety Case"*, Oxford, UK, 25-27 September 2002.
- [Ina01] Y. Inagaki, H. Furuya, K. Idemitsu, T. Arima, H. Osaka, T. Banba, T. Maedo, S. Matsumoto, I. Nomura, S. Kikkawa, M. Saito, H. Okamoto, Leaching and migration of neptunium in a simulated engineered barrier system consisting of HLW glass and compacted bentonite, *J. Nucl. Mater.* 298, 168-173 (2001).
- [Ise92] P. Van Iseghem, K. Berghman, K. Lemmens, W. Timmermans, L. Wang, Laboratory and in-situ interaction between simulated waste glasses and clay, *Final Report EUR 13607 EN*, 1992.
- [Jef88] N. L. Jeffries, C. J. Tweed and S. J. Wisbey, The effects of changes in pH in a clay surrounding a cementitious repository. *Material Research Society Symposium Proceedings*, 112, 43-52 (1988).
- [Jol00] P. Jollivet, Y. Minet, M. Nicolas, E. Vernaz, Simulated alteration tests on non-radioactive SON 68 nuclear glass in the presence of corrosion products and environmental materials, *J. Nucl. Mater.* 281, 231-243 (2000).
- [Kie01] B. Kienzler and A. Loida, "Endlagerrelevante Eigenschaften von hochradioaktiven Abfallprodukten. Charakterisierung und Bewertung. Empfehlung des Arbeitskreises HAW-Produkte," *Forschungszentrum Karlsruhe FZKA-6651*, 2001.
- [Laj95] A. Lajudie, J. Raynal, J. C. Petit, P. Toulhoat, Clay-based materials for engineered barriers: A review. In: *The scientific basis for nuclear waste management. Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol.353 p.221-230 (1995).

- [Lan88] F. Lanza, E. Parnisari. Release and diffusion in clay of elements leached from a borosilicate glass. *Radiochimica Acta*. v. 44/45(pt.2) p. 225-229 (1988).
- [Lem01] K. Lemmens, The effect of clay on the dissolution of nuclear waste glass, *J. Nucl. Mater.* 298, 11-18 (2001)
- [Lem99] K. Lemmens, M. Aertsens, P. Lolivier, N. Malangreau, V. Pirlet, P. De Canniere, Project Leader: P. Van Iseghem, Characterization and compatibility with the disposal medium of Cogema and Eurochemic reprocessing waste forms, Contract with NIRAS/ONDRAF 1996-2000, Final Report R-3644 (2002). The project was part of the EU project reported in EUR 19120 EN, 1999.
- [Luc04] B. Luckscheiter, M. Nesovic, Short-term corrosion of HLW glass in aqueous solutions enriched with various metal cations, *J. Nucl. Mater.* 327, 182-187 (2004).
- [Mar98] J. Marivoet, G. Volckaert, I. Wemaere, D. Mallants, Approches for treating uncertainty in the long-term performance assessment of a geological waste repository in clay, International conference on topical issues in nuclear, radiation and radioactive waste safety, Vienna (Austria) Aug.-Sep. 1998, contributed papers, IAEA-CN-73/1 (1998).
- [McM93] T. McMEnamin, P. van Iseghem, G. G. Wicks, In-situ testing of radioactive waste forms and engineered barriers. EUR 15629EN, 1993.
- [Mül83] M. Müller-Vonmoos and G. Kahr, Mineralogische Untersuchungen von Wyoming Bentonit MX-80 und Montigel, Institut für Grundbau und Bodenmechanik Technischer Bericht 83-12, 12/1983 (1983).
- [NAGRA02] Nagra. The long-term safety of a repository for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste sited in the Opalinus Clay of the Zürcher Weinland - Main Report. Nagra NTB 02-05. Nagra, Wettingen, Switzerland 2002.
- [Nagra03] NAGRA, 2003 <http://www.nagra.ch/deutsch/lager/lager.htm>.
- [NAGRA95] Nagra Interner Bericht 95-70 ColumnExperiments: Results of experiments and modeling (unpublished report) 1995.
- [NEA2000] OECD/NEA, Porewater Extraction from Argillaceous Rocks for Geochemical Characterisation. Methods and Interpretations. NEA, Paris, France, ISBN: 92-64-17181-9, 2000.
- [Nee97] B. Neerdael, J. P. Boyazis, The Belgium underground research facility: Status on the demonstration issues for radioactive waste disposal in clay. *Nuclear Engineering and Design* 176 89–96 (1997).

- [OND01] ONDRAF/NIRAS Technical overview of the SAFIR 2 report . NIROND 2001-05 E, December 2001
als cd-rom SAFIR 2 verfügbar
- [ONDRAF01] ONDRAF/NIRAS. Technical overview of the SAFIR 2 Report. NIROND 2001-05E, 2001.
- [Pit00] H. Pitsch, C. Beaucaire, Modelling of water - rock interactions in deep groundwaters: equilibrium and perturbations. EUROSAFE 2000: International forum for nuclear safety Cologne (Germany) 6-7 Nov 2000
Download: <http://www.eurosafe-forum.org/grs/de/ed2000.html>
- [Rib04] I. Ribet, S. Gin, N Godon, P. Jollivet, Y. Minet, B. Grambow, A. Abdelouas, K. Ferrand, K. Lemmens, M. Aertsens, V. Pirlet, J.L. Crovisier, G. Aouad, A. Arth, A. Clement, B. Fritz, G. Morvan, I. Munier, M. Del Nero, A. Ozgümüs, E. Curti, B. Luckscheiter, B. Schwyn, Long-term behaviour of glass: improving the glass source term and substantiating the basic hypotheses, GLASTAB Final Report (to be published) 2004.
- [SFS03] 5. EU Framework Programme "Spent Fuel Source", Vorschlag zur Modellierung, Stand Januar 2003.
- [Sie90] M. Siegel, J. Leckie, S. Park, S. Phillips, T. Stewards, Studies of radionuclide sorption by clay in the Culebra dolomite at the WIPP site, southeastern New Mexico, in R.G. Post (ed.) Waste management '90, Proc. Symposium on Waste Management, Vol. 2, 893-900, Tucson, AZ (USA), Feb. - March 1990.
- [SKB99] SKB. Processes in the repository evolution. SKB TR-99-07. SKB, Stockholm, 1999.
- [Tau00] H. Taubald, A: Bauer, T. Schäfer, H. Geckeis, M. Satir, I. J. Kim, Experimental investigations of the effect of high-pH solutions on the Opalinus Shale and the Hammerschmiede Smectite. Clay Minerals, 35, 515-524 (2000).
- [Ver01] E. Vernaz, S. Gin, C. Jegou, I. Ribet, Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modeling, J. Nucl. Mater. 298, 27-36, (2001).
- [Ver01a] E. Vernaz, S. Gin, Apparent solubility limit of nuclear glass. Mat Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 663, 217-225 (2001).
- [Ver92] E. Vernaz, J. L. Dussossoy, Current state of knowledge of nuclear waste glass corrosion mechanisms: the case of R7T7 glass, Appl. Geochem., Suppl. Issue No. 1, 13-22 (1992).
- [Ver97] E. Vernaz, B. Grambow, W. Lutze, K. Lemmens, P. Van Iseghem, Assessment of the long-term durability of radioactive waste glasses, in Proceedings of 4th Euro-

pean Conference on the Management and Disposal of Radioactive Waste, Report EUR 17543, 1997.

- [Vol95] G. Volckaert, P. De Canniere, J. Wibin, J. Marivoet. Evaluation of the potential influence of organic complexation on the performance of a geological repository in clay, Proc. of N.E.A. Workshop, Bad Zurzach, Sep.1994, OECD, NEA, Paris 1995.
- [Wer90] L. Werme, I. K. Björner, G. Bart, H. U. Zwicky, B. Grambow, W. Lutze, R. C. Ewing, C. Magrabi, Chemical corrosion of highly radioactive borosilicate nuclear waste glass under simulated repository conditions. J. Mater. Res. vol. 5, 1130-1146 (1990).