

Auftragnehmer: Institut für Nukleare Entsorgung (INE)
Forschungszentrum Karlsruhe

Titel: Experimentelles Programm zur Bestätigung der
Ergebnisse von standortspezifischen
Modellrechnungen für die Schachanlage Asse

Verfasser: Volker Metz
Ekkehard Korthaus
Johannes Lützenkirchen
Bernhard Kienzler

GSF-Bestellungen: 31/173934/00/T, 31/182312/02/T, 31/183451/05/T
und 31/166409/05/T

Aufträge: 45000052, 90015862, 35011116 und
35012952

Standortspezifische geochemische Modellrechnungen
für die Schachanlage Asse –
Berechnung des Radionuklidquellterms
auf Grundlage der Verfüllkonzepte G und MAW

Anmerkung:

Dieser Bericht ist von FZK-INE gemäß der Angebote vom 23. Aug. 2000, 15. Okt. 2002, 4. Apr. 2005 und 17. Nov. 2005 im Auftrag des GSF-Forschungszentrums / Forschungsbergwerk Asse erstellt worden. Der Auftraggeber behält sich alle Rechte vor. Insbesondere darf dieser Bericht nur mit seiner Zustimmung zitiert, ganz oder teilweise vervielfältigt oder Dritten zugänglich gemacht werden.

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

Exemplar für BMBF und BMU

Zusammenfassung

Dieser Bericht beschreibt, welche maximalen Am-, Np-, Pu-, Ra-, Sr-, Th- und U-Konzentrationen in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II langfristig erwartet werden und wie diese Konzentrationen ermittelt wurden. Die vielfältigen miteinander gekoppelten geochemischen Reaktionen, die die Radionuklidfreisetzung bzw. -rückhaltung im Nahbereich der radioaktiven Abfälle kontrollieren, sind im Detail sehr komplex. Dennoch lassen sich die ablaufenden Prozesse auf der Grundlage chemischer Gesetzmäßigkeiten auf wenige grundlegende Prinzipien zurückführen. Im Rahmen des Auftrags „Experimentelles Programm zur Bestätigung der Ergebnisse von standortspezifischen Modellrechnungen für die Schachanlage Asse“ sowie ergänzender Arbeiten wurde eine Vielzahl der relevanten Prozesse experimentell untersucht. Mittels geochemisch-thermodynamischer Rechnungen konnten die Ergebnisse der Experimente unabhängig modelliert werden, d.h. ohne Anpassung der berechneten an die gemessenen Konzentrationen. Basierend auf den so erhaltenen kammerspezifischen Lösungszusammensetzungen wurden Radionuklidlöslichkeiten mit der gleichen geochemisch-thermodynamischen Vorgehensweise berechnet. In allen Modellrechnungen wird vorausgesetzt, dass sich langfristig ein Zustand einstellt, in dem das geochemische Milieu und die davon abhängigen Radionuklidlöslichkeiten durch ein Gleichgewicht zwischen der Lösung, den Festphasen und der Gasphase kontrolliert wird. Voraussetzung für die Berechnung der Radionuklidlöslichkeiten ist die Verfügbarkeit thermodynamischer Daten der relevanten festen Radionuklidphasen und aquatischen Spezies in hinreichender Qualität. Somit beschränken sich die Berechnungen in der Regel auf wohldefinierte Radionuklidfestphasen wie Hydroxide und Oxide und die derzeit bekannten aquatischen Spezies. Eine ähnliche Vorgehensweise zur Berechnung der Radionuklidsorption ist nicht möglich, da derzeit kein thermodynamisches Sorptionsmodell für hochkonzentrierte Salzlösungen und die darin auftretenden Festphasen existiert.

In dem vorliegenden Abschlussbericht werden die Ergebnisse der Asse-spezifischen Untersuchungen sowie Experimente zur thermodynamischen Datenbasis zusammengefasst. Die experimentellen Ergebnisse werden untereinander sowie mit den Ergebnissen von Modellrechnungen verglichen. Darüber hinaus wird der konzeptuelle Ansatz zur Quantifizierung der simultan ablaufenden Prozesse zur Radionuklidfreisetzung bzw. -rückhaltung vorgestellt.

Mehrere experimentelle Untersuchungsreihen wurden in Lösungsfeststoffsystemen durchgeführt, die hinsichtlich der Massenverhältnisse der kammerspezifischen Hauptkomponenten (MgCl₂-reiche Lösung, Zementstein, Eisen, vorgesehene Mg(OH)₂-reiches Puffer- / Versatzmaterial) mit den Verhältnissen in einigen Einlagerungskammern

vergleichbar sind. Aus dem Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Ergebnissen der Modellrechnungen wurden folgende Schlussfolgerungen gezogen:

- Das berechnete geochemische Milieu bzw. die Methodik der Modellrechnungen werden durch die experimentellen Untersuchungen bestätigt. Aus den experimentellen Beobachtungen und den Modellrechnungen folgt, dass sich in den meisten Einlagerungskammern neutral bis schwach alkalische Bedingungen einstellen werden.
- Die berechnete Wirksamkeit des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -reichen Puffer- / Versatzmaterials stimmt hinsichtlich der Pufferung des geochemischen Milieus in CO_2 -freien Lösungsfeststoffsystemen sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein.
- Die berechnete Begrenzung der Konzentration an gelösten anorganischen Kohlenstoffverbindungen (DIC) in Anwesenheit des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -reichen Puffer- / Versatzmaterials wird durch die experimentellen Ergebnissen qualitativ bestätigt. Aufgrund der langsamen Bildungskinetik der thermodynamisch stabilen Mg-Carbonatfestphase Magnesit wird jedoch die durch Magnesit kontrollierte DIC-Konzentration innerhalb des experimentellen Beobachtungszeitraums von etwa einem Jahr nicht erreicht. Daher wurde in den kammerspezifischen Modellrechnungen die Bildung von Magnesit nicht berücksichtigt. Stattdessen wurde die Bildung von metastabilen Mg-Hydroxocarbonatphasen berücksichtigt.
- Im neutral bis schwach alkalischen pH-Bereich stimmen die gemessenen Löslichkeiten von dreiwertigem Neodym ($\text{Nd}(\text{III})$) - einem Analogon für Americium ($\text{Am}(\text{III})$) - von vierwertigem Thorium ($\text{Th}(\text{IV})$) und von fünfwertigem Neptunium ($\text{Np}(\text{V})$) in reinen MgCl_2 - und NaCl -Lösungen sowie in Asse-spezifischen Salzlösungen gut mit den berechneten Löslichkeiten überein oder liegen darunter. Für die Berechnung der Löslichkeiten von $\text{Th}(\text{IV})$ und von vierwertigem Plutonium ($\text{Pu}(\text{IV})$) wurden die Beiträge von Eigenkolloiden zur $\text{Th}(\text{IV})$ - bzw. $\text{Pu}(\text{IV})$ -Gesamtkonzentration berücksichtigt. Der Am- und der Th-Quellterm für Einlagerungskammern, in denen vergleichsweise hoch alkalische CaCl_2 -reiche Lösungen erwartet werden, basieren auf experimentell bestimmten $\text{Nd}(\text{III})$ - und $\text{Th}(\text{IV})$ -Löslichkeiten in dieser Art Lösungen.
- Die gemessene Löslichkeit von vierwertigem Neptunium ($\text{Np}(\text{IV})$) in Asse-spezifischen Lösungen liegt um Größenordnungen unter der berechneten $\text{Np}(\text{V})$ -Löslichkeit. Langfristig werden deutlich reduzierende Bedingungen erwartet, unter denen die Np-Konzentration durch $\text{Np}(\text{IV})$ -Festphasen begrenzt wird. Allerdings wird als obere Abschätzung des Np-Quellterms ausschließlich die $\text{Np}(\text{V})$ -Löslichkeit verwendet, da in den ersten Jahren nach Flutung der Einlagerungskammern schwach reduzierende Bedingungen vorherrschen werden, für die $\text{Np}(\text{V})$ erwartet wird.

- In den Experimenten zur Löslichkeit von Plutonium in Asse-spezifischen Lösungen wurde durch radiolytische Oxidation der Pu-Bodenkörper aufgelöst und es bildeten sich fünf- (Pu(V)) und sechswertige Pu-Lösungsspezies (Pu(VI)). Die unter diesen extrem oxidativen Bedingungen beobachtete Pu(V/VI)-Löslichkeit ist nicht relevant für den Pu-Quellterm, da in den Einlagerungskammern diese Redoxbedingungen nicht erwartet werden. In Löslichkeitsexperimenten mit $MgCl_2$ -Lösung unter reduzierenderen Bedingungen wurden Pu(IV)-Löslichkeiten gemessen, die mit den berechneten Pu(IV)-Löslichkeiten übereinstimmen und um Größenordnungen geringer als die Pu(V/VI)-Löslichkeit sind. Für die Ermittlung des Pu-Quellterms wurden Pu-Löslichkeiten für eine Bandbreite von redox-neutral bis extrem reduzierend berechnet. Es wird erwartet, dass sich solche Redoxbedingungen nach der Flutung der Einlagerungskammern im Nahbereich der Abfälle einstellen werden.
- Die in reinen $MgCl_2$ - und $NaCl$ -Lösungen gemessenen Löslichkeiten von sechswertigem Uran (U(VI)) stimmen gut mit den berechneten U(VI)-Löslichkeiten überein. Hingegen sind die in Asse-spezifischen Lösungen gemessenen U-Konzentrationen höher als die berechneten U(VI)-Löslichkeiten. Daher wurde die höhere experimentelle Konzentration für den U-Quellterm verwendet.
- Aus Experimenten zur Wechselwirkung von Am und Pu mit standortspezifischen Feststoffen und Lösungen wurden konditionelle Am- und Pu-Konzentrationen abgeschätzt. Die Radionuklid-Konzentrationen in Gegenwart dieser Feststoffe liegen in der Regel unter den für stöchiometrisch einfache Festphasen berechneten Am- und Pu-Löslichkeiten. Die Anwendbarkeit solcher „konditionellen“ Radionuklidkonzentrationen auf die Einlagerungskammern ist daran gebunden, dass vergleichbare geochemische Bedingungen gegeben sind.

Zur Ableitung eines kammer-spezifischen Radionuklidquellterms wurden die Inventarkonzentrationen an Am, Np, Pu, Ra, Sr, Th und U mit den berechneten Löslichkeiten sowie den konditionellen Am- und Pu-Konzentrationen verglichen. Der Vergleich zeigt, dass in allen Einlagerungskammern die Inventare an Np, Ra und Sr zu gering sind, um die Löslichkeitsgrenzen von Np(V), Ra(II) und Sr(II) zu erreichen. Demgemäß sind die für den Quellterm verwendeten Konzentrationen dieser Elemente inventarbegrenzt. Im Unterschied dazu wird für Th und U erwartet, dass in den kammer-spezifischen Lösungen die maximalen Konzentrationen durch Gleichgewichte mit Th(IV)-Eigenkolloiden und U(VI)-Festphasen begrenzt werden. Die kammer-spezifischen Untersuchungen ergaben, dass die mobilen Am-Konzentrationen in den zwölf LAW-Kammern durch ihre Inventare begrenzt werden, während die Am-Konzentration in der MAW-Kammer löslichkeitsbegrenzt sein wird. Eine Begrenzung der maximalen Pu-Konzentration durch das kammer-spezifische Inventar wird für

die Kammern 4/750, 10/750 und 2/750Na2 prognostiziert. In Kammer 7/725Na2 wird prognostiziert, dass die maximale Pu-Konzentration durch Sorptionsprozesse begrenzt wird, während in den übrigen neun Einlagerungskammern eine Löslichkeitsbegrenzung hinsichtlich der Pu-Konzentration erwartet wird.

Exemplar für BMBF und BMU

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	15
1.1	Hintergrund	15
1.2	Zielsetzung der Arbeiten und Struktur des Berichts	15
2	Systembeschreibung und Modellansatz zur Ableitung des Radionuklidquellterms	17
2.1	Standortspezifische Grundlagen für die experimentellen und numerischen Studien	17
2.1.1	Szenario für den Zutritt von Schutzfluid in die Einlagerungskammern und Umsetzung des Schutzfluids mit den Kammerinhaltsstoffen – „Standardrechenfall“	19
2.1.2	Verfüllkonzept für die Einlagerungskammern	21
2.1.3	Stoffinventare und Hohlraumvolumina	21
2.1.4	Zusammensetzung der in den kammerspezifischen Modelrechnungen berücksichtigten festen Kammerinhaltsstoffe	27
2.1.4.1	In den Modellrechnungen verwendete Zusammensetzung von Zementstein	27
2.1.4.2	In den Modellrechnungen verwendete Zusammensetzung der anorganischen Kohlenstoffverbindungen	28
2.1.4.3	In den Modellrechnungen verwendete Zusammensetzungen von Brucit-Granulat und Sorelbeton	28
2.1.4.4	In den Modellrechnungen verwendete Zusammensetzungen von Salzen im Versatz und im anstehenden Gestein	28
2.2	Beschreibung der geochemischen Prozesse im Nahbereich der Abfälle	29
2.2.1	Geochemisches Milieu in einer Einlagerungskammer	30
2.2.2	Reaktionen von Kammerinhaltsstoffen mit Salzlösung und deren Einfluss auf das geochemische Milieu	32
2.2.2.1	Zementkorrosion und Nachlösung von Salz	32
2.2.2.2	Eisenkorrosion	34
2.2.2.3	Mikrobielle Degradation organischer Abfallkomponenten und Reaktionen gelöster Carbonatspezies	35
2.2.2.4	Behandlung von kammerspezifischen Prozessen in den Berechnungen des geochemischen Milieus / bei Ableitung des Radionuklidquellterms	38
2.2.3	Beeinflussung des geochemischen Milieus im Nahbereich der Abfälle durch ein geeignetes Puffer- / Versatzmaterial (Mg-Depot)	41
2.2.3.1	Bedeutung der Bildung von anorganischen Lösungsverbindungen im Nahfeld der Abfälle	41
2.2.3.2	Entwicklung eines Mg-Depots zur Begrenzung der Konzentration an gelösten anorganischen Kohlenstoffverbindungen	42
2.2.3.3	Behandlung von Reaktionen des Mg-Depots mit kammerspezifischen Lösungen in den Berechnungen des geochemischen Milieus bzw. bei der Ableitung des Radionuklidquellterms	43
2.2.4	Radionuklidmobilisierung bzw. -immobilisierung in den Einlagerungskammern	45
2.2.4.1	Mobilisierung der Radionuklide	45
2.2.4.2	Einfluss von Komplexbildnern	46
2.2.4.3	Rückhaltung der Radionuklide	47

2.2.4.4	Behandlung von Reaktionen der Radionuklide bei der Ableitung des Radionuklidquellterms	48
2.3	Methodik der geochemischen Modellrechnungen	50
2.3.1	Modellansatz zur Berechnung des geochemischen Milieus und der Radionuklidlöslichkeiten	50
2.3.2	Rechencode und thermodynamische Datenbasis	52
2.3.3	Festlegung von Löslichkeits-bestimmenden Festphasen für Radionuklide	53
3	Übersicht über experimentelle und numerische Studien zum geochemisch basierten Radionuklidquellterm	55
3.1	Standortspezifische Vorarbeiten	55
3.2	Arbeitsprogramm der experimentellen und numerischen Studien	57
3.2.1	Festlegungen für die experimentellen und numerischen Studien	57
3.2.2	Gliederung des Arbeitsprogramms	58
3.3	Durchführung der experimentellen Studien	60
3.3.1	Verwendete Lösungen und Feststoffe	62
3.3.1.1	Ausgangslösungen	62
3.3.1.2	Inaktive Feststoffe	62
3.3.2	Experimentelle Durchführung	65
3.3.2.1	Durchführung der Experimente zum geochemischen Milieu und zur Wirksamkeit des Mg-Depots	65
3.3.2.2	Durchführung der Experimente zur Radionuklidlöslichkeit in standortspezifischen und in reinen Salzlösungen	67
3.3.2.3	Durchführung der Experimente zum Verhalten der Radionuklide in standortspezifischen Salzlösungen in Gegenwart von Feststoffen	69
3.4	Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse und Vergleich mit thermodynamischen Modellrechnungen	70
3.4.1	Überprüfung der thermodynamischen Datenbasis	70
3.4.1.1	Thermodynamische Daten der Mg-Na-H-OH-Cl-H ₂ O-Matrix	70
3.4.1.2	Thermodynamische Daten zur Löslichkeit von Actiniden im Mg-Na-H-OH-Cl-H ₂ O-System	71
3.4.1.3	Thermodynamische Daten zur Löslichkeit von Am(III) im Ca-H-OH-Cl-H ₂ O-System	73
3.4.2	Ergebnisse der Untersuchungen zum geochemischen Milieu	74
3.4.2.1	Umsetzung von Zementstein in Q-Lösung	76
3.4.2.2	Umsetzung von Mg-Depot „Rezeptur INE22“ in Q-Lösung	78
3.4.2.3	Umsetzung von Brucit und Brucit-Granulat in Q-Lösung	80
3.4.2.4	Umsetzung von Zementstein und Mg-Depot in Q-Lösung	82
3.4.2.5	Umsetzung von Zement und Eisen in Q-Lösung	83
3.4.2.6	Zeitliche Entwicklung des geochemischen Milieus	83
3.4.3	Überprüfung der Wirksamkeit des Mg-Depots	86
3.4.3.1	Begrenzung der Konzentration an gelösten anorganischen Kohlenstoffverbindungen durch das Mg-Depot	86
3.4.3.2	Einfluss Mg(OH) ₂ -haltiger Puffer- / Versatzmaterialien auf die Rückhaltung von Actiniden	89
3.4.4	Radionuklidlöslichkeiten in standortspezifischen Salzlösungen	91
3.4.4.1	Löslichkeiten von Nd (Am), Np, Pu, Th und U in standortspezifischen Lösungen	91

3.4.4.2	Einfluss von EDTA auf die Löslichkeit von Actiniden	94
3.4.5	Radionuklidrückhaltung in standortspezifischen Lösungsfeststoffsystemen	94
3.4.5.1	Vergleich der Sorptionsdaten in EDTA-freien Lösungsfeststoffsystemen.....	95
3.4.5.2	Einfluss von EDTA auf das Radionuklidverhalten in Gegenwart von standortspezifischen Feststoffen.....	97
3.5	Auswertung von Literaturdaten bezüglich der Radionuklidfreisetzung bzw. Radionuklidrückhaltung	98
3.5.1	Freisetzung von Cs und U aus Abfallsimulaten im Gebindemaßstab.....	98
3.5.2	Freisetzungsexperimente mit Pu-dotierten Zementprodukten	99
3.5.3	Sorptionsexperimente in Salzlösungen bei alkalischen Bedingungen.....	102
3.5.4	Sorption von Am und Analoga an verschiedenen Zementphasen.....	103
3.5.5	Sorptionsuntersuchungen im Zusammenhang mit WIPP	104
3.6	Folgerungen aus den experimentellen Ergebnissen für die Anwendung kammerspezifischer Modellrechnungen.....	105
3.6.1	Folgerungen für die Ermittlung des geochemischen Milieus im Nahfeld der Abfälle.....	105
3.6.2	Folgerungen für die Ermittlung von Radionuklidkonzentrationen im Nahfeld der Abfälle.....	106
4	Ergebnisse kammerspezifischer Modellrechnungen.....	114
4.1	Geochemisches Milieu in den Einlagerungskammern.....	114
4.2	Kammerspezifische Radionuklidlöslichkeiten	118
4.2.1	Kammerspezifische Am-Löslichkeiten	118
4.2.2	Kammerspezifische Np-Löslichkeiten	120
4.2.3	Pu-Löslichkeiten	121
4.2.3.1	„Redox-neutrales“ Milieu	121
4.2.3.2	Mäßig reduzierendes Milieu	122
4.2.3.3	Extrem reduzierendes Milieu.....	122
4.2.3.4	Pu-Löslichkeiten bei extrem reduzierendem Milieu.....	124
4.2.3.5	Pu-Löslichkeiten bei mäßig bis stärker reduzierendem Milieu	126
4.2.3.6	Pu-Löslichkeiten bei „redox-neutralem“ Milieu	128
4.2.3.7	Für den Pu-Quellterm zu verwendende kammerspezifische Pu-Löslichkeiten	128
4.2.4	Kammerspezifische Ra-Löslichkeiten.....	128
4.2.5	Kammerspezifische Sr-Löslichkeiten	130
4.2.6	Kammerspezifische Th-Löslichkeiten	131
4.2.7	Kammerspezifische U-Löslichkeiten.....	133
5	Kammerspezifischer Radionuklidquellterm.....	135
5.1	Kammerspezifischer Quellterm für Np, Ra, Sr, Th und U unter Berücksichtigung von Inventarkonzentrationen und Löslichkeitsgrenzen.....	135
5.2	Kammerspezifischer Quellterm für Am und Pu unter Berücksichtigung von Inventarkonzentrationen, Löslichkeitsgrenzen und Sorptionsdaten.....	138
5.2.1	Vorgehensweise zur Ermittlung konditioneller Am- und Pu-Konzentrationen... 138	
5.2.2	Kammerspezifischer Am- und Pu-Quellterm auf Grundlage von Löslichkeitsgrenzen und konditionellen Konzentrationen	140
6	Quellen und Literatur	146

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Abfallprodukte und Salzversatz in einer LAW-Kammer sowie schematische Darstellung der für die Radionuklidfreisetzung bzw. -rückhaltung wichtigsten geochemischen Komponenten in einer Einlagerungskammer.	18
Abbildung 2: Schopflader beim Abkippen radioaktiver Abfallgebinde in Kammer 8/750 (Foto GSF FB Asse).	19
Abbildung 3: Anteil zementierter und betonierter Abfallgebinde an der Gesamtzahl der in den Einlagerungskammern eingelagerten Abfallgebinde.	22
Abbildung 4: Kammerspezifische Inventare an anorganischen Kohlenstoffverbindungen (TIC), Nitrat, Komplexbildnern (Summe der Komplexbildner) und Eisen bezogen auf die Lösungsmenge in den Einlagerungskammern.	25
Abbildung 5: Relevante geochemische Prozesse zur Radionuklidfreisetzung bzw. Radionuklidrückhaltung in einer Einlagerungskammer.	31
Abbildung 6: Oberflächenkorrosion eines zementierten Abfallproduktsimulats in Q-Lösung bei 35° C.	33
Abbildung 7: Stellenweise korrodierte Oberfläche eines 200 Liter Stahlfasses, das sieben Jahre in Q-Lösung bei Luftkontakt und 40° C ausgelagert wurde.	35
Abbildung 8: Unverpresster radioaktiver Laborabfall mit organischen Abfallkomponenten („Rohabfall“).	36
Abbildung 9: Stöchiometrische Bilanzierung der C_{org} -Umsetzung zu anorganischen Kohlenstoffverbindungen (TIC) unter Annahme anaerober Zersetzung und einer vollständigen Umsetzung der Oxidantien mit organischem Kohlenstoff (nach Bracke und Müller, 2005a).	37
Abbildung 10: Einlagerung von VBA in einer LAW-Kammer.	39
Abbildung 11: Vergleich der kammerspezifischen Inventare organischer Abfallkomponenten (Kohlenstoff, gesamt) und gebildeter anorganischer Kohlenstoffverbindungen (TIC) mit den Inventaren an Calcium (basierend auf den kammerspezifischen Mengen an Zementstein).	42
Abbildung 12: REM-Aufnahmen der Mg-Depots Brucit-Granulat und „Rezeptur INE22“.	44
Abbildung 13: Schematische Darstellung einer Einlagerungskammer als quasi-geschlossene Modelleinheit, in der chemische Prozesse durch lokale Gleichgewichte (gekennzeichnet durch Doppelpfeile mit eq.) und (anfänglich) durch Raten kontrolliert werden.	51
Abbildung 14: 1:1-Gebindeexperimente mit zementierten Abfallsimulaten auf der 490m-Sohle der Schachanlage Asse II.	56
Abbildung 15: Schematische Übersicht über die experimentellen und numerischen Studien.	59
Abbildung 16: Inertgashandschuhkasten mit Batchexperimenten, die im Rahmen des <i>Experimentellen Programms</i> durchgeführt werden.	61
Abbildung 17: REM-Aufnahme der in den Experimenten verwendeten Zementsteinprobe.	63
Abbildung 18: REM-Aufnahmen der synthetischen und der natürlichen Brucit-Probe.	63
Abbildung 19: REM-Aufnahme des Sorelbetons A1.	65
Abbildung 20: Schematische Darstellung der inaktiven Experimente zur Bestimmung des geochemischen Milieus.	66

Abbildung 21: Schematische Darstellung der Experimente zur Bestimmung von Radionuklidlöslichkeiten in standortspezifischen (konditionierten) und reinen Salzlösungen.	68
Abbildung 22: Schematische Darstellung der Experimente zum Verhalten der Radionuklide in standortspezifischen Salzlösungen in Gegenwart von Feststoffen.	70
Abbildung 23: $-\log m_{H^+}$ als Funktion der $MgCl_2$ -Konzentration im System Mg-Na-H-OH-Cl-H ₂ O (Altmaier et al., 2003).	71
Abbildung 24: Experimentell bestimmte Nd(III) -Löslichkeiten in konzentrierter $CaCl_2$ - bzw. konzentrierter $MgCl_2$ -Lösung (Altmaier et al., 2005).	73
Abbildung 25: Thermodynamisch berechnete Änderung der Lösungszusammensetzung als Folge der Umsetzung von Zementstein in Q-Lösung.	76
Abbildung 26: Röntgendiffraktogramme des Systems Q-Lösung / Zementstein für verschiedene Reaktionszeiten und REM-Aufnahme eines hydratisierten Mg-reichen Silicatgels im korrodierten Zementstein.	78
Abbildung 27: Thermodynamisch berechnete Änderung der Lösungszusammensetzung als Folge der Umsetzung von Mg-Depot „Rezeptur INE22“ in Q-Lösung.	79
Abbildung 28: Röntgendiffraktogramme des Systems Q-Lösung / „Rezeptur INE22“ für verschiedene Reaktionszeiten und REM-Aufnahme des mit Q-Lösung konditionierten Mg-Depots „Rezeptur INE22“.	80
Abbildung 29: Vergleich der experimentell bestimmten und thermodynamisch berechneten pH-Werte für die Umsetzung von Brucit, Brucit-Granulat und Mg-Depot „Rezeptur INE22“ in Q-Lösung als Funktion des V/m-Verhältnisses.	81
Abbildung 30: Vergleich experimentell bestimmter Lösungskonzentrationen von Mg, Na, K und Cl sowie pH-Werten von Experimenten mit Brucit- und Brucit-Granulat-Proben in Q-Lösung mit berechneten Konzentrationen und pH-Werten für die Umsetzung von Brucit in Q-Lösung.	82
Abbildung 31: Zeitliche Entwicklung des pH_{exp} -Werts im System Q-Lösung / Zement für unterschiedliche V/m-Verhältnisse.	84
Abbildung 32: Zeitliche Zuordnung des Reaktionsfortschritts bei der Zementkorrosion in Q-Lösung mit Hilfe von Messergebnissen aus 1:1-Gebindeexperimenten ($W/Z = 0.5$).	85
Abbildung 33: Zeitliche Änderung des pH-Werts ($-\log m_{H^+}$) bei der Umsetzung von Brucit, Brucit-Granulat und Sorelbeton A1 in Q-Lösung.	86
Abbildung 34: Röntgendiffraktogramm der Feststoffprobe nach Abschluss eines Autoklavenversuchs mit Mg-Depot „Rezeptur INE22“, Q-Lösung und $CO_2(g)$.	87
Abbildung 35: Th(IV)-Löslichkeit als Funktion von $-\log m_{H^+}$ und der Konzentration der gelösten anorganischen Kohlenstoffspezies CO_3^{2-} und HCO_3^- .	88
Abbildung 36: Zeitliche Änderung der Pu-Konzentration in Experimenten mit und ohne Mg-Depot „Rezeptur INE22“ bei einer anfänglichen DIC-Konzentration zwischen 0.04 und $0.5 \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$.	90
Abbildung 37: Vergleich von Pu-Konzentrationen aus Löslichkeitsexperimenten in Q-Lösung bzw. konditionierten Q-Lösungen.	93
Abbildung 38: Isothermendarstellung (Beladung als Funktion der Lösungskonzentration) für das Verhalten von Am in den Systemen Q-Lösung / Zement, Q-Lösung / Zement / „Rezeptur INE22“ und Q-Lösung / Zement / Fe.	96
Abbildung 39: Isothermendarstellung für Am im System Q-Lösung / Zement aus Ergebnissen des Experimenten des <i>Experimentellen Programms</i> und der Studie „Konditionierung radioaktiver Abfalllösungen durch Zementierung“.	96

Abbildung 40: Isothermendarstellung (Beladung als Funktion der Lösungskonzentration) für das Verhalten von Pu in den Systemen Q-Lösung / Zement, Q-Lösung / Zement / „Rezeptur INE22“ und Q-Lösung / Zement / Fe.	97
Abbildung 41: Pu-Konzentration im System Q-Lösung / Zement in Abhängigkeit vom Pu-Inventar der Zementprodukte im Vergleich mit Pu/Zement-Verhältnissen in den Einlagerungskammern (senkrechte Linien).	100
Abbildung 42: U-Konzentration im System Q-Lösung / Zement in Abhängigkeit vom U-Inventar der Zementprodukte im Vergleich mit den U/Zement-Verhältnissen in den Einlagerungskammern (senkrechte Linien).	101
Abbildung 43: Kammerspezifische pH-Werte und Konzentrationen an Mg, Ca und Carbonat als Funktion Zementinventars pro kg Wasser des Schutzfluids.	117
Abbildung 44: Vergleich der berechneten Am(III)-Löslichkeiten in kammerspezifischen Lösungen (für <i>Verfüllkonzepte G</i> und <i>MAW</i>) mit experimentell bestimmten Löslichkeiten des Am(III)-Homologs Nd(III) in CO ₂ -freier CaCl ₂ - bzw. MgCl ₂ -Lösung (Altmaier et al., 2006).	119
Abbildung 45: Berechnete Np(V)-Löslichkeiten für <i>Verfüllkonzepte G</i> und <i>MAW</i> als Funktion des kammerspezifischen pH-Werts (-log(m _{H+})).	121
Abbildung 46: Hypothetische Pu-Löslichkeiten nach Ausbildung eines extrem reduzierenden Redoxmilieus – unter Vernachlässigung der Bildung von PuO ₂ (cr) und PuOHCO ₃ ·xH ₂ O(s).	124
Abbildung 47: Vergleich der berechneten Pu-Löslichkeiten für extrem reduzierende Bedingungen in den Einlagerungskammern 5/750, 8/750, 10/750, 2/750Na ₂ und 7/725Na ₂ unter (a) Ausschluss von PuO ₂ (cr), (b) unter Berücksichtigung von PuO ₂ (cr) und (c) unter Berücksichtigung von PuOHCO ₃ ·xH ₂ O(s) und Ausschluss von PuO ₂ (cr).	125
Abbildung 48: Vergleich der berechneten Pu-Löslichkeiten für mäßig reduzierende Bedingungen (pe + pH ≈ 3.5) und stärker reduzierende Bedingungen (pe + pH ≈ 2) unter Berücksichtigung von PuOHCO ₃ ·xH ₂ O(s) und Vernachlässigung der Bildung von PuO ₂ (cr).	127
Abbildung 49: Pu-Löslichkeiten in 5.15 m MgCl ₂ - oder CaCl ₂ -Lösung bei stärker reduzierenden Bedingungen (pe + pH ~ 2) unter Ausschluss von PuOHCO ₃ ·xH ₂ O(s) und PuO ₂ (cr) (nach Neck et al., 2006b).	127
Abbildung 50: Berechnete Ra(II)-Löslichkeiten für die <i>Verfüllkonzepte G</i> und <i>MAW</i> als Funktion des kammerspezifischen pH-Werts (-log(m _{H+})).	130
Abbildung 51: Berechnete Sr(II)-Löslichkeiten für <i>Verfüllkonzepte G</i> und <i>MAW</i> als Funktion des kammerspezifischen pH-Werts (-log(m _{H+})).	131
Abbildung 52: Berechnete Th(IV)-Löslichkeiten für die <i>Verfüllkonzepte G</i> und <i>MAW</i> als Funktion des kammerspezifischen pH-Werts (-log(m _{H+})).	132
Abbildung 53: Berechnete U(VI)-Löslichkeiten für die <i>Verfüllkonzepte G</i> und <i>MAW</i> als Funktion des kammerspezifischen pH-Werts (-log(m _{H+})).	133
Abbildung 54: Gemessene U-Konzentrationen in Q-Lösung konditioniert mit Zement, Zement/„Rezeptur INE22“ oder Zement/Eisen sowie in 1:1-Gebindeexperimenten.	134
Abbildung 55: Vergleich der kammerspezifischen Np-Inventarkonzentrationen mit Np(V)-Löslichkeitsgrenzen.	135
Abbildung 56: Vergleich der kammerspezifischen Ra-Inventarkonzentrationen mit Ra(II)-Löslichkeitsgrenzen.	136
Abbildung 57: Vergleich der kammerspezifischen Sr-Inventarkonzentrationen mit Sr(II)-Löslichkeitsgrenzen.	136

Abbildung 58: Vergleich der kammer-spezifischen Th-Inventarkonzentrationen mit Th(IV)-Löslichkeitsgrenzen.	137
Abbildung 59: Vergleich der kammer-spezifischen U-Inventarkonzentrationen mit U(VI)-Löslichkeitsgrenzen.	138
Abbildung 60: Konditionelle Am-Konzentrationen unter Berücksichtigung von Sorptionseffekten im Vergleich zu berechneten Am-Löslichkeiten.	141
Abbildung 61: Konditionelle Pu-Konzentrationen unter Berücksichtigung von Sorptionseffekten im Vergleich zu berechneten Pu-Löslichkeiten.	141
Abbildung 63: Vergleich der kammer-spezifischen Am-Inventarkonzentrationen mit Am(III)-Konzentrationen, die durch Sorptionsprozesse oder Ausfällungen von Am(III)-Festphasen begrenzt werden.	144
Abbildung 64: Vergleich der kammer-spezifischen Pu-Inventarkonzentrationen mit Pu(III/IV)-Konzentrationen, die durch Sorptionsprozesse oder Ausfällungen von Pu(III/IV)-Festphasen begrenzt werden.	145

Exemplar für BMBF und BMU

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzungen von R-Lösung und Q-Lösung.	20
Tabelle 2: In den geochemischen Modellrechnungen verwendete kammerspezifische Hohlraumbilanz (für Lösung verfügbare Volumina) und Inventare an Kammerinhaltsstoffen (ohne Halit).	23
Tabelle 3: Gehalt an ^{232}Th und natürlichen U-Isotopen in der PZ35-Zementsteinprobe, die im Rahmen des <i>Experimentellen Programms</i> untersucht wurde.	26
Tabelle 4: Kammerspezifische Inventarkonzentrationen an Am, Np, Pu, Ra, Sr, Th und U.	26
Tabelle 5: Durchschnittliche Zusammensetzung (H_2O -frei normiert) eines Portlandzementklinkers (Verein-deutscher-Zementwerke, 1984) und die für die geochemischen Modellrechnungen abgeleitete Zusammensetzung eines Zementprodukts.	27
Tabelle 6: H_2O -freie Zusammensetzung des Brucit-Granulats (K-UTEC, 2004) und die für die geochemischen Modellrechnungen verwendete Zusammensetzung des Brucit-Granulats.	29
Tabelle 7: Zusammensetzung der Rezeptur „Sorelbeton A1“ (Wagner und Krauke, 2004) und die für die geochemischen Modellrechnungen verwendete Zusammensetzung des Sorelbetons.	29
Tabelle 8: Verwendete Lösungsfeststoffsysteme in den Experimenten mit Zementstein, Eisen und potentiellen $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -haltigen Puffer- / Versatzmaterialien.	67
Tabelle 9: Zusammensetzungen der Lösungen nach Equilibrierung von repräsentativen Lösungsfeststoffsystemen.	75
Tabelle 10: Berechnete Lösungszusammensetzungen in den Einlagerungskammern nach Umsetzung des stofflichen Inventars im initialen Lösungsvolumen	115
Tabelle 11: Mittelwerte der kammerspezifischen Am-Löslichkeiten und löslichkeitsbegrenzende Am-Festphasen nach Umsetzung des stofflichen Inventars.	119
Tabelle 12: Mittelwerte der kammerspezifischen Np-Löslichkeiten und löslichkeitsbegrenzende Np-Festphasen nach Umsetzung des stofflichen Inventars.	120
Tabelle 13: Mittelwerte der kammerspezifischen Pu-Löslichkeiten und löslichkeitsbegrenzende Pu-Festphasen / Pu-Kolloidspezies nach Umsetzung des stofflichen Inventars.	128
Tabelle 14: Mittelwerte der kammerspezifischen Ra-Löslichkeiten und löslichkeitsbegrenzende Ra-Festphase nach Umsetzung des stofflichen Inventars.	129
Tabelle 15: Mittelwerte der kammerspezifischen Sr-Löslichkeiten und löslichkeitsbegrenzende Sr-Festphasen nach Umsetzung des stofflichen Inventars.	130
Tabelle 16: Mittelwerte der kammerspezifischen Th-Löslichkeiten und löslichkeitsbegrenzende Th-Kolloidspezies nach Umsetzung des stofflichen Inventars.	132
Tabelle 17: Mittelwerte der kammerspezifischen U-Löslichkeiten ^{*)} und dominierende U-Lösungsspezies nach Umsetzung des stofflichen Inventars.	134
Tabelle 18: Mittelwerte der kammerspezifischen Am-Löslichkeiten bzw. der konditionellen Am-Konzentrationen unter Berücksichtigung von Sorptionseffekten.	142
Tabelle 19: Mittelwerte der kammerspezifischen Pu-Löslichkeiten bzw. der konditionellen Pu-Konzentrationen unter Berücksichtigung von Sorptionseffekten.	143

Liste der verwendeten Abkürzungen

$-\log(m_{H^+})$		negativer Logarithmus der H^+ -Molalität (pH_c)
A		Parameter zur Umrechnung eines experimentellen pH-Werts in $-\log(m_{H^+})$
An		Actinid
BFA		Braunkohlefilterasche
BfS		Bundesamt für Strahlenschutz, Salzgitter
C_{org}		organischer Kohlenstoff
CSH-Phase		Calcium-Silicat-Hydrat-Phase
DIC		<i>dissolved inorganic carbon</i> / gelöster anorganischer Kohlenstoff
DTA/TG		Differentialthermoanalyse / Thermogravimetrie
EDTA		<i>ethylenediaminetetraacetic acid</i> / Ethylendiamintetraessigsäure
ERAM		Endlager für radioaktive Abfälle Morsleben
FZK-INE		Institut für Nukleare Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe
GSF FB Asse		Forschungsbergwerk Asse, Remlingen
I		Ionenstärke
ISTec		Institut für Sicherheitstechnologie, Köln
K_{sp}°		Löslichkeitsprodukt
K-UTECH		Kali-Umwelttechnik GmbH, Sondershausen
LAW, MAW		<i>low active waste. medium active waste</i> / nicht-wärmeentwickelnder radioaktiver Abfall (in der Schachanlage FB Asse II)
m_j	kg	Masse des Stoffs j
m/V	$g \cdot cm^{-3}$	Verhältnis von Feststoffmasse zu Lösungsvolumen
n_j	mol	Stoffmenge des Stoffs j
P	bar	Druck
p.a.		<i>per analysis</i> , chemischer Reinheitsgrad
$pH_{EQ3/6}$		pH-Wert entsprechend der Pitzer-EQ3/6-Konvention
pH_{exp}		experimentell bestimmter pH-Wert
Q-Lösung		Lösung im Gleichgewicht mit der Paragenese Halit-Sylvin-Carnallit-Kainit
QCS		<i>quasi closed system</i> / quasi-geschlossenes System
R-Lösung		Lösung im Gleichgewicht mit der Paragenese Halit-Kieserit-Carnallit-Kainit
RDA		Röntgenbeugungs-, Röntgendiffraktometrieanalyse
REM		Rasterelektronenmikroskop
REM-EDS		Rasterelektronenmikroskop mit Energie-dispersiver Elementanalyse
RN		Radionuklid
RT		Raumtemperatur
T	K oder °C	Temperatur
TIC		<i>total inorganic carbon</i> / Summe aus $CO_2(g)$, carbonatischen Lösungsspezies und

		carbonatischen Festphasen
SIT		<i>Specific Ion-Interaction Theory</i>
V_j	m^3	Volumen der Phase j
VBA		Verlorene Betonabschirmung
V/m	$m^3 \cdot t^{-1} / cm^3 \cdot g^{-1}$	Verhältnis von Lösungsvolumen zu Feststoffmasse
WAK		Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe
W/Z		Wasser/Zement-Massenverhältnis
WIPP		<i>Waste Isolation Pilot Plant, New Mexico, USA</i>
YMP		<i>Yucca Mountain Project, Nevada, USA</i>
$Z_i(j)$	$kg (kg H_2O)^{-1}$	Reaktionsfortschritt bzw. Umsatz der Phase j
(am)		amorph
(aq)		aquatisch
(coll)		kolloidal
(cr)		kristallin
(g)		gasförmig
(s)		fest
$\gamma(j)$		Aktivitätskoeffizient der Spezies j
ΔG_r°	$kcal mol^{-1}$	Standard Gibbs'sche Freie Reaktionsenergie
ΔG_r	$kcal mol^{-1}$	Gibbs'sche Freie Reaktionsenergie (Sättigungsgrad)
ΔH_f°	$kcal mol^{-1}$	Standard Bildungsenthalpie

Exemplar für BMPT und BMU

1 Einleitung

1.1 Hintergrund

In der Schachanlage Asse II wurden von 1967 bis 1978 etwa 126'000 Gebinde mit schwach- und mittelradioaktiven Abfällen eingelagert. Durch eine Änderung der Genehmigungssituation wurde das Salzbergwerk (GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH, Forschungsbergwerk Asse) nach 1978 nur noch als Forschungsanlage für die Entwicklung von Technologien für die Endlagerung radioaktiver Abfälle genutzt. Seit Mitte 1995 führt die GSF im Forschungsbergwerk Asse (GSF FB Asse) keine eigenen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten mehr durch. Da eine weitere Nutzung des Bergwerks nicht vorgesehen ist, wird die endgültige Schließung der Schachanlage vorbereitet. Im Rahmen des Genehmigungsverfahrens für die Schließung der Anlage ist der Nachweis zu erbringen, dass die eingelagerten Abfälle keine unzulässigen Strahlenexpositionen in der Biosphäre verursachen. Für den Langzeitsicherheitsnachweis wird als Radionuklidquellterm die maximal möglichen Konzentrationen der Radionuklide⁻¹ in Lösung bzw. in der Gasphase definiert. Für die Schachanlage Asse II ist zu erwarten, dass bei einigen Radionukliden nicht deren gesamtes Inventar mobilisiert werden kann, sondern durch geochemische Prozesse im Nahbereich der eingelagerten Abfälle ein entsprechender Anteil des Gesamtinventars zurückgehalten wird. Daher ist es für die Ableitung eines „realistischen“ Radionuklidquellterms wesentlich, geochemische Prozesse, insbesondere Ausfällungen Radionuklid-haltiger Festphasen und Sorptionsvorgänge, zu berücksichtigen.

1.2 Zielsetzung der Arbeiten und Struktur des Berichts

Das Hauptziel der vorliegenden Studie ist die Berechnung belastbarer Löslichkeiten von Am, Np, Pu, Ra, Sr, Th und U sowie die Abschätzung von konditionellen Am- und Pu-Konzentrationen in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II. Bei der Abschätzung der konditionellen Konzentrationen sind Sorptionsreaktionen von Am und Pu zu berücksichtigen. Ebenso wie der Langzeitsicherheitsnachweis als Ganzes zielt der hier vorgestellte geochemisch basierte Radionuklidquellterm darauf ab, ein robustes Modell bereitzustellen. Ein robustes Modell ist nach Zuidema (1993) charakterisiert durch

- eine zuverlässige Anwendung allgemein akzeptierter wissenschaftlicher Prinzipien und gut fundierter konzeptueller Modelle;

⁻¹ Als Radionuklid wird ein instabiles Nuklid bezeichnet, das spontan ohne äußere Einwirkung unter Strahlungsemission zerfällt; als Radioelement wird ein Element bezeichnet, das keine stabilen Isotope besitzt (Koelzer, 2001). Die verschiedenen Radionuklide eines Elements verhalten sich chemisch gleich. Die Elementlöslichkeit ist stets größer oder gleich der Löslichkeit der einzelnen Radionuklide. Der Einfachheit halber werden in diesem Bericht die Begriffe „Radionuklidlöslichkeit“ bzw. „Radioelementlöslichkeit“ synonym verwendet.

Einleitung

- die Berücksichtigung von allen potentiell(en) negativen (ungünstigen) Prozessen;
- die Berücksichtigung solcher günstigen Prozesse, von denen sicher ist, dass sie wirksam werden;
- die Ableitung von Schlussfolgerungen, die unabhängig von Änderungen der Konzeption oder der verwendeten Parameter sind;
- eine gut fundierte Datenbasis.

Im vorliegenden Bericht wird dargelegt, wie diese Charakteristika bei der Ableitung des geochemisch basierten Radionuklidquellterms berücksichtigt werden. Auf der Grundlage eines umfangreichen experimentellen Arbeitsprogramms des Instituts für Nukleare Entsorgung (FZK-INE) wurde die bei den thermodynamischen Modellrechnungen verwendete Methodik zur Beschreibung des zu erwartenden geochemischen Milieus und der Radionuklidlöslichkeiten überprüft, und es wurden standortspezifische Sorptionsuntersuchungen durchgeführt. Neben einer experimentellen Überprüfung der Methodik der Modellrechnungen wurde deren Anwendbarkeit auch mittels numerischer Simulationen unter Berücksichtigung von Lösungsaustausch zwischen den Einlagerungskammern untersucht. Die Überprüfung der Gültigkeit thermodynamischer Rechnungen für die Einlagerungskammern bei Lösungsaustausch wird in einem weiteren Bericht zusammengefasst (Lützenkirchen et al., 2006a).

Der vorliegende Bericht gliedert sich in die vier Hauptabschnitte

- Systembeschreibung und Modellansatz zur Ableitung des Radionuklidquellterms;
- Übersicht über experimentelle und numerische Studien zum geochemisch basierten Radionuklidquellterm;
- Ergebnisse kammerpezifischer Modellrechnungen;
- Kammerpezifischer Radionuklidquellterm.

Im erstgenannten Hauptabschnitt werden die standortspezifischen Grundlagen für die Modellrechnungen und die experimentellen Studien dargestellt. Außerdem werden der Ansatz zur Beschreibung der geochemischen Prozesse im Nahbereich der radioaktiven Abfälle zusammengefasst sowie die Methodik der thermodynamischen Modellrechnung erläutert. Der nächste Hauptabschnitt beschreibt die Durchführung und die Ergebnisse experimenteller Studien zur Überprüfung der Methodik der Modellrechnungen und zur Bestimmung konditioneller Am- und Pu-Konzentrationen unter Berücksichtigung von Sorptionsphänomenen. Anschließend werden Ergebnisse kammerpezifischer Modellrechnungen vorgestellt. Der Bericht schließt mit der Darstellung der kammerpezifischen Quellterme von Am, Np, Pu, Ra, Sr, Th und U für die derzeit gültigen Verfüllkonzepte. Um die Verständlichkeit des Berichts zu erleichtern, werden Details zu einzelnen Kapiteln im Anhang dargestellt.

2 Systembeschreibung und Modellansatz zur Ableitung des Radionuklidquellterms

2.1 Standort spezifische Grundlagen für die experimentellen und numerischen Studien

Jede Einlagerungskammer der Schachanlage Asse II wird als eigenes System angesehen. Die wichtigsten geochemischen Komponenten in den Kammern sind zum einen die radioaktiven Abfallprodukte, die Abfallbehälter, die organischen Abfallkomponenten, die anstehende Salzformation und die Puffer- / Versatzmaterialien, zum anderen - nach Schließung der Schachanlage - die Salzlösung im Porenraum sowie die sich aus diesen Makrokomponenten bildenden sekundären Festphasen und Gase (Abbildung 1):

- In den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II sind Abfälle der Kategorien A, B und C eingelagert. Zu den Abfällen der Kategorie A gehören hauptsächlich Abfallprodukte aus Bauschutt, Metallschrott und organische Abfallkomponenten. Das Inventar der eingelagerten Abfallprodukte wird dominiert durch zementierte Abfälle in 200 oder 400 L Rollreifensäcken, die teilweise von einer Betonabschirmung (VBA) umgeben sind.
- Abfallbehälter bestehen aus Stahlblech mit Schutzlackierung.
- Das anstehende Gestein wie auch der bereits eingebrachte Versatz aus Salzgrus bestehen hauptsächlich aus Halit (NaCl(s)) mit sulfatischen und MgCl_2 -haltigen Nebenbestandteilen.
- Gemäß dem Schließungskonzept (Eikmeier et al., 2006) ist geplant, Mg(OH)_2 -haltige Puffer- / Versatzmaterialien in die Einlagerungskammern einzubringen und
- Zwölf der dreizehn Einlagerungskammern sollen mit einer MgCl_2 - und MgSO_4 -gesättigten Salzlösung (sog. Schutzfluid) geflutet werden.
- Es wird erwartet, dass sich nach der Flutung der Kammern Sekundärphasen (wie Zement- und Eisenkorrosionsprodukte) bilden werden.

Im Folgenden werden das Szenario für den Zutritt des Schutzfluids in die Einlagerungskammern, die Umsetzung des Schutzfluids mit den Kammerinhaltsstoffen („Standardrechenfall“) und die Zusammensetzung des Schutzfluids (Abschnitt 2.1.1), die Verfüllkonzepte für die Einlagerungskammern (Abschnitt 2.1.2), die geochemisch relevanten Stoffinventare und Lösungsvolumina (Abschnitt 2.1.3) sowie die Zusammensetzungen der geochemisch relevanten Feststoffe (Abschnitt 2.1.4) beschrieben.

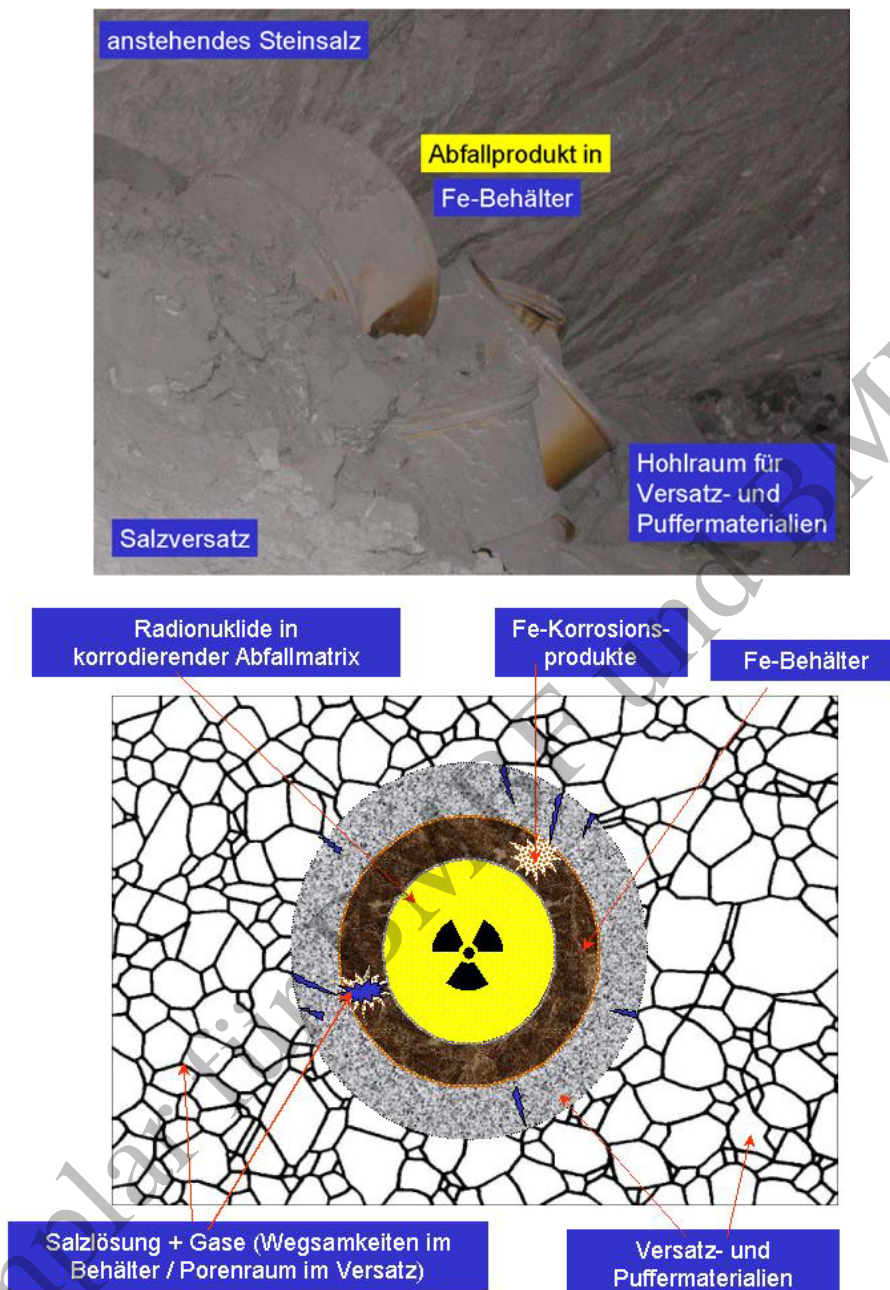


Abbildung 1: Abfallprodukte und Salzversatz in einer LAW-Kammer sowie schematische Darstellung der für die Radionuklidfreisetzung bzw. -rückhaltung wichtigsten geochemischen Komponenten in einer Einlagerungskammer.

Das System Einlagerungskammer wird durch die Mengenverhältnisse der geochemisch relevanten Komponenten definiert. Die Mengenverhältnisse resultieren aus kammer-spezifischen Gegebenheiten, wie Einlagerungstechnik, Versatzmaßnahmen, Porositäten der Materialien sowie den für Salzlösung zur Verfügung stehenden Hohlräumen. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass es während der Einlagerung (beispielsweise bei Einsatz der Versturzs- oder Abkipptechnik, Abbildung 2) teilweise zu Beschädigungen der Abfallfässer kam. Die relevanten Strukturen sind durch die statistische Anordnung von mehr oder weniger beschädigten Abfallgebänden, Salzgrusversatz und zusätzlich einzubringendem Puffer- / Versatzmaterial vorgegeben.



Abbildung 2: Schopflader beim Abkippen radioaktiver Abfallgebinde in Kammer 8/750 (Foto GSF FB Asse).

2.1.1 Szenario für den Zutritt von Schutzfluid in die Einlagerungskammern und Umsetzung des Schutzfluids mit den Kammerinhaltsstoffen – „Standardrechenfall“

Als Grundlage für die geochemischen Modellierungen und experimentellen Untersuchungen wurde von GSF FB Asse aufgrund der standortspezifischen Anforderungen und Bedingungen folgendes Szenario für den Zutritt von Salzlösung in die Einlagerungskammern festgelegt: Gemäß dem Konzept zur Schließung der Schachanlage Asse II soll in die Einlagerungskammern und deren Nahbereich Schutzfluid eingebracht werden. Nach Auffüllen einer Einlagerungskammer mit Schutzfluid wird davon ausgegangen, dass der Porenraum innerhalb dieser Struktur mit Salzlösung gefüllt ist. Das Schutzfluid reagiert mit den in den Kammern vorhandenen Abfällen, Versatzstoffen sowie anstehenden Salzen. Durch Konvergenz und andere Triebkräfte kommt es zu einer langsamen Auspressung von kontaminierten Lösungen aus den Einlagerungskammern.

Bei der Flutung der LAW-Einlagerungskammern auf der 750 Meter und auf der 725 Meter Sohle soll als Schutzfluid R-Lösung verwendet werden, in der eine geringe Menge an Brucit ($5 \text{ kg Mg(OH)}_2(\text{s}) \text{ m}^{-3}$) suspendiert wird. R-Lösung ist definiert durch ein Lösungsgleichgewicht mit den im anstehenden Salzgestein vorkommenden Mineralien des quinären Systems Halit ($\text{NaCl}(\text{s})$), Kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$), Carnallit ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$) und Kainit ($\text{KMgClSO}_4 \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}(\text{s})$). Im Fall der MAW-Kammer auf der 511 Meter Sohle ist keine gezielte Einleitung von Schutzfluid geplant (Eikmeier et al., 2006). Aus speziellen Strömungsmodellierungen zum Gas- und Lösungstransport wird gefolgert, dass ein Kontakt der in Kammer 8a/511 eingelagerten Abfälle mit dem Schutzfluid in der Nachbetriebsphase

unwahrscheinlich ist (Poppei et al., 2006). Da ein Lösungszutritt jedoch nicht völlig auszuschließen ist, wurde von GSF FB Asse für die Ermittlung des Radionuklidquellterms festgelegt, dass in den geochemischen Modellrechnungen von einer vollständigen Sättigung des gesamten Porenraums der Kammer 8a/511 mit Schutzfluid auszugehen ist⁻². Im weiteren Bericht beziehen sich alle Angaben zu den LAW- und MAW-Einlagerungskammern auf die Verhältnisse nach Umsetzung der geplanten Versatzmaßnahmen einschließlich der Flutung mit Schutzfluid.

Da bis zum Jahr 2005 vom FZK-INE Studien zum geochemischen Milieu und den resultierenden Radionuklidkonzentrationen unter der Annahme von Q-Lösung als Schutzfluid durchgeführt wurden, werden an dieser Stelle die beiden MgCl₂-reichen Salzlösungen miteinander verglichen. Im Unterschied zur R-Lösung ergibt sich Q-Lösung als Gleichgewichtslösung, wenn kein Kieserit (MgSO₄·H₂O(s)) und stattdessen Sylvit (KCl(s)) neben den anderen genannten Festphasen als Bodenkörper ansteht. In Tabelle 1 ist die Zusammensetzung der R-Lösung nach D'Ans (D'Ans, 1933) zusammen mit der (u.a. in früheren Modellrechnungen verwendete) Zusammensetzung der Q-Lösung angegeben. Die Hauptunterschiede zwischen den beiden Lösungszusammensetzungen liegen in einem deutlich höheren Gehalt an Mg²⁺, Cl⁻ und SO₄²⁻ und niedrigeren Na⁺- und K⁺-Gehalten der R-Lösung. Die Ionenstärke der R-Lösung ist größer als die der Q-Lösung. Aus den Ergebnissen von Vergleichsrechnungen ergibt sich, dass sich die erwartete Entwicklung der Lösungszusammensetzung, des pH und des Bodenkörpers in den Einlagerungskammern bei Q- und R-Lösung als Schutzfluid nicht signifikant unterscheidet (Korthaus et al., 2005a).

Tabelle 1: Zusammensetzungen von R-Lösung (nach D'Ans, 1933) und Q-Lösung (Q25).

		R-Lösung	Q-Lösung (Q25)
Temperatur		25°C	25°C
Mg ²⁺	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	5.2	4.2
Na ⁺	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	0.2	0.4
K ⁺	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	0.3	0.5
Cl ⁻	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	10.0	9.0
SO ₄ ²⁻	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	0.4	0.2
Ionenstärke I	val (kg H ₂ O) ⁻¹	16.5	13.8

In diesem Bericht beziehen sich alle Angaben zum kammer-spezifischen Radionuklidquellterm auf den Standardrechenfall. Im Standardrechenfall wird die langfristig zu erwartende vollständige Umsetzung der festen Kammerinhaltsstoffe im Schutzfluid betrachtet. Im Unterschied zu den langfristigen Gegebenheiten können in einem relativ kurzen Zeitintervall (einem Intervall, das deutlich geringer ist als die Aufenthaltszeit des

⁻² Im Fall der Kammer 8a/511 entspricht der Standardrechenfall dem in der Konsequenzenanalyse (Buhmann et al., 2006) definierten Nahfeldszenario „Lösungszutritt zu MAW“ (LsgMAW).

Schutzfluids in den Kammern, d.h. weniger als 500 Jahre) einige der Kammerinhaltsstoffe nur graduell mit der Salzlösung reagieren. Bandbreiten von Radionuklidkonzentrationen, die sich durch eine graduelle Umsetzung der Kammerinhaltsstoffe ergeben, werden in dem hier vorgestellten Radionuklidquellterm für den Standardrechenfall nicht berücksichtigt.

2.1.2 Verfüllkonzept für die Einlagerungskammern

Seit Beginn des *Experimentellen Programms* im August 2000 wurden vom GSF FB Asse verschiedene Verfüllkonzepte für die Einlagerungskammern entwickelt. Die in diesem Bericht vorgestellten Modellrechnungen zum geochemischen Milieu und zu den davon abhängigen Radionuklidkonzentrationen basieren auf den Konzepten *Verfüllkonzept G* (Förster und Marggraf, 2005) für die LAW-Einlagerungskammern sowie *Verfüllkonzept MAW* (Förster et al., 2005) für die MAW-Einlagerungskammer. Das in der Version vom Juli 2005 vorliegende Sicherheitskonzept für die Schließung der Schachanlage Asse II sieht die gezielte Einstellung eines geochemischen Milieus im Nahbereich der radioaktiven Abfälle vor (Eikmeier et al., 2005). Im *Verfüllkonzept G* ist vorgesehen, dass in die LAW-Einlagerungskammern ein $Mg(OH)_2$ -reicher Versatzstoff eingebracht wird (sog. Mg-Depot; siehe Abschnitt 2.2.3), um das geochemische Milieu und damit die sich einstellenden mobilen (nicht inventarkontrollierten) Radionuklidkonzentrationen günstig zu beeinflussen. Als $Mg(OH)_2$ -reicher Versatzstoff ist ein Granulat der Fa. K-UTEC vorgesehen (sog. Brucit-Granulat), das hauptsächlich aus Brucit ($Mg(OH)_2(s)$) besteht (Krauke, 2002). Gemäß *Verfüllkonzept MAW* soll in der Einlagerungskammer 8a/511 der gesamte unverfüllte Hohlraum, der für zusätzliches Versatzmaterial zur Verfügung steht, mit Sorelbeton verfüllt werden (Förster et al., 2005). Der Versatz mit Sorelbeton verringert aufgrund seiner geringen Porosität deutlich das für zutretende Lösung verfügbare Hohlraumvolumen in der Kammer.

2.1.3 Stoffinventare und Hohlraumvolumina

In den meisten Einlagerungskammern sind mehr als 50% der Abfallgebände zementierte oder betonierte Abfallprodukte (Abbildung 3). Daneben sind nicht-fixierte und wenige bituminierte Abfallgebände eingelagert. Das Inventar der dosisbestimmenden Actiniden Am, Pu und U befindet sich auch in den Einlagerungskammern mit einem geringen Anteil an zementierten bzw. betonierten Abfallgebänden überwiegend in zementhaltigen Abfallmatrices (Förster und Marggraf, 2006). Die für *Verfüllkonzept G* und *Verfüllkonzept MAW* definierten Stoffinventare und Hohlraumbilanzen wurden von GSF FB Asse als MS Excel Dateien \Milieu_Stand_21.04.05_G.xls\ und \Milieu_Stand_10.02.05_MAW.xls\ zur Verfügung gestellt. Aus den „Arbeitsunterlagen für die geochemische Milieustudie in den Einlagerungskammern“ zu den beiden Verfüllkonzepten (Förster und Marggraf, 2005; Förster et al., 2005) sowie zu einer Variante des Verfüllkonzepts für die LAW-Kammern (Förster und

Marggraf, 2004) sind die kammer-spezifischen Inventare an Brucit im Schutzfluid sowie Inventare an Sorelbeton entnommen. Auf Grundlage des Risswerks der Einlagerungskammern und der mineralogischen Zusammensetzung der anstehenden Salze (Diem, 1985) wurden von GSF FB Asse und DBE Technology kammer-spezifische Gehalte der Salze im Versatz und im Anstehendem abgeleitet und als MS Excel Datei \Salzversatz-INE-2.xls\ am 11. April 2005 zur Verfügung gestellt.

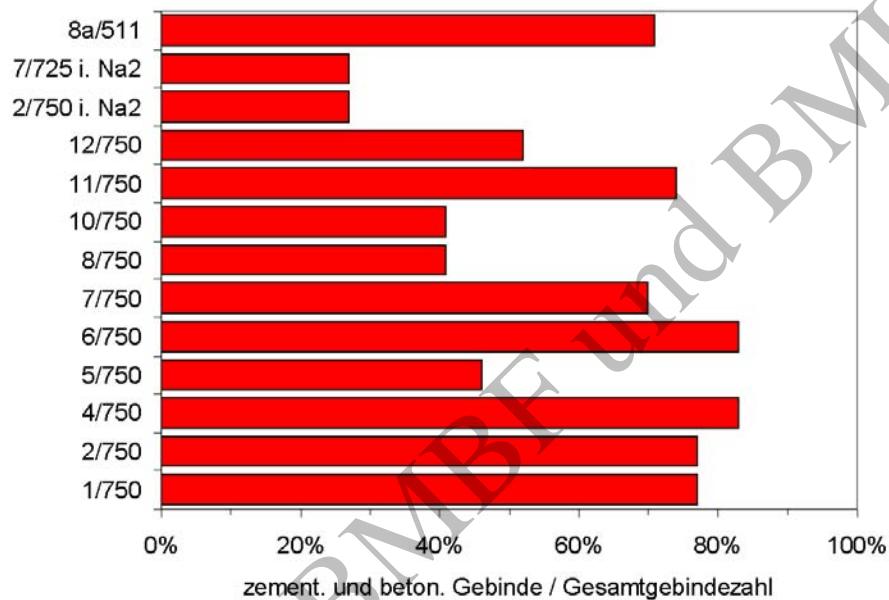


Abbildung 3: Anteil zementierter und betonierter Abfallgebinde an der Gesamtzahl der in den Einlagerungskammern eingelagerten Abfallgebinde. Inventardaten aus (Förster und Marggraf, 2005) sowie (Förster et al., 2005).

Neben dem Volumen, das der eindringenden Salzlösung zur Verfügung steht, bzw. der erwarteten Lösungsmenge sind für die Entwicklung des geochemischen Milieus und der davon abhängigen (nicht inventarkontrollierten) Radionuklidkonzentrationen folgende Stoffinventare an Bedeutung:

- Zementstein (Fixierungsmittel);
- Eisen (Behältermaterial);
- anorganische Kohlenstoffverbindungen (*total inorganic carbon*, TIC, vorwiegend als Abbauprodukt organischer Abfallkomponenten);
- Brucit, Brucit-Granulat und Sorelbeton ($Mg(OH)_2$ -haltige Puffer- / Versatzmaterialien);
- Salze (Versatz und anstehendes Gestein);
- Nitrat (Abfallkomponente);
- Komplexbildner (Abfallkomponente).

In Tabelle 2 sind die kammer-spezifischen Inventardaten zu Schutzfluid, Zementstein, TIC, $Mg(OH)_2$ -haltige Versatzmaterialien und Salze angegeben, die in den geochemischen Modellrechnungen verwendet werden. Das Inventar an eingelagerten Stoffen wird dominiert

durch die Menge an Zementstein. Abbildung 4 zeigt die kammer-spezifischen Stoffmengen der Abfallkomponenten TIC, Nitrat und Komplexbildner sowie des Behältermaterials Eisen bezogen auf die erwartete anfängliche Lösungsmasse in den Einlagerungskammern (in Einheiten mol (kg H₂O)⁻¹).

Tabelle 2: In den geochemischen Modellrechnungen verwendete kammer-spezifische Hohlräum-bilanz (für Lösung verfügbare Volumina) und Inventare an Kammerinhaltsstoffen (ohne Halit).

Kammer	1/750	2/750	4/750	5/750	6/750	7/750	8/750
verfügbares m ³	1416	1096	1924	5137	4595	5810	3430
Lösungsvolum.* Ungenauigk.	+ - 37%	+ - 37%	+ - 37%	+ - 20%	+ - 18%	+ - 19%	+ - 19%
Zementprodukt* kg (kg H ₂ O) ⁻¹	1.1	0.9	0.7	0.4	1.3	0.6	0.2
Ungenauigk.	+ - 39%	+ - 40%	+ - 37%	+ - 21%	+ - 19%	+ - 20%	+ - 29%
Kohlenstoff zu mol (kg H ₂ O) ⁻¹	8.3	12.2	3.4	2.6	2.1	0.6	3.0
TIC umgesetzt* Ungenauigk.	+ - 45%	+ - 45%	+ - 44%	+ - 28%	+ - 31%	+ - 27%	+ - 32%
Brucit in kg (kg H ₂ O) ⁻¹	5.7E-03	5.7E-03	5.7E-03	5.7E-03	5.7E-03	5.7E-03	5.7E-03
Suspension**							
Brucit-Granulat* kg (kg H ₂ O) ⁻¹	1.97	2.06	2.00	0.08	0	0	0.24
Ungenauigk.	+ - 5%	+ - 5%	+ - 5%	+ - 5%			+ - 5%
Sorel-beton*** kg (kg H ₂ O) ⁻¹	0	0	0.048	0	0	0	0
Anhydrit**** kg (kg H ₂ O) ⁻¹	0.082	0.074	0.07	0.052	0.054	0.053	0.053
Kieserit**** kg (kg H ₂ O) ⁻¹	0.0019	0.0017	0.0015	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012
Polyhalit**** kg (kg H ₂ O) ⁻¹	0.069	0.063	0.059	0.044	0.046	0.045	0.046
Carnallit**** kg (kg H ₂ O) ⁻¹	0	0	0	0	0	0	0

* Hohlräum-bilanzen und stoffliche Inventare aus den MS Excel Dateien \Milieu_Stand_21.04.05_G.xls\ und \Milieu_Stand_10.02.05_MAW.xls\; TIC (total inorganic carbon) ist die Summe aus CO₂(g), carbonatischen Lösungsspezies und carbonatischen Festphasen;

** gemäß Verfüllkonzept G ist festgelegt, dass die LAW-Einlagerungskammern mit einer Suspension von Brucit (5 kg m⁻³) in Schutzfluid geflutet werden (Förster und Marggraf, 2005);

*** das Volumen an Sorel-beton in Kammer 8a/511 wird in Verfüllkonzept MAW festgelegt (Förster et al., 2005), die Masse an Sorel-beton in den Kammern 4/750 und 11/750 wurde in einer Arbeitsunterlage für die geochemische Milieustudie in den Einlagerungskammern vom Juli 2004 angegeben (Förster und Marggraf, 2004);

**** kammer-spezifische Gehalte an Salzen aus MS Excel Datei \Salzversatz-INE-2.xls\.

Tabelle 2 (Fortsetzung): In den geochemischen Modellrechnungen verwendete kammerspezifische Hohlräumlichkeiten (für Lösung verfügbare Volumina) und Inventare an Kammerinhaltsstoffen (ohne Halit).

Kammer		10/750	11/750	12/750	2/750Na	27/725Na2	8a/511
verfügbares	m ³	3919	3206	1990	7998	6023	138
Lösungsvolum.*	Ungenauigk.	+ - 11%	+ - 20%	+ - 40%	+ - 12%	+ - 10%	+ - 20%
Zementprodukt*	kg (kg H ₂ O) ⁻¹	0.09	1.4	0.5	0.4	0.08	2.1
	Ungenauigk.	+ - 24%	+ - 21%	+ - 41%	+ - 19%	+ - 22%	+ - 32%
Kohlenstoff zu TIC umgesetzt*	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	2.0	4.0	4.9	4.3	2.6	10.6
	Ungenauigk.	+ - 27%	+ - 29%	+ - 45%	+ - 23%	+ - 27%	+ - 22%
Brucit in Suspension**	kg (kg H ₂ O) ⁻¹	5.7E-03	5.7E-03	5.7E-03	5.7E-03	5.7E-03	0
Brucit-Granulat*	kg (kg H ₂ O) ⁻¹	0.18	0.41	2.20	0	0.42	0
	Ungenauigk.	+ - 5%	+ - 5%	+ - 5%		+ - 5%	
Sorelbeton***	kg (kg H ₂ O) ⁻¹	0	0.033	0	0	0	84.8
							+ - 22%
Anhydrit****	kg (kg H ₂ O) ⁻¹	0.085	0.069	0.067	0.084	0.123	0
Kieserit****	kg (kg H ₂ O) ⁻¹	0.0019	0.0016	0.0015	0.032	0.0017	0
Polyhalit****	kg (kg H ₂ O) ⁻¹	0.072	0.059	0.057	0.044	0.14	0
Carnallit****	kg (kg H ₂ O) ⁻¹	0	0	0	0.048	0	0

* Hohlräumlichkeiten und stoffliche Inventare aus den MS Excel Dateien \Milieu_Stand_21.04.05_G.xls\ und \Milieu_Stand_10.02.05_MAW.xls\; TIC (total inorganic carbon) ist die Summe aus CO₂(g), carbonatischen Lösungsspezies und carbonatischen Festphasen;

** gemäß Verfüllkonzept G ist festgelegt, dass die LAW-Einlagerungskammern mit einer Suspension von Brucit (5 kg m⁻³) in Schutzfluid geflutet werden (Förster und Marggraf, 2005);

*** das Volumen an Sorelbeton in Kammer 8a/511 wird in Verfüllkonzept MAW festgelegt (Förster et al., 2005), die Masse an Sorelbeton in den Kammern 4/750 und 11/750 wurde in einer Arbeitsunterlage für die geochemische Milieustudie in den Einlagerungskammern vom Juli 2004 angegeben (Förster und Marggraf, 2004);

**** kammerspezifische Gehalte an Salzen aus MS Excel Datei \Salzversatz-INE-2.xls\.

Für die Berechnung der Radionuklid-Inventarkonzentrationen stellte GSF FB Asse ein nuklidspezifisches Aktivitätsinventar der Schachanlage Asse II als MS Excel Datei Akt.Inv._fuer LZS_01.01.2005.xls\ bereit (Tholen und Meyer, 2002). Das in der Datei angegebene Nuklidinventar wurde auf Grundlage der Abschätzung des GSF Institut für Strahlenschutz (Gerstmann, 2002) für das Bezugsdatum 1. Jan. 2005 berechnet. Die nuklid-spezifischen Aktivitäten in der MS Excel Datei Akt.Inv._fuer LZS_01.01.2005.xls\ wurden in Stoffmengen der Radionuklide (RN) umgerechnet und diese zu Stoffmengen an Am, Np, Pu,

Ra, Sr, Th und U aufsummiert. Bei der Bestimmung der Th- und U-Stoffmengen wurde zusätzlich die Menge berücksichtigt, die im eingelagerten Zement enthalten ist. Hierzu wurden die Gehalte an ^{232}Th und an natürlichen U-Isotopen in einer Zementsteinprobe (Portlandzement Typ PZ35) gemessen, die für Untersuchungen zum Asse-spezifischen geochemischen Milieu verwendet wurden (siehe Abschnitt 3.3.1.2). Aus den Th- und U-Feststoffgehalten (Tabelle 3) und den Zementmengen je Einlagerungskammer wurde die Nuklidmenge in der Zementmatrix abgeschätzt. Aus den in der Hohlraumbilanz angegebenen verfügbaren Lösungsvolumina (Tabelle 2) und den Stoffmengen an Am, Np, Pu, Ra, Sr, Th und U wurden Inventarkonzentrationen berechnet. Die Stoffmenge je Volumen Schutzfluid wird auf die molale Konzentrationseinheit ($\text{mol} (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$) umgerechnet (Tabelle 4).

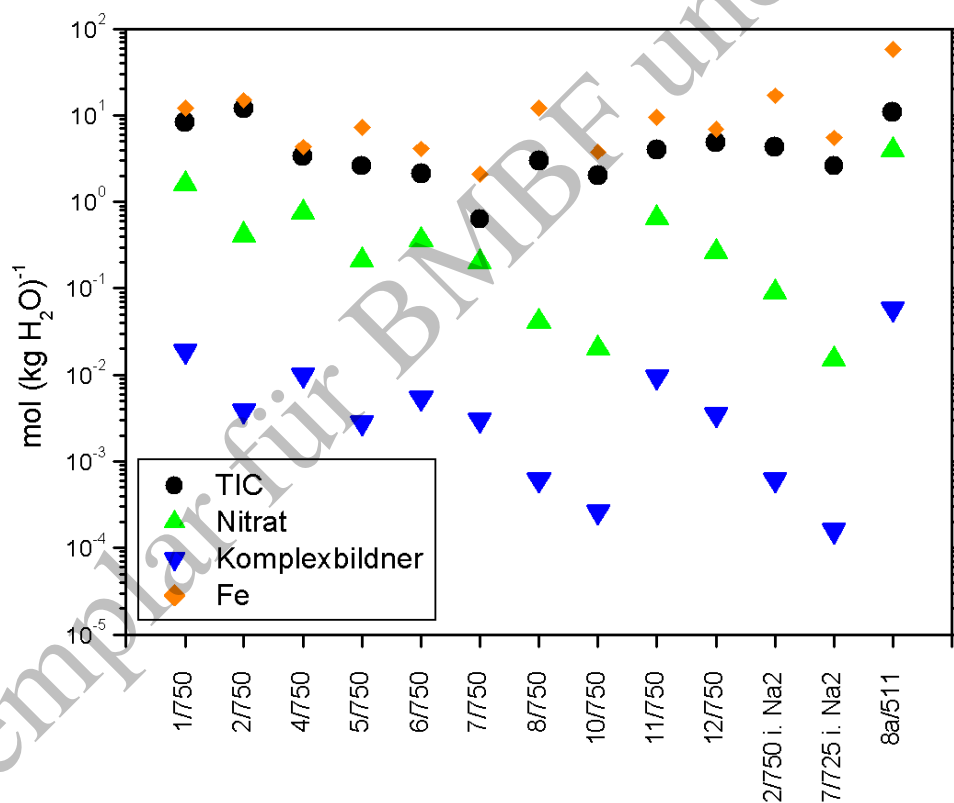


Abbildung 4: Kammerspezifische Inventare an anorganischen Kohlenstoffverbindungen (TIC), Nitrat, Komplexbildnern (Summe der Komplexbildner) und Eisen bezogen auf die Lösungsmenge in den Einlagerungskammern.

Inventardaten aus Förster und Marggraf (2005) sowie Förster et al. (2005).

Tabelle 3: Gehalt an ²³²Th und natürlichen U-Isotopen in der PZ35-Zementsteinprobe, die im Rahmen des Experimentellen Programms untersucht wurde.

Radionuklid	Konzentration (g RN / g Zement)	Verteilung der U-Isotope
²³⁴ U	6.E-11	0.01%
²³⁵ U	7.E-09	0.72%
²³⁸ U	1.E-06	99.27%
²³² Th	3.E-06	

Tabelle 4: Kammerspezifische Inventarkonzentrationen an Am, Np, Pu, Ra, Sr, Th und U.

Kammer		1/750	2/750	4/750	5/750	6/750	7/750	8/750
Am	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	4E-07	3E-07	2E-13	5E-08	1E-07	2E-07	3E-08
Np	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	2E-08	1E-08	9E-12	3E-09	2E-08	3E-08	1E-09
Pu	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	5E-06	5E-06	1E-12	8E-07	2E-06	3E-06	4E-07
Ra	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	6E-09	9E-10	1E-10	9E-11	4E-10	2E-10	4E-11
Sr	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	2E-08	6E-09	2E-12	5E-09	9E-08	7E-08	1E-09
Th	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	1E-02	3E-02	1E-02	5E-04	1E-03	8E-06	7E-02
U	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	9E-02	9E-04	5E-02	3E-04	3E-04	1E-04	4E-02
Kammer		10/750	11/750	12/750	2/750Na2	7/725Na2	8a/511	
Am	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	7E-10	2E-07	1E-07	6E-09	2E-08	2E-06	
Np	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	3E-10	2E-08	1E-08	5E-10	1E-09	2E-06	
Pu	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	1E-08	3E-06	3E-06	8E-08	3E-07	2E-05	
Ra	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	2E-10	1E-10	4E-10	2E-09	8E-11	2E-16	
Sr	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	2E-09	5E-08	2E-08	7E-10	1E-09	6E-06	
Th	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	4E-03	2E-02	3E-02	3E-03	3E-03	1E-04	
U	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	1E-03	1E-03	3E-03	1E-02	7E-03	6E-03	

2.1.4 Zusammensetzung der in den kammer-spezifischen Modelrechnungen berücksichtigten festen Kammerinhaltsstoffe

Die Inventare an Zementstein, anorganischen Kohlenstoffverbindungen (TIC), $Mg(OH)_2$ -haltigem Versatz- / Puffermaterialien (Brucit, Brucit-Granulat und Sorelbeton) sowie an Salzen im Versatz und im anstehenden Gestein sind maßgebliche Eingangsparameter für die Simulationen des geochemischen Milieus in den Einlagerungskammern (Tabelle 2). Im folgenden Abschnitt wird dargelegt, welche chemischen Zusammensetzungen für diese Feststoffe in den Modellrechnungen verwendet wurden.

2.1.4.1 In den Modellrechnungen verwendete Zusammensetzung von Zementstein

Als Fixierungsmittel der eingelagerten zementierten und betonierten Abfallkonzentrate wurde in der Regel Portlandzementklinker eingesetzt (Kienzler et al., 2000a). Auf Grundlage einer durchschnittlichen Zusammensetzung von Portlandzementklinker (Verein-deutscher-Zementwerke, 1984) wurde die Elementzusammensetzung eines Zementsteins für die Modellierungen festgelegt (Tabelle 5). Diese Zusammensetzung bezieht sich auf ein Zementprodukt mit einem Wasser/Zement-Verhältnis (W/Z) von 0.44 ohne Salzbeladung. Der W/Z-Wert der eingelagerten Abfallprodukte liegt in der Regel zwischen 0.45 und 0.63. Einzelheiten zur Zementzusammensetzung werden im Anhang gegeben.

Tabelle 5: Durchschnittliche Zusammensetzung (H_2O -frei normiert) eines Portlandzementklinkers (Verein-deutscher-Zementwerke, 1984) und die für die geochemischen Modellrechnungen abgeleitete Zusammensetzung eines Zementprodukts.

Oxid	Zusammensetzung Zementklinker (H_2O -frei) (Gew.%)	Element	Zusammensetzung Zementprodukt (W/Z=0.44) (mol (kg Produkt) ⁻¹)
CaO	64	Ca	8.2
SiO ₂	20	Si	2.4
Al ₂ O ₃	5	Al	1.4
Fe ₂ O ₃	2.5	Fe	0.5
MnO	0.1	Mn	0.01
MgO	1.5	Mg	0.3
SO ₃	2.5	S	0.2
Rest*	4.2	O	32.8
Summe	100	H	35.0

* Als Rest sind SrO, organischer Kohlenstoff, Chlorid u.a. Spurenkomponenten zusammengefasst.

2.1.4.2 In den Modellrechnungen verwendete Zusammensetzung der anorganischen Kohlenstoffverbindungen

In den für *Verfüllkonzept G* und *Verfüllkonzept MAW* definierten Inventaren (siehe Abschnitt 2.1.3) ist die Stoffmenge an organischem Kohlenstoff, C_{org} , der zu anorganischen Kohlenstoffverbindungen mikrobiell degradiert werden kann, in Einheiten $\text{mol} (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ an anorganischem Kohlenstoff (TIC) angegeben. TIC ist die Summe aus $\text{CO}_2(\text{g})$, carbonatischen Lösungsspezies und carbonatischen Festphasen. Da bei der biotischen Umsetzung (Oxidation) der organischen Abfallkomponenten (siehe Anhang) pro mol C_{org} 1 mol CO_2 sowie 1 mol H_2O und je nach Nährstoff einige andere Spezies gebildet werden, wurden in den Modellrechnungen als TIC anorganische Kohlenstoffverbindungen mit der Stöchiometrie CO_2 berücksichtigt. In den kammer-spezifischen Simulationen wurden die TIC-Stoffmengen mit der Salzlösung und den o.g. festen Kammerinhaltsstoffen umgesetzt und treten in Form von $\text{CO}_2(\text{g})$, carbonatischen Lösungsspezies und carbonatischen Festphasen in Erscheinung.

2.1.4.3 In den Modellrechnungen verwendete Zusammensetzungen von Brucit-Granulat und Sorelbeton

Die untersuchten *Verfüllkonzepte G* und *MAW* sind für das Einbringen von Brucit-Granulat und Sorelbeton konzipiert. Aus der von K-UTEC mitgeteilten H_2O -freien Feststoffanalyse des Brucit-Granulats (K-UTEC, 2004) wurden für die Modellrechnungen die in Tabelle 6 angegebene Elementzusammensetzung abgeleitet. Ausgehend von den in der Rezeptur für „Sorelbeton A1“ (Wagner und Krauke, 2003) genannten Massenanteilen der Einzelkomponenten wurde die chemische Zusammensetzung des Versatzmaterials berechnet (Tabelle 7). Für die Berechnung der Sorelbeton-Zusammensetzung wurde die in Tabelle 1 genannte Zusammensetzung der Q-Lösung verwendet. Einzelheiten zu den Zusammensetzungen von Brucit-Granulat und Sorelbeton werden im Anhang gegeben.

2.1.4.4 In den Modellrechnungen verwendete Zusammensetzungen von Salzen im Versatz und im anstehenden Gestein

Bei den Salzen werden die Zusammensetzungen der reinen Endglieder verwendet, d.h. Anhydrit als $\text{CaSO}_4(\text{s})$, Kieserit als $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$, Carnallit als $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, Polyhalit als $\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ und Halit als $\text{NaCl}(\text{s})$. Aufgrund der großen Mengen an Halit im anstehenden Gestein und im Salzversatz ist davon auszugehen, dass jederzeit genügend Halit zum Aufsättigen der Lösung mit Na^+ und Cl^- zur Verfügung steht. Daher wird in den Rechnungen ein „unendliches“ Inventar an Halit unterstellt.

Tabelle 6: H₂O-freie Zusammensetzung des Brucit-Granulats (K-UTEC, 2004) und die für die geochemischen Modellrechnungen verwendete Zusammensetzung des Brucit-Granulats.

Element / Oxid	Zusammensetzung Brucit-Granulat ohne H ₂ O (Gew.%)	Oxid	Zusammensetzung Brucit-Granulat ohne H ₂ O (Gew.%)	Element	Zusammensetzung Brucit-Granulat (mol (kg Granulat) ⁻¹)
SiO ₂	2.5	SiO ₂	2.5	Mg	15.4
Fe	0.2	Fe ₂ O ₃	0.3	Ca	0.2
Mg	37.4	MgO	60.1	Cl	1.0
Ca	0.6	CaO	0.9	Si	0.4
Cl	3.4	MgCl ₂	4.5	C	0.3
Carbonat	1.5	CO ₂	1.1	O**	33.5
Sulfat	0.2	SO ₃	0.2	H**	33.9
Rest*	< 0.2	H ₂ O**	30.4	(Fe)***	0.03
Summe	< 45.9	Summe	100.0	(S)***	0.02

* Als Rest sind Al, Na, K, P, F u.a. Spurenkomponten zusammengefasst; ** der Anteil an O und H setzt sich aus den Oxiden und einem berechneten H₂O-Gehalt von 30.4 Gew.% zusammen; diese Abschätzung ist in Übereinstimmung mit DTA/TG-Messungen im FZK-INE, wonach das Brucit-Granulat 31.6 Gew.% volatile Bestandteile (das sind neben der Hauptkomponente H₂O die Nebenbestandteile CO₂ und SO₃) enthält; *** die Anteile an Fe und S werden in den Rechnungen nicht berücksichtigt.

Tabelle 7: Zusammensetzung der Rezeptur „Sorelbeton A1“ (Wagner und Krauke, 2004) und die für die geochemischen Modellrechnungen verwendete Zusammensetzung des Sorelbetons.

Element / Oxid	Zusammensetzung Sorelbeton (Gew.%)	Element / Oxid	Zusammensetzung Sorelbeton (Gew.%)	Element	Zusammensetzung Sorelbeton (mol Sorelbeton kg ⁻¹)
MgO	11.3	MgO	12.9	Na	11.0
NaCl	63.7	Na ₂ O	30.9	Mg	3.5
Q-Lösung	25.0	K ₂ O	0.4	Cl	12.4
		Cl	40.1	O	12.3
		SO ₃	0.2	H	19.0
		H ₂ O	15.5	K	0.1
Summe	100.0	Summe	100.0	S	0.03

2.2 Beschreibung der geochemischen Prozesse im Nahbereich der Abfälle

Generell sind die eingelagerten Radionuklide ebenso wie alle anderen chemischen Elemente in die lokalen Stoffkreisläufe eingebunden, die die Zusammensetzungen von Lösungen, Feststoffmatrices und Gasen bestimmen. Ausgehend von einer allgemeinen Betrachtung der Prozesse für ein Endlager im Steinsalz (Kim und Grambow, 1999) werden in diesem Kapitel die für die Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II relevanten geochemischen Prozesse diskutiert. Die vielfältigen miteinander gekoppelten geochemischen Reaktionen,

die für die Radionuklidfreisetzung bzw. -rückhaltung maßgebend sind, sind im Detail sehr komplex. Dennoch lassen sich die ablaufenden Prozesse auf Grundlage chemischer Gesetzmäßigkeiten auf wenige grundlegende Prinzipien zurückführen. Das Zusammenwirken der simultan ablaufenden Prozesse der Auflösung von Abfallprodukten und der Remineralisierung beeinflusst das geochemische Milieu und dadurch die (Im)Mobilisierung von Radionukliden. In der Nettobilanz wandelt sich die ursprüngliche Festphase unter Freisetzung von gelösten Spezies und Aufnahme geeigneter Lösungsinhaltsstoffe in thermodynamisch stabilere Sekundärphasen um. Die Mobilisierung bzw. Immobilisierung der Radionuklide bei der Korrosion bzw. Auslaugung der Abfallprodukte ist in Abbildung 5 schematisch dargestellt. Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 (Seite 19 ff.) erwähnt, beziehen sich die Angaben in dieser Studie auf die Verhältnisse nach Ausführung der geplanten Versatzmaßnahmen einschließlich der Flutung mit $MgCl_2$ -reicher Salzlösung (Schutzfluid).

In den folgenden Abschnitten werden das geochemische Milieu in den Einlagerungskammern (Abschnitt 2.2.1) und die Hauptprozesse, die das geochemische Milieu beeinflussen (Abschnitte 2.2.2 und 2.2.3), beschrieben. Daran schließt sich eine Beschreibung der Prozesse an, die die Freisetzung bzw. Rückhaltung der Radionuklide bestimmen (Abschnitt 2.2.4).

2.2.1 Geochemisches Milieu in einer Einlagerungskammer

Entscheidenden Einfluss auf die kammer-spezifischen Radionuklidlöslichkeiten und die Rückhaltung der Radionuklide durch Sorptionsvorgänge hat das geochemische Milieu im Nahfeld der eingelagerten Abfälle. Das geochemische Milieu wird durch die Zusammensetzungen und Mengenverhältnisse der festen, flüssigen und gasförmigen Kammerinhaltsstoffe definiert. Wichtige Parameter des geochemischen Milieus sind neben dem pH-Wert das Redoxpotential, die Konzentrationen der Hauptlösungskomponenten (Magnesium, Calcium, Natrium, Kalium, Chlorid und Sulfat), die Konzentration an gelöstem anorganischen Kohlenstoff (*dissolved inorganic carbon*, DIC) sowie der Festphasenbestand. Während der Festphasenbestand bei der Sorption der Radionuklide von Bedeutung ist, sind die Löslichkeiten der Radionuklide ausschließlich von der Lösungszusammensetzung (Gehalte der Hauptlösungskomponenten und Nebenbestandteile, wie Carbonatspezies und Komplexbildner) abhängig.

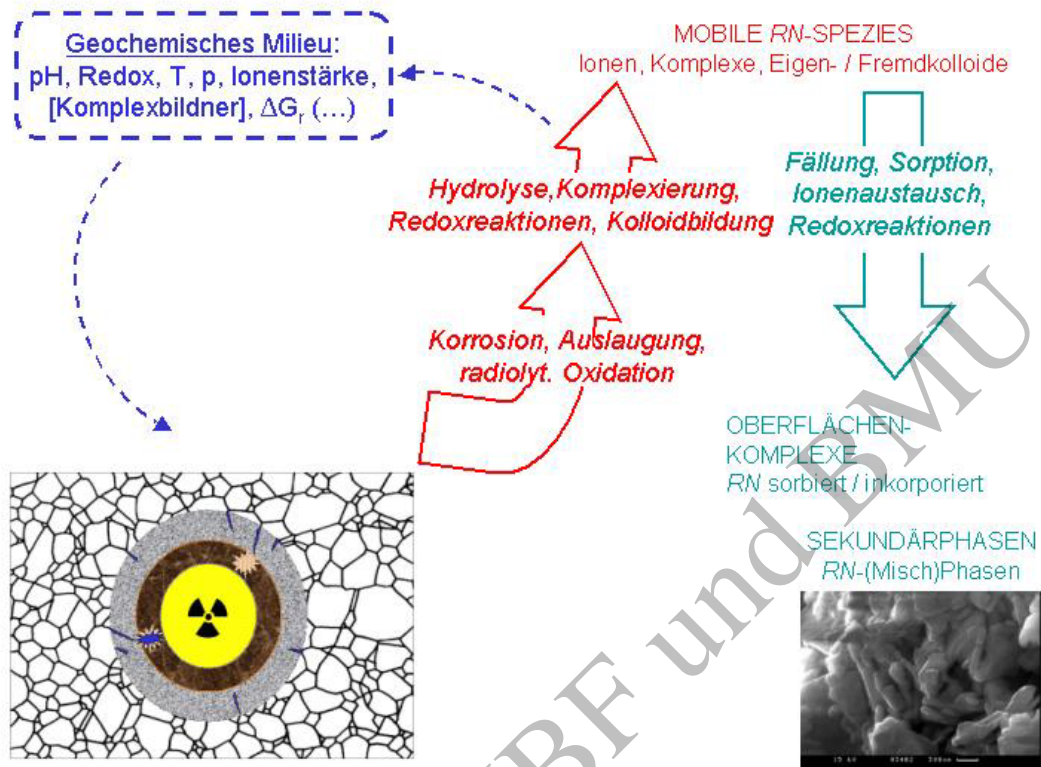


Abbildung 5: Relevante geochemische Prozesse zur Radionuklidfreisetzung bzw. Radionuklidrückhaltung in einer Einlagerungskammer.

Die Abfallprodukte sind in Kontakt mit den eindringenden Salzlösungen thermodynamisch instabil und werden umgesetzt. Infolge der Reaktionen zwischen eindringender Lösung und den eingelagerten Kammerinhaltsstoffen kommt es zu:

- Veränderungen der Zusammensetzungen von Lösung, Feststoffen und Gasphase;
- Veränderungen in den Mengen der einzelnen Phasen (bspw. Zunahme der Gasphase durch Bildung von Korrosionswasserstoff und / oder Abnahme von primären Festphasen durch Auflösung);
- Veränderungen der Dichten von Lösungen und Feststoffen, der Porositäten sowie weiterer physikochemischer Parameter, wodurch indirekt die Konvergenz und der dichte- und gasgetriebene Lösungstransport beeinflusst werden.

Im idealisierten System einer völlig geschlossenen Einlagerungskammer wird der Endzustand der Korrosion der (zementierten) Abfallprodukte durch das Erreichen eines thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Lösung, Feststoffphasen und Gasphase bestimmt. In den realen Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II wird strenggenommen ein thermodynamisches Gleichgewicht nicht erreicht, solange ein Lösungsaustausch stattfindet. Je mehr sich die Zusammensetzung von eindringender Lösung von derjenigen der ausgepressten (Gleichgewichts-)Lösung unterscheidet, desto größer ist die thermodynamische Triebkraft zu weiteren Umsetzungen von Feststoffen und

zur Ausbildung von neuen Zuständen, was die Umsetzung der Abfallprodukte und damit die Radionuklidfreisetzung aus der Abfallmatrix entsprechend beeinflusst.

2.2.2 Reaktionen von Kammerinhaltsstoffen mit Salzlösung und deren Einfluss auf das geochemische Milieu

In einer Einlagerungskammer beginnen unmittelbar vor oder nach Kontakt der eindringenden Salzlösung mit den mehr oder weniger beschädigten Abfallgebunden folgende Prozesse, die das geochemische Milieu verändern und dadurch (in)direkt das Radionuklidverhalten entscheidend beeinflussen:

- Zementkorrosion und Nachlösung von Salz
- Eisenkorrosion
- Mikrobielle Degradation organischer Abfallkomponenten und Reaktionen gelöster Carbonatspezies

Diese Prozesse werden hinsichtlich ihres Einflusses auf das geochemische Milieu im Folgenden erläutert (Abschnitte 2.2.2.1 - 2.2.2.3). In Abschnitt 2.2.2.4 wird dargelegt, wie diese Prozesse bei den Modellrechnungen zur Ermittlung des geochemischen Milieus bzw. bei der Ableitung des Radionuklidquellterms berücksichtigt werden. Neben den Reaktionen der Abfallprodukte mit der Salzlösung wird das geochemische Milieu auch durch die Umsetzung des Mg-Depots beeinflusst. Die Prozesse im Zusammenhang mit dem vorgesehenen Puffer- / Versatzmaterial werden getrennt dargestellt (Abschnitt 2.2.3).

2.2.2.1 Zementkorrosion und Nachlösung von Salz

Die Umsetzung von Zementstein in $MgCl_2$ -reicher Salzlösung wurde im Rahmen des *Experimentellen Programms* und in Langzeitkorrosionsexperimenten im Gebindemaßstab (sog. 1:1-Gebindeexperimente (Kienzler et al., 2004; Kienzler et al., 2002; Kienzler et al., 2000c)) detailliert untersucht. Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Zusammenhang mit den experimentellen Arbeiten diskutiert. Hier soll zunächst ein allgemeiner Überblick zur Zementkorrosion und Nachlösung von Salz gegeben werden.

Das in die Kammern eindringende Schutzfluid ist gesättigt bezüglich der anstehenden und der im Versatz vorkommenden Salze. Zu Veränderungen der Lösungszusammensetzung kommt es, wenn die Salzlösung in die mehr oder weniger beschädigten Abfallgebände eindringt und beginnt, ausgehend von Kontaktstellen und Rissen, die Abfallmatrix zu korrodieren (Abbildung 6). Im Falle von zementierten Abfallprodukten kommt es zu folgenden Entwicklungsschritten:

- Ankopplung der Salzlösung: Zunächst erfolgt eine Ankopplung der Salzlösung an das Abfallprodukt (Benetzung) und an das mehr oder weniger mit Lösung gefüllte Porensystem des Abfallprodukts. Der pH-Wert der Zementporenlösung liegt bei pH

≈13, die Ionenstärke der Porenlösung ist durch die Art der verfestigten Abfälle vorgegeben. Beispielsweise enthält die Porenlösung im Fall von zementierten Abfällen aus dem MAW-Verdampfer der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) sehr hohe NaNO_3 -Gehalte.



Abbildung 6: Oberflächenkorrosion eines zementierten Abfallproduktsimulats in Q-Lösung bei 35° C. Die Oberfläche der Zementprobe von Fass #34 der 1:1-Gebindeexperimente wird durch Zementkorrosionsprodukte bedeckt (Kienzler et al., 2004).

- Austauschprozesse und Sekundärphasenbildung: Innerhalb von Tagen beginnen diffusionskontrollierte Austauschprozesse, wobei die Menge der ausgetauschten Stoffe vom Verhältnis des Lösungsvolumens zur benetzbaren Oberfläche abhängt. Aus der Salzlösung dringen hauptsächlich Cl^- , SO_4^{2-} und Mg^{2+} in die Zementporen ein, während vorwiegend OH^- und Ca^{2+} aus dem Zementprodukt nach außen diffundieren. Innerhalb des Zementsteins löst sich Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$) auf, wodurch die mechanische Festigkeit des Abfallprodukts abnimmt. Als Zementkorrosionsphasen bilden sich vorwiegend Cl^- -haltige Festphasen, wie Friedelsches Salz ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$), hydratisierte (Mg,Ca,Al)-Silicate, Ca-SO_4 -haltige Festphasen sowie die gelartigen Mg-haltigen Festphasen Mg-Oxychlorid ($\text{Mg}_x(\text{OH})_y\text{Cl}\cdot z\text{H}_2\text{O}(\text{s})$) und Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$).
- Zerstörung der Zementmatrix: Nachfolgend nimmt im Verlauf von wenigen Jahren der pH im Porenwasser des Zementprodukts ab, wodurch die hydratisierten Ca-Silicate (CSH-Phasen) instabil werden. Durch die Bildung von Ca-Sulfat im Produkt

kommt es zu einer Volumenzunahme, welche die Zementstruktur weiter beeinträchtigt. In einem Zeitraum von etwa 15 Jahren wird in Abfallfässern der Zementstein von außen nach innen fortschreitend zerstört. Im Unterschied zu diesen zementierten Abfallprodukten ohne Betonummantelung dauert die Korrosion der VBA erheblich länger⁻³⁻.

- Entwicklung der Lösungszusammensetzung: Mit Ausnahme der Einlagerungskammern, in denen von Beginn an ein relativ hohes Verhältnis von Zementmasse zum Volumen $MgCl_2$ -reicher Lösung besteht, entwickelt sich infolge der Umsetzung des Zementsteins eine schwach-alkalische Lösungszusammensetzung. In Einlagerungskammern mit einem relativ hohen Verhältnis von Zementmasse zu Lösungsvolumen entwickelt sich eine alkalische $CaCl_2$ -reiche Lösung. Die Salze in den Kammerwänden und im Versatz sind zu einem gewissen Grad instabil in dieser alterierten Lösung und es kommt zur Nachlösung der Salze. Hierdurch kann sich die Na-Konzentration erhöhen.

2.2.2.2 Eisenkorrosion

Der Einfluss der Eisenkorrosion auf die Lösungszusammensetzung (und damit auf die Speziation und Löslichkeiten redoxsensitiver Radionuklide) beschränkt sich im Wesentlichen auf die Einstellung von reduzierenden Bedingungen. In diesem Abschnitt wird ein Überblick über die kammer-spezifischen Prozesse im Zusammenhang mit der Korrosion von Eisen gegeben. Details zu Redoxreaktionen mit Eisen werden im Anhang dargestellt. Im Fall der Eisenkorrosion kommt es vereinfacht betrachtet zu folgenden Entwicklungsschritten:

- Aerobe Fe-Korrosion: Vor und während des Auffüllens der Einlagerungskammern mit Salzlösung steht die Lösung im Kontakt mit dem in der Grubenluft vorhandenen Sauerstoff. Es ist also davon auszugehen, dass die zutretende Salzlösung O_2 -gesättigt ist und sich zunächst ein oxidierendes Redoxpotential einstellt. Bei Kontakt mit O_2 -gesättigter Lösung kommt es zu aerober Korrosion des Stahls der Abfallbehälter ausgehend von Lackbeschädigungen bzw. Unterwanderung des Lackes (Abbildung 7). Unter solchen oxidierenden Bedingungen würde es etwa 30 Jahre dauern, um den Stahl der Gebinde vollständig durchzukorrodiere (Hauser et al., 1983; 1988). Durch die Korrosion in dieser aerob-feuchten Phase wird Sauerstoff verbraucht, ohne dass Wasserstoff produziert wird. Es kommt lediglich zur Korrosion an der äußeren Oberflächenschicht der metallischen Abfallbehälter.

⁻³⁻ Auf die Mobilisierung von Radionukliden aus korrodierenden Abfallprodukten wird in Abschnitt 2.2.4. eingegangen. Eine Abschätzung der Korrosionsraten von zementierten und betonierten Abfallprodukten wird in Abschnitt 3.4.2.6. gegeben.

- **Anaerobe Fe-Korrosion:** Wenn eine Einlagerungskammer mit Schutzfluid gefüllt ist, wird der gelöste Sauerstoff durch die Korrosionsprozesse innerhalb eines Jahres verbraucht (Bracke und Müller, 2005b) und das geochemische Milieu wird anaerob. Die Korrosion setzt sich unter anaeroben Bedingungen mit einer deutlich geringeren Rate fort. Durch die zunächst aerobe und anschließend anaerobe Korrosion des metallischen Eisens werden Fe(II)- und Fe(III)- bzw. gemischte Fe(II)/Fe(III)-Festphasen gebildet. Im Verlauf der anaeroben Eisenkorrosion ergeben sich aufgrund der geringen Löslichkeit der Fe(III)-Festphasen relativ große Werte für das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis in Lösung, d.h. ein reduzierendes Redoxmilieu, und es wird Wasserstoffgas gebildet. Bei begrenztem Abtransport von Wasserstoffgas kann es zu einem beträchtlichen $\text{H}_2(\text{g})$ -Druckaufbau und - strikt thermodynamisch betrachtet - zu stark reduzierenden Bedingungen kommen. Da jedoch Reaktionen von molekularem Wasserstoff mit Lösungsspezies kinetisch gehemmt sind, wird erwartet, dass über lange Zeiten ein metastabiles Redoxmilieu erhalten bleibt. Das metastabile Redoxmilieu wird in diesem Fall durch die Anwesenheit (bzw. durch die Löslichkeit) fester Eisenkorrosionsprodukte und nicht durch Wasserstoff kontrolliert.



Abbildung 7: Stellenweise korrodierte Oberfläche eines 200 Liter Stahlfasses, das sieben Jahre in Q-Lösung bei Luftkontakt und 40° C ausgelagert wurde.

2.2.2.3 Mikrobielle Degradation organischer Abfallkomponenten und Reaktionen gelöster Carbonatspezies

Durch mikrobielle Zersetzung der organischen Abfallkomponenten ist die Produktion von teilweise erheblichen Mengen an anorganischen Kohlenstoffverbindungen zu erwarten.

Insbesondere die Abfälle der Kategorie A enthalten große Mengen an organischem Kohlenstoff, C_{org} . Dazu gehören hauptsächlich Papier, Zellulose und Kunststoffabfälle (Abbildung 8) sowie in geringerem Maße Bitumenabfallprodukte. Daneben sind in den Abfällen in großem Umfang Nährstoffe für Mikroorganismen enthalten, wie beispielsweise Nitrate in den WAK-Abfällen.

Im Folgenden wird ein Überblick über die kammerspezifischen Prozesse zur mikrobiellen Degradation von eingelagertem C_{org} zu anorganischen Kohlenstoffverbindungen sowie den Reaktionen gelöster Carbonatspezies gegeben. Eine detaillierte Beschreibung dieser Prozesse ist im Anhang aufgeführt.



Abbildung 8: Unverpresster radioaktiver Laborabfall mit organischen Abfallkomponenten („Rohabfall“).

Aerobe C_{org} -Degradation: Es ist davon auszugehen, dass seit Herstellung der Abfallprodukte ein Abbau von organischen Abfallkomponenten stattfindet. Bei Anwesenheit von Luftsauerstoff können durch die sogenannte „aerobe Atmung“ organische Abfallkomponenten über metastabile Zwischenprodukte zu anorganischem Kohlenstoff, u.a. $CO_2(g)$, abgebaut werden.

C_{org} -Degradation unter anaeroben Bedingungen: Es wird angenommen, dass während der Zementkorrosion in der $MgCl_2$ -reichen Salzlösung auch unter anaeroben Bedingungen organische Abfallkomponenten durch halophile Mikroorganismen zu anorganischen Kohlenstoffspezies sowie zu Methan ($CH_4(g)$) abgebaut werden können. Mikrobielle Aktivitäten und damit verbundene biotische Redoxreaktionen in $MgCl_2$ -reichen und/oder $NaCl$ -reichen Salzlösungen wurden sowohl in Laborexperimenten als auch in natürlicher Umgebung beobachtet (Francis et al., 1997; van der Wielen et al., 2005; Wang und Francis,

2005). Halophile Bakterienstämme wurden in verschiedenen permo-triassischen Sedimenten (u.a. in deutschen Zechsteinsalzen) gefunden und konnten im Labor rekultiviert werden (Grant, 2004; Stan-Lottner et al., 2004, sowie darin angegebene Literatur). Unter den mikrobiellen Prozessen der „anaeroben Atmung“ sind aufgrund des Nährstoffangebots und der relativ schnellen Kinetiken vor Allem die als Denitrifikation bzw. als Nitrat-Reduktion bezeichneten Prozesse von Bedeutung.

Maximaler Umsatz von C_{org} zu anorganischen Kohlenstoffverbindungen: Aufgrund des begrenzten Angebots an Nährstoffen, wie Nitrat, Eisen und Sulfat, wird erwartet, dass es in einer Reihe von Einlagerungskammern auch langfristig zu keiner 100%-igen Umsetzung von C_{org} zu anorganischen Kohlenstoffverbindungen kommen wird. Eine kammer-spezifische Bilanzierung der Abbaubarkeit von organischen Abfallkomponenten wurde vom Institut für Sicherheitstechnologie (ISTec, Köln) durchgeführt (Bracke und Müller, 2005a). Unter Annahme anaerober Degradation und einer vollständigen Umsetzung der Nährstoffe (Oxidantien) mit Kohlenstoff kann in 11 der Einlagerungskammern bis zu 68% des organischen Kohlenstoffs, C_{org} , zu anorganischen Kohlenstoffverbindungen umgesetzt werden. Dagegen sind in den Kammern 6/750 und 7/750 ausreichend Nährstoffe vorhanden, um das gesamte C_{org} -Inventar umzusetzen (Abbildung 9).

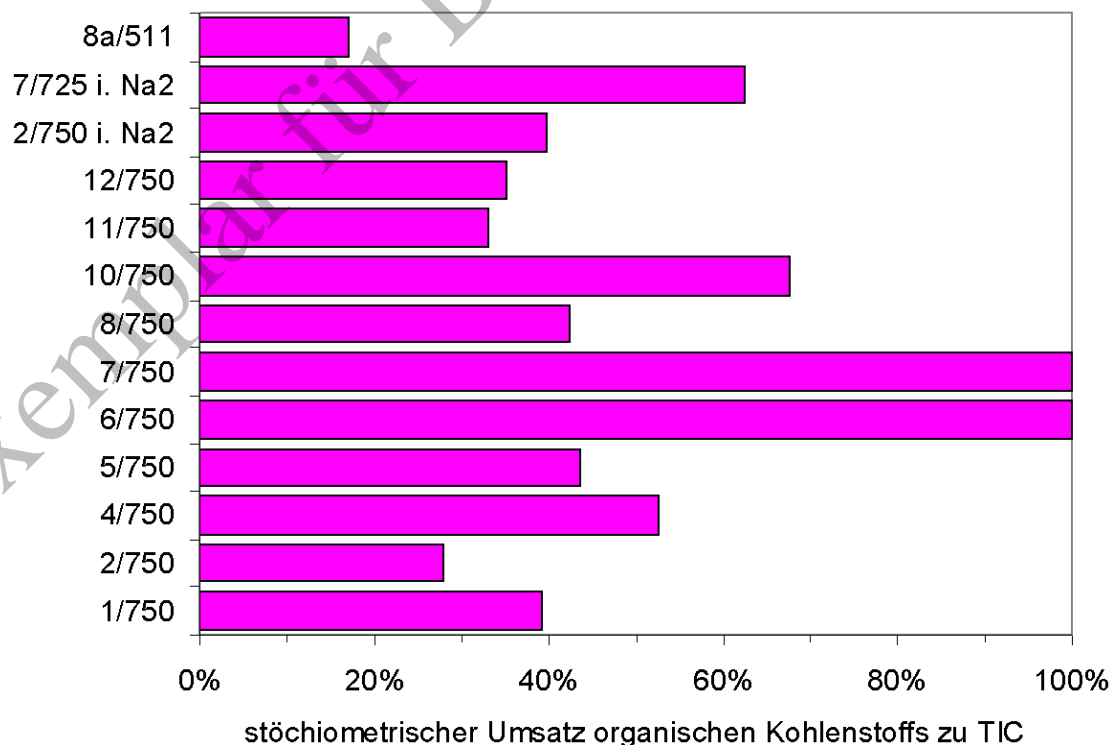


Abbildung 9: Stöchiometrische Bilanzierung der C_{org} -Umsetzung zu anorganischen Kohlenstoffverbindungen (TIC) unter Annahme anaerober Zersetzung und einer vollständigen Umsetzung der Oxidantien mit organischem Kohlenstoff (nach Bracke und Müller, 2005a).

Reaktionen mit gelösten Carbonatspezies: Sowohl die organischen Abfallkomponenten als auch die von den Mikroorganismen benötigten anorganischen Nährstoffe befinden sich in einer Mg^{2+} - bzw. Ca^{2+} -reichen Matrix. Daher wird davon ausgegangen, dass nach Auffüllung der Einlagerungskammern mit $MgCl_2$ -reicher Salzlösung die gebildeten anorganischen Kohlenstoffspezies durch Umsetzung mit Ca^{2+} oder Mg^{2+} als thermodynamisch stabile Carbonatfestphasen, insbesondere Calcit ($CaCO_3(s)$), oder als metastabile Carbonathydroxophasen ausgefällt werden. Sollte die Stoffmenge an gebildetem anorganischen Kohlenstoff die Stoffmengen an Ca^{2+} oder Mg^{2+} überschreiten, so kann es zu einer Versauerung durch gelöste anorganische Kohlenstoffverbindungen kommen. Gelöste anorganische Kohlenstoffverbindungen können unter neutralen und alkalischen Bedingungen zu einer Carbonatkomplexierung von Radionuklidspezies führen. Beide Prozesse können eine Erhöhung der Radionuklidkonzentrationen bewirken⁴. Zur Einstellung eines hinsichtlich der Radionuklidrückhaltung günstigen geochemischen Milieus soll daher die Konzentration an gelösten anorganischen Kohlenstoffverbindungen durch geeignetes Puffer- / Versatzmaterial (sog. Mg-Depot) begrenzt werden.

2.2.2.4 *Behandlung von kammer-spezifischen Prozessen in den Berechnungen des geochemischen Milieus bzw. bei der Ableitung des Radionuklidquellterms*

In den Modellrechnungen zur Umsetzung der Kammerinhaltsstoffe mit kammer-spezifischen Lösungen wurde eine Equilibrierung des Feststofflösungssystems Einlagerungskammer simuliert. Als Standardrechenfall wurde davon ausgegangen, dass das gesamte in Tabelle 2 genannte Stoffinventar sich mit dem im Porenraum befindlichen Schutzfluid umsetzen kann (siehe Abschnitt 2.1.1). Der in diesem Bericht vorgestellte Radionuklidquellterm bezieht sich auf diesen Standardrechenfall. Mittels der thermodynamischen Rechnungen wurden kammer-spezifische Konzentrationen der Hauptlösungskomponenten und einiger Nebenbestandteile der Lösung (bspw. Carbonatspezies) für die gewählten Randbedingungen ermittelt. Die Löslichkeiten der Radionuklide in hochkonzentrierten Salzlösungen können als Funktion des pH-Werts, der Hauptlösungskomponenten und der Konzentrationen von gelösten anorganischen Kohlenstoffverbindungen belastbar berechnet werden. Im Vergleich zu den anderen Parametern ist eine Berechnung des Redoxpotentials und des Festphasenbestands in den hochsalinaren Systemen mit relativ großen Unsicherheiten behaftet. In den Berechnungen des geochemischen Milieus bzw. bei der Ableitung des Radionuklidquellterms wurden die Prozesse, die das geochemische Milieu in den Einlagerungskammern beeinflussen, in folgender Weise behandelt:

⁴ Einer Carbonatkomplexierung entgegengesetzt wäre eine Ausfällung von Radioelementcarbonatfestphasen, wie Am(III)-Hydroxocarbonat.

Behandlung von Zementkorrosion und Salznachlösung: Sowohl die Zementkorrosion als auch die Nachlösung der Salze beeinflussen (insbesondere durch Änderungen des pH-Werts, der Ionenstärke und der Lösungskonzentrationen von Mg, Ca und Na) die Radionuklidkonzentrationen. Beide Prozesse wurden in den geochemischen Modellrechnungen berücksichtigt. In der Simulation wurde durch die Reaktion mit der kammer-spezifischen Salzlösung das Zementprodukt zu Zementkorrosionsphasen (bspw. Cl⁻-haltige Festphasen, hydratisierte (Mg,Ca)-Silicate, Mg-haltige Festphasen) umgesetzt. Da in der thermodynamischen Datenbasis die Löslichkeitsprodukte von stöchiometrisch reinen Festphasen (Endglieder wie Mg₂(OH)₃Cl·4H₂O(s) für Mg-Oxychlorid und Mg₅Al₂Si₃O₁₀(OH)₈(s) für hydratisierte (Mg,Al)-Silicate) verwendet wurden, ergaben die Modellrechnungen die Zusammensetzung einer alterierten Salzlösung, die sich im Gleichgewicht mit diesen stöchiometrisch reinen Festphasen einstellen würde. Der Einfluss der Nachlösung von Halit auf die Wechselwirkung zwischen MgCl₂-reichen Salzlösung und Zementstein wurde bei der Änderung der Na⁺- und (untergeordnet) der Cl⁻-Konzentration wirksam. Wird die Halit-Nachlösung in der Modellrechnung vernachlässigt, so kommt es bei fortschreitender Zementkorrosion rechnerisch zu einer Abnahme der Chlorid- und der Natriumkonzentrationen. Bei Berücksichtigung der Reaktion mit Halit bleibt die Cl⁻-Konzentration in Lösung nahezu konstant, während die Na⁺-Konzentration mit fortschreitender Reaktion zunimmt. Die Na⁺-Konzentration beeinflusst die Löslichkeit von Natriumdiuranat, einer löslichkeitsbestimmenden U(VI)-Festphase. Darüber hinaus beeinflussen Na⁺ und insbesondere Cl⁻ aufgrund ihrer hohen Konzentrationen maßgeblich die Ionenstärke der Lösung und somit die resultierenden Radionuklidlöslichkeiten.



Abbildung 10: Einlagerung von VBA in einer LAW-Kammer.

In den geochemischen Rechnungen für den Standardrechenfall wurde davon ausgegangen, dass das gesamte Inventar an zementierten und betonierten Abfallprodukten langfristig umgesetzt wird. In Hinblick auf die Korrosion von Verlorenen Betonabschirmungen (VBA, Abbildung 10), die deutlich langsamer erfolgen wird als die Korrosion der zementierten Abfallfässer, ist darauf hinzuweisen, dass die Ergebnisse des Standardrechenfalls keine Geltung für die ersten Jahrzehnten haben, in dem die VBA nur graduell umgesetzt sein werden.

Behandlung der Eisenkorrosion: Die Umsetzung des Eiseninventars wird in den geochemischen Modellierungen nicht berücksichtigt. Aufgrund der geringen Löslichkeit der entstehenden Fe-Korrosionsphasen sind die Konzentrationen an gelöstem Fe hinsichtlich ihres Beitrags auf das geochemische Milieu vernachlässigbar. Die Umsetzung des Gesamtinventars an Eisen führt zu keiner Versauerung der Lösungen. Im Allgemeinen gilt, dass die heute weltweit vorliegenden thermodynamischen Datensätze (Pitzer-Koeffizienten) zur Bestimmung von Aktivitäten der verschiedenen Fe(II)- und Fe(III)-Spezies in Salzlösungen unzureichend sind und somit keine belastbaren Berechnungen zum Redoxpotential in den Einlagerungskammern erlauben (siehe Anhang). In den numerischen Studien zu den Radionuklidlöslichkeiten wird der Unsicherheit hinsichtlich des kammer-spezifischen Redoxpotentials dadurch Rechnung getragen, dass Löslichkeiten redoxsensitiver Radionuklide für gewisse Bandbreiten an gelöstem Sauerstoff $O_2(aq)$ und gelöstem Wasserstoff $H_2(aq)$ bzw. für gewisse Bandbreiten des Sauerstoff- und Wasserstoffpartialdrucks berechnet wurden. Für die Bestimmung des kammer-spezifischen Radionuklidquellterms wurden diejenigen Redoxstufen ausgewählt, für die sich rechnerisch die jeweils höhere Löslichkeit ergab.

Behandlung der mikrobiellen Degradation und Reaktionen mit Carbonatlösungsspezies: In den kammer-spezifischen Rechnungen zum geochemischen Milieu für die Einlagerungskammern wurde angenommen, dass die organischen Abfallkomponenten gemäß der in Abschnitt 2.2.2.3 erwähnten Bilanzierung der C_{org} -Degradation zu anorganischen Kohlenstoffverbindungen ($CO_2(g)$, gelöste Carbonatspezies bzw. Carbonatfestphasen) umgesetzt werden. Es wurde im Standardrechenfall nicht berücksichtigt, dass durch eine Umsetzung der Kohlenstoffverbindungen zu Methan oder eine graduelle C_{org} -Degradation die Lösungszusammensetzung alkalischer und somit in den meisten Fällen günstiger hinsichtlich der Radionuklidlöslichkeiten würde. Für die geochemisch geführte Langzeitsicherheitsanalyse ist zu berücksichtigen, dass die Produktion anorganischer Kohlenstoffverbindungen einen signifikanter Anstieg der DIC-Konzentration bzw. eine Versauerung und damit eine erhebliche Erhöhung der

Radionuklidkonzentrationen zur Folge haben kann. Im Unterschied zu relativ niedrigen Radionuklidlöslichkeiten und eine i.d.R. relativ starke Sorption der Radionuklidspezies im neutralen bis (schwach) alkalischen pH-Bereich steigen durch eine Versauerung die Radionuklidlöslichkeiten, während sich die Radionuklidsorption verringert. Wenn feste Carbonatphasen, wie Calcit ($\text{CaCO}_3(\text{s})$), Magnesit ($\text{MgCO}_3(\text{s})$), Mg-Hydroxocarbonate oder Dolomit ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$) untersättigt sind, können im neutralen bis alkalischen pH-Bereich höhere Konzentrationen an Hydrogencarbonat (HCO_3^-) und Carbonat (CO_3^{2-}) auftreten. Dies ist insbesondere dann relevant, wenn NaCl-reiche Salzlösungen in die Einlagerungskammern eindringen. Vor der Konzeption einer Flutung der Einlagerungskammern mit MgCl_2 -reicher Lösung (Teichmann et al., 2004) wurde der Zutritt von NaCl-reicher Lösung als „Alternativszenario“ ausführlich diskutiert (Schüßler und Kienzler, 2000; Schüßler et al., 2000). Bei DIC-Konzentrationen oberhalb $10^{-3} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ führen Komplexbildungsreaktionen zu einer erheblichen Erhöhung der Löslichkeit von vier- und sechswertigen Actiniden (Fanghänel et al., 1998; Klenze et al., 2004; Neck, 2003; Östhols et al., 1994). Der Einfluss der Carbonatlösungsspezies auf das Radionuklidverhalten wurde bei der Ermittlung des Radionuklidquellterms berücksichtigt. In Anbetracht der relativ langen Equilibrierungszeiten für die Bildung der in diesen Lösungen thermodynamisch stabilen Carbonatfestphasen Magnesit und Dolomit wurde in den Rechnungen für den hier vorgestellten Standardrechenfall die Bildung von metastabilen Mg-Hydroxocarbonaten (wie bspw. Hydromagnesit, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) berücksichtigt. In den Rechnungen zum geochemischen Milieu wurde die mikrobiell katalysierte Umsetzung von Sulfat zu Sulfid und nachfolgende Ausfällung von schwerlöslichen Sulfiden (Fe-Sulfide, Actinid-Sulfide) nicht berücksichtigt. Der Einfluss der Umsetzung von Sulfat zu Sulfid auf das geochemische Milieu in den Einlagerungskammern wurde auf Grund der Ergebnisse von Testrechnungen als geringfügig eingeschätzt.

2.2.3 Beeinflussung des geochemischen Milieus im Nahbereich der Abfälle durch ein geeignetes Puffer- / Versatzmaterial (Mg-Depot)

2.2.3.1 Bedeutung der Bildung von anorganischen Lösungsverbindungen im Nahfeld der Abfälle

Eine kammer-spezifischer Vergleich der Stoffmenge an eingelagerten organischen Kohlenstoffverbindungen (Stoffmenge an organischem Kohlenstoff, C_{org}) mit dem Ca-Inventar der eingelagerten Zementprodukte (Abbildung 11) und dem Mg-Inventar des zutretenden Schutzfluids zeigt, dass es in einigen Einlagerungskammern bei einer vollständigen Umsetzung der organischen Abfallkomponenten zu $\text{CO}_2(\text{g})$, carbonatischen Lösungsspezies und festen Carbonatphasen zu einer erheblichen Versauerung bzw. zu einem erheblichen Anstieg der Konzentration an gelösten anorganischen

Kohlenstoffverbindungen kommen kann. Eine vollständige (100 %-ige) Umsetzung der organischen Abfallkomponenten zu anorganischen Kohlenstoffspezies ist jedoch eine extreme Annahme, die als nicht realistisch eingeschätzt wird. Es wird erwartet, dass in den meisten Einlagerungskammern nur ein Teil der organischen Abfallkomponenten zu TIC umgesetzt werden kann (Abbildung 9; Abschnitt 2.2.2.3). Allerdings folgt aus dieser TIC-Bilanzierung, dass in der Mehrzahl der Einlagerungskammern das Ca- und Mg-Inventar des eingelagerten Zementsteins bzw. der zutretenden Salzlösung nicht ausreichen würde, um die bilanzierte Stoffmenge an anorganischen Kohlenstoffverbindungen durch die Bildung von Ca- bzw. Mg-Carbonatfestphasen zu binden (Abbildung 11).

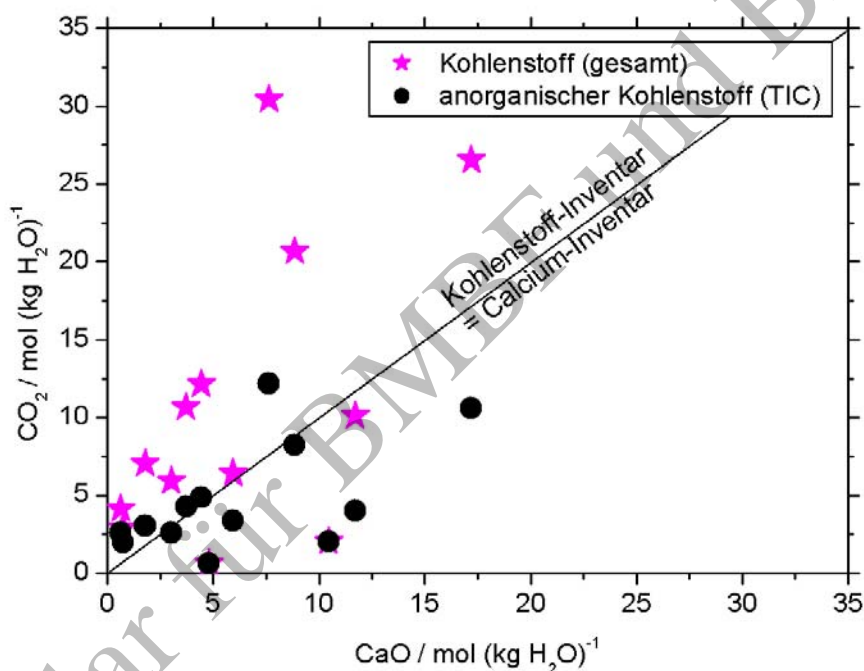


Abbildung 11: Vergleich der kammer-spezifischen Inventare organischer Abfallkomponenten (Kohlenstoff, gesamt) und gebildeter anorganischer Kohlenstoffverbindungen (TIC) mit den Inventaren an Calcium (basierend auf den kammer-spezifischen Mengen an Zementstein).

Die Kohlenstoff-Inventare sind in molale CO_2 -Inventarkonzentrationen umgerechnet und werden als Funktion der molalen CaO -Inventarkonzentrationen dargestellt. Inventardaten aus (Förster und Marggraf, 2005) sowie (Förster et al., 2005).

2.2.3.2 Entwicklung eines Mg-Depots zur Begrenzung der Konzentration an gelösten anorganischen Kohlenstoffverbindungen

Aufgrund der ungünstigen Auswirkungen einer ungehinderten, vollständigen Umsetzung organischer Abfallkomponenten zu anorganischen Kohlenstoffverbindungen (Versauerung bzw. Carbonatkomplexierung insbesondere von vier- und sechswertigen Actiniden; siehe Abschnitt 2.2.2.4) wurde von Schüßler und Kienzler (2000) vorgeschlagen, die Konzentration der sich bildenden carbonatischen Lösungsspezies durch ein geeignetes Versatz- / Puffermaterial, sog. Mg-Depot, zu begrenzen und das geochemische Milieu im neutralen bis

schwach alkalischen pH-Bereich zu puffern. Als Mg-Depot wurden von Fa. K-UTEC die Mg(OH)₂-haltigen Produkte „Rezeptur INE22“ und nachfolgend das Brucit-Granulat entwickelt, die in Kontakt mit gelösten anorganischen Kohlenstoffverbindungen diese als Mg-haltige Carbonate oder gemeinsam mit gelöstem Calcium in Form von (Ca, Mg)-haltigen Carbonaten ausfällen sollen.

In der *Waste Isolation Pilot Plant* (WIPP, New Mexico) des U.S. Department of Energy wird ein Puffer- / Versatzmaterial eingesetzt, das eine ähnliche Funktionalität wie das Mg-Depot aufweisen soll. Im Unterschied zum *Mg-Depot* besteht das in der WIPP eingelagerte Puffer- / Versatzmaterial aus Periklas (MgO(s)). Im Rahmen der Sicherheitsanalyse des U.S. Department of Energy für die WIPP wurde anhand der Ergebnisse thermodynamischer Modellrechnungen angenommen, dass aus Periklas in Kontakt mit einer Salzlösung und den darin gelösten anorganischen Kohlenstoffverbindungen zunächst Brucit und in einer Folgereaktion feste Mg-Carbonatphasen gebildet werden, wodurch der CO₂(g)-Partialdruck auf etwa 10⁻⁵ bis 10⁻⁶ bar begrenzt würde. Da dieses Material die relevante geo-technische Barriere in der WIPP darstellt, hat es für die WIPP-Sicherheitsanalyse eine hervorgehobene Bedeutung. Die Funktionalität des Versatzes mit Periklas wurde jedoch mehrfach angezweifelt, da die Reaktion von MgO(s) über das Zwischenprodukt Brucit zu Mg-Carbonat mit einer sehr langsamen Kinetik abläuft (Garrick et al., 2001; Silva, 2001).

Die Erfahrungen mit dem WIPP-Versatzmaterial machten eine experimentelle Überprüfung der Wirksamkeit des für die Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II vorgesehenen Mg-Depots notwendig. Im Rahmen der Laborstudien *Wirksamkeit des Mg-Depots zur Kontrolle des Carbonatgehaltes in Salzlösungen und der resultierenden Fällungsprozesse* (Metz et al., 2002) und *Nachweis der geochemischen Wirksamkeit von Versatzstoffen aus Mg-Hydroxid / Mg-Oxychlorid in Q-Lösung* (Metz et al., 2004a) wurden u.a. das potentielle Versatz- / Puffermaterial „Rezeptur INE22“ und das Brucit-Granulat untersucht. Im Unterschied zu dem in der WIPP eingesetzten Puffer- / Versatzmaterial bestehen Brucit-Granulat und „Rezeptur INE22“ zu einem großen Anteil aus Brucit (Abbildung 12). Die Wirksamkeit dieser Materialien wurde nachgewiesen. Einzelheiten hierzu werden in Abschnitten 3.4.2 und 3.4.3 erläutert.

2.2.3.3 *Behandlung von Reaktionen des Mg-Depots mit kammerspezifischen Lösungen in den Berechnungen des geochemischen Milieus bzw. bei der Ableitung des Radionuklidquellterms*

Die Verfahrensweise zur Behandlung der Reaktion des Brucit-Granulats (Mg-Depots) mit kammerspezifischen Lösungen in den Modellrechnungen ist gleich der modelltechnischen Behandlung von Reaktionen mit Zementstein. In der Simulation wird die vorgesehene Menge an Mg-Depot mit der kammerspezifischen Lösung equilibriert, d.h. es wird simuliert dass das

Mg-Depot und die Salzlösung miteinander reagieren und zu (meta-)stabile Festphasen und einer alterierte Lösung umgesetzt werden. Für die einzelnen Einlagerungskammern ergibt die Modellrechnung je nach Menge an einzubringendem Brucit-Granulat, der Stoffmenge an anorganischen Kohlenstoffverbindungen und der kammerspezifischen (initialen) Lösungszusammensetzung eine teilweise oder vollständige Umsetzung des Mg-Depots zu Hydromagnesit, einem Mg-Hydroxocarbonat. Von den verschiedenen in der Natur vorkommenden metastabilen Mg-Hydroxocarbonaten wurde für die Modellrechnungen Hydromagnesit gewählt, da die Löslichkeit dieser Mg-Carbonatfestphase am besten mit Messungen in Asse-spezifischen Experimenten übereinstimmt. Stellvertretend für die Reaktion von Brucit-Granulat mit anorganischen Kohlenstoffverbindungen wird in Gleichung (1) die Umsetzung von Brucit und Kohlensäure zu Hydromagnesit angegeben:

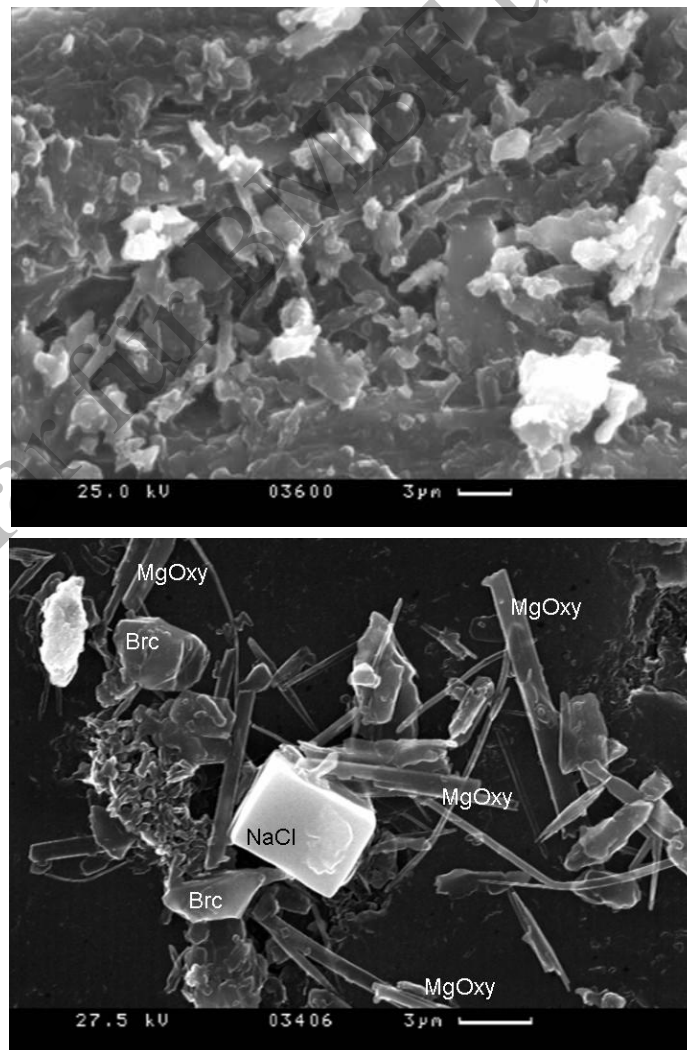
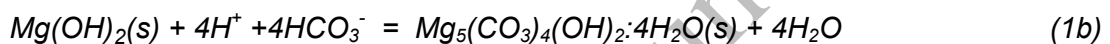
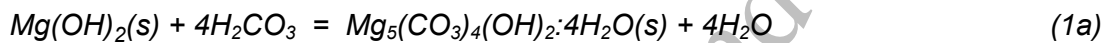


Abbildung 12: REM-Aufnahmen der Mg-Depots Brucit-Granulat und „Rezeptur INE22“.

Das Brucit-Granulat (obere Abbildung) enthält als dominierende Mineralphase Brucit; das Mg-Depot „Rezeptur INE22“ (untere Abbildung) besteht aus den Hauptbestandteilen Brucit (Brc), Halit (NaCl) und Mg-Oxychlorid (MgOxy).

Bei einem Überschuss der Stoffmenge an Brucit, der Hauptkomponente des Mg-Depots, gegenüber der Stoffmenge an anorganischen Kohlenstoffverbindungen, werden in der Simulation die DIC-Konzentration auf $< 10^{-4}$ mol (kg H₂O)⁻¹ begrenzt und es werden Protonen verbraucht.

Neben der Reaktion mit Carbonatlösungsspezies ist die Reaktion von Brucit mit Schutzfluid von Bedeutung. Durch die Umsetzung von Brucit mit der MgCl₂-reichen Lösung kommt es bei Lösungsüberschuss (V/m > 1 mL g⁻¹) zur Umwandlung von Brucit und Mg-Oxychlorid und damit verbunden zu einem Verbrauch an Protonen:



In der Natur kommen mehrere metastabile und stabile Varianten des Mg-Oxychlorids (Sorelphasen, Mg_{2x}(OH)_(2x-1)Cl·zH₂O(s)) vor, die sich in den Anteilen an Mg:Cl:OH:H₂O unterscheiden. Verlässliche thermodynamische Löslichkeitsprodukte sind bisher ausschließlich für das Endglied Mg₂(OH)₃Cl·4H₂O(s) bekannt (Altmaier et al., 2003).

Sowohl durch die Umsetzung von Brucit mit anorganischen Kohlenstoffverbindungen (Gleichung 1) als auch bei der Umsetzung mit einer (carbonatfreien) MgCl₂-reichen Lösung (Gleichung 2) kann sich eine neutral bis schwach alkalische Lösungszusammensetzung einstellen. Der genaue pH-Wert der Lösung wird bestimmt durch die Verhältnisse der relevanten Stoffmengen (also Mengen an Mg-Depot, TIC und anderen Reaktionspartnern) und durch das Lösungs-Feststoffverhältnis. So ist in carbonatfreier MgCl₂-reicher Lösung unterhalb V/m < 1 mL g⁻¹ Brucit neben Mg-Oxychlorid stabil und die Lösung wird im Vergleich zur vollständigen Brucit/Mg-Oxychlorid-Umsetzung schwach alkalisch, d.h. sie wird bei einem leicht erhöhten pH gepuffert.

2.2.4 Radionuklidmobilisierung bzw. -immobilisierung in den Einlagerungskammern

2.2.4.1 Mobilisierung der Radionuklide

Vor dem Kontakt der Salzlösung mit zementierten und betonierten Abfallprodukten stehen die Radionuklidspezies in der Zementporenlösung im thermodynamischen Gleichgewicht mit den Radionukliden in den Zementphasen. Dieses Gleichgewicht wird durch die beginnenden Korrosions- und Diffusionsprozesse gestört. Es kommt fortschreitend zu Veränderungen der Abfallmatrix und der Porenlösung. Die primär aus der Oberfläche der Abfallmatrix mobilisierten Radionuklide unterliegen in Abhängigkeit vom geochemischen Milieu verschiedenen chemischen Reaktionen, wie Redox-, Hydrolyse- und Komplexbildungsreaktionen sowie der Bildung von Eigenkolloiden oder der Bindung an Fremdkolloide (Abbildung 5). Gewisse Elemente, wie beispielsweise Cs, sind in den Porenlösungen des Zementprodukts leicht löslich und werden infolge der Zementkorrosion diffusionskontrolliert freigesetzt. Beim Auftreten von Rissen und der damit einhergehenden

Oberflächenvergrößerung steigert die Mobilisierungsrate dieser Elemente. Aus den Messungen von Np- und U-Lösungskonzentrationen in den 1:1-Gebindeexperimenten (Kienzler et al., 2004; Kienzler et al., 2002) wird abgeleitet, dass die Mobilisierung von Actiniden nach Kontakt der Zementprodukte mit $MgCl_2$ -reicher Lösung bis zur Einstellung von Löslichkeits- oder Sorptionsgleichgewichten mit einer ähnlich schnellen Kinetik wie bei Cs erfolgt.

Die Radionuklidmobilisierung wird auch durch die Abfallmatrix bestimmt. Da davon ausgegangen werden kann, dass die eingelagerten Abfallbehälter zumindest teilweise undicht sind, ist anzunehmen, dass das Radionuklidinventar unfixierter Papier- / Zelluloseabfälle schnell mobilisiert wird. In diesen Abfällen wird der pH-Wert zunächst nicht wesentlich geändert. Die mikrobielle Degradation von Zellulose kann erst dann eine schnelle Reaktionskinetik erreichen, wenn aus den fixierten Verdampferkonzentraten (Kategorie C-Abfälle) Nitrat mobilisiert wird und in Kontakt mit den organischen Abfallkomponenten gelangt. Aufgrund der größeren Stabilität des Bitumens im Vergleich zu derjenigen von Zementstein bei einem Kontakt mit $MgCl_2$ -reichen Salzlösungen (Flambard et al., 1986), kann davon ausgegangen werden, dass Radionuklide aus bituminierten Abfällen anfänglich langsamer freigesetzt werden als aus zementierten Abfällen. Die Radionuklidmobilisierung aus bituminierten Abfällen ist zum einen von der chemischen Zusammensetzung der in Bitumen eingebundenen Abfallkonzentrate und zum anderen von der Zusammensetzung der Salzlösung in Kontakt mit den bituminierten Abfällen abhängig (Kluger et al., 1980). In Auslaugexperimenten mit zementierten und bituminierten Abfallsimulaten in Q-Lösung wurden für Bitumen ein bis zwei Größenordnungen höhere Konzentrationen an freigesetztem Am im Vergleich zum Zementprodukt gemessen. Die relativ geringe Am-Konzentration in den Experimenten mit Zementstein wurde durch die Bildung eines schwach bis stark alkalischen Milieu erklärt (Flambard et al., 1986). Schrott und Baustahl der Behälter korrodieren bis zum Verbrauch des verfügbaren Sauerstoffes aerob, danach mit geringerer Rate anaerob. Die Radionuklidmobilisierung aus aktiviertem Schrott erfolgt entsprechend der Eisenkorrosionsrate.

2.2.4.2 Einfluss von Komplexbildnern

Komplexbildner reagieren in Abhängigkeit der kammer-spezifischen Konzentrationsverhältnisse und der Bildungskonstanten von Komplexen mit Makrokomponenten (wie Magnesium, Calcium oder Natrium) oder mit Spurenelementen (wie den Radionukliden). Langfristig wird sich ein Gleichgewicht zwischen komplexierten Lösungsspezies, sorbierten Spezies und Ausfällungsprodukten einstellen. Durch relativ hohe Konzentrationen an Komplexbildnern kann die Radionuklidlöslichkeit erhöht und die Radionuklidrückhaltung durch Sorption verringert werden. Im Unterschied zu Zementstein, anorganischen

Kohlenstoffverbindungen, Nitrat und Eisen ist das Inventar an eingelagerten Komplexbildnern zu gering, um das geochemische Milieu in den Einlagerungskammern signifikant zu beeinflussen (Abbildung 4). Jedoch kann der Einfluss der Komplexbildner auf die Radioelementkonzentrationen nicht a priori vernachlässigt werden.

In Verbindung mit den Verdampferkonzentraten wurden in der Schachanlage Asse II die Komplexbildner Ethylendiamintetraacetat (EDTA), Citrat, Oxalat und Tartrat eingelagert, wobei in allen Einlagerungskammern Oxalat die höchsten Konzentrationen in dieser Stoffgruppe erreicht (Förster und Marggraf, 2005; Förster et al., 2005). Diese Konzentrate fielen bei der Verdampfung von Prozess- und Dekontaminationsabfall im Forschungszentrum Karlsruhe an. Die Verdampferkonzentrate wurden hauptsächlich in zementierten (z.T. in bituminierten) Abfallmatrices in der Schachanlage Asse II eingelagert. Die kammer-spezifischen EDTA-Inventarkonzentrationen sind vergleichsweise gering (10^{-7} bis $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$), während Oxalate, Citrate und Tartrate mit bis zu $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$ die Gesamtinventar an Komplexbildnern dominieren. EDTA ist eines der stärksten Chelate, so dass im Allgemeinen davon ausgegangen wird, dass bei vergleichbaren Konzentrationen die Wirkung der anderen Komplexbildner entsprechend schwächer ausfällt. Ein Vergleich der Komplexbildungskonstanten von EDTA-, Citrat-, Oxalat- und Tartrat-Actinid-Komplexen, die für Standardbedingungen (unendliche Verdünnung) gelten, deutet an, dass EDTA-Actinid-Komplexe um eine bis mehrere Größenordnungen stärker sind, als die Actinidkomplexe von Citrat, Oxalat und Tartrat. Es kann nach gegenwärtigem Stand der Wissenschaft auch davon ausgegangen werden, dass insbesondere Oxalate und Citrate unter den (für die *Verfüllkonzepte G und MAW*) in den Einlagerungskammern vorherrschenden geochemischen Bedingungen weitgehend in Form von Calcium- oder/und Magnesiumsalzen ausgefällt werden. Die Konzentration der freien Liganden wird dadurch signifikant verringert gegenüber einer Inventar-bestimmten Konzentration.

Die Auswertung einer Reihe von experimentellen und numerischen Studien zum Einfluss von EDTA, Citrat, Oxalat und Tartrat auf die Löslichkeit und das Sorptionsverhalten von Actiniden deutet darauf hin (Lützenkirchen et al., 2006), dass durch die kammer-spezifischen Inventare der Komplexbildner keine Erhöhung der kammer-spezifischen Konzentrationen von Am, Pu, U oder Th um mehr als eine Größenordnung zu erwarten ist (siehe Anhang).

2.2.4.3 Rückhaltung der Radionuklide

Die als Ionen, Komplexe oder kolloidal mobilisierten Radionuklidspezies können auf Feststoffoberflächen der (geo-)technischen Barriere durch Sorptionsprozesse - wie Physisorption, Chemisorption, Ionenaustausch - zurückgehalten werden oder im Falle von Übersättigungen in sich bildende neue Festphasen, d.h. sekundäre Radionuklidphasen, eingebaut werden (Abbildung 5) Unter der Festphasenlöslichkeit eines Radionuklids wird die im thermodynamischen Gleichgewicht mit einer festen Radionuklidphase vorhandene

Elementkonzentration in Lösung verstanden. Durch komplexierende Liganden (siehe vorheriger Abschnitt 2.2.4.2) kann die reine Festphasenlöslichkeit erhöht werden. Es wird davon ausgegangen, dass die Radionuklide in den Einlagerungskammern Mischphasen bzw. feste Lösungen bilden können, deren Eigenschaften (thermodynamische Daten, Zusammensetzungen etc.) nicht hinreichend bekannt sind. Bei der Herstellung der zementierten und betonierten Abfallprodukte sind die Actiniden unter den hohen pH-Werten der Zementporenlösung als Festphasen, beispielsweise Hydroxide, ausgefallen bzw. an Portlandit ($\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$), CSH-Phasen oder anderen Zementphasen sorbiert. Infolge der Reaktion der zementierten und betonierten Abfälle mit der MgCl_2 -haltigen Salzlösung können entsprechend dem lokalen Gradienten des (elektro)chemischen Potentials Radionuklide freigesetzt werden (Abschnitt 2.2.4.1). Die Mobilisierung wird aber begrenzt, da sich die in dem korrodierten Abfallprodukt diffundierenden Radionuklidspezies in Kontakt mit dem Matrixmaterial bzw. den Korrosionsprodukten befinden und es zu Ausfällungen oder Sorptionsphänomenen kommt. Die 1:1-Gebindeexperimente zeigen, dass die Freisetzung von U und Np aus zementierten Abfallproduktsimulaten innerhalb von drei Jahren durch Ausfällungs- bzw. Sorptionsprozesse begrenzt wird (Kienzler et al., 2005b; Metz et al., 2005a). Neben der Immobilisierung innerhalb der (korrodierten) Abfallmatrix ergeben sich Rückhalteprozesse in Kontakt mit den Korrosionsprodukten des Behältermaterials. Neben der eigentlichen Sorption an den Korrosionsprodukten können redoxsensitive Elemente wie Np, Pu und U in Kontakt mit Fe-haltigen Festphasen reduziert werden. Im reduzierten Zustand (Np(IV), Pu(IV) und U(IV)) weisen diese Elemente relativ geringe Löslichkeitsgrenzen auf.

2.2.4.4 Behandlung von Reaktionen der Radionuklide bei der Ableitung des Radionuklidquellterms

Behandlung von Mobilisierung und Löslichkeiten: Der geochemisch basierte Radionuklidquellterm umfasst Löslichkeitsgrenzen und durch Sorption bedingte Radionuklidkonzentrationen. Die Kinetik der Radionuklidfreisetzung wird bei der Bestimmung dieser Werte nicht berücksichtigt. Für die *Verfüllkonzepte G* und *MAW* sind Löslichkeiten von Radionuklidfestphasen mittels thermodynamischer Rechnungen ermittelt worden. Die Vorhersage der Löslichkeiten, die auf der Bildung reiner Phasen beruht, führt im Rahmen einer thermodynamischen Gleichgewichtsmodellierung immer zu höheren Konzentrationen in Lösung als bei Berücksichtigung von Mischphasen bzw. festen Lösungen. Eine Erhöhung der Radionuklidlöslichkeit durch die Bildung von Eigenkolloiden wurde in den geochemischen Modellrechnungen berücksichtigt. Eine Beschreibung der Modellannahmen und der Durchführung der thermodynamischen Rechnungen folgt in Abschnitt 2.3.

Behandlung des Einflusses von Komplexbildnern: Thermodynamische Daten zur Komplexierung von Radionukliden durch EDTA, Oxalate, Citrate und Tartrate beschränken sich weitgehend auf Lösungen niedriger Ionenstärke, d.h. auf „verdünnte“ Lösungen. Es existieren allenfalls entsprechende Daten für konzentrierte NaCl-Lösungen für EDTA. Daher ist es nicht möglich, durch thermodynamische Rechnungen für kammer-spezifische Salzlösungen (MgCl_2 - und CaCl_2 -reiche Systeme) den Einfluss der Komplexbildner belastbar zu berechnen. Aufgrund der Bildung von Calcium- oder/und Magnesiumsalzen der Liganden und der damit verbundenen geringeren Konzentration an freien Liganden wird angenommen, dass für die Berechnung der Radionuklidlöslichkeiten sowie die Abschätzung der Sorption von Am und Pu etwaige Reaktionen mit EDTA, Oxalat, Citrat und Tartrat zu vernachlässigen sind. Eine Diskussion experimenteller Untersuchungen zum Einfluss der Komplexbildner in Asse-spezifischen Systemen folgt in Abschnitt 3.4.

Behandlung von Sorptionsphänomenen: Im Unterschied zur Berechnung der kammer-spezifischen Radionuklidlöslichkeiten ist eine Berechnung der Sorptionsphänomene nicht möglich, da derzeit ein thermodynamisches Sorptionsmodell im Zusammenhang mit hochkonzentrierten Elektrolytlösungen wie den kammer-spezifischen Salzlösungen und den darin auftretenden Festphasen nicht existiert. Experimentelle Laboruntersuchungen zu Sorptionsphänomenen zeigen jedoch, dass Actiniden in Asse-spezifischen Systemen immobilisiert werden können. Da einerseits die Berechnung von aus Sorptionsphänomenen resultierenden Radionuklidkonzentrationen nicht möglich ist und andererseits alle im Nahfeld der Abfälle relevanten Bedingungen experimentell nur mit erheblichem Aufwand untersucht werden können, wurde für Am und Pu eine Expertenschätzung durchgeführt (Lützenkirchen et al., 2006b). Relevant für die Anwendbarkeit der Ergebnisse von Sorptionsexperimenten mit Zementstein und MgCl_2 -reichen Salzlösungen auf die Einlagerungskammern sind vergleichbare geochemische Randbedingungen hinsichtlich

- des geochemischen Milieus (insbesondere Redoxmilieu, Zusammensetzung der Lösung und der Festphasen),
- des Verhältnisses von Lösungsvolumen, V , zur Feststoffmasse, m (V/m -Verhältnis von Salzlösung zu Zementstein) und
- des Radionuklidinventars bezogen auf die Feststoffmasse (Verhältnis der Am- bzw. Pu-Menge zur Masse an Zementstein).

Die Ergebnisse der Laborexperimente wurden nicht in Form von Verteilungskoeffizienten interpretiert, da aus den Messungen nicht hervorgeht, welcher Sorptions- oder Ausfällungsprozess für die beobachtete Rückhaltung verantwortlich ist. Stattdessen wurden konditionellen Radionuklidkonzentrationen abgeleitet, die bei Berücksichtigung von Sorptionsphänomenen zu erwarten sind. Die Vorgehensweise und die experimentelle

Grundlagen für die Abschätzung der Sorption von Am und Pu sind in den Abschnitten 3.4 und 5.2 beschrieben.

2.3 Methodik der geochemischen Modellrechnungen

2.3.1 Modellansatz zur Berechnung des geochemischen Milieus und der Radionuklidlöslichkeiten

Als grundlegende Annahme für die Anwendung thermodynamischer Gleichgewichtsrechnungen auf eine Einlagerungskammer wird davon ausgegangen, dass diese als ein quasi-geschlossenes System (*quasi closed system*, QCS, Abbildung 13) betrachtet werden kann. Der QCS-Modellansatz kann bei einer effektiven Wirksamkeit von Barrieren im Nahfeld radioaktiver Abfälle angewandt werden (Kienzler und Metz, 2001; Metz et al., 2003a). Ein quasi-geschlossenes System ist durch einen geringen und langsamen Stoffaustausch mit der Umgebung charakterisiert (kleine Pfeile in Abbildung 13). Unter dieser Voraussetzung wird sich über lange Zeiten näherungsweise ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Festphasen, Lösung und Gasphasen einstellen (mit „eq.“ gekennzeichnete Pfeile in Abbildung 13). Damit lassen sich das in einer Einlagerungskammer zu erwartende geochemische Milieu und die daraus resultierenden Radionuklidlöslichkeiten mit Hilfe der Gleichgewichtsmodellierung in hinreichender Näherung ermitteln. Voraussetzung für die Gültigkeit der Rechenergebnisse ist, dass die wesentlichen Prozesse in den Modellrechnungen abgebildet werden. Sind die Unterschiede zwischen dem Modellsystem und dem betrachteten realen System hinreichend klein, können die Ergebnisse der thermodynamischen Rechnungen (Zusammensetzungen von Festphasen, Lösungen und Gasen) die Verhältnisse im realen System hinreichend genau beschreiben.

Im Einzelnen müssen folgende Bedingungen im realen System erfüllt sein, damit die Rechenergebnisse angewendet werden können:

- Die Aufenthaltszeit der Lösungen und damit der gelösten Reaktanden im System ist größer als die Equilibrierungszeit;
- Abflüsse innerhalb der Equilibrierungszeit sind hinreichend gering;
- der Zutritt von Lösungen oder Gasen ist vernachlässigbar, unabhängig vom Zeitpunkt.

Eine Überprüfung der Anwendbarkeit des Modellansatzes „quasi-geschlossenes System“ wurde für die Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II durchgeführt (Lützenkirchen et al., 2006a). Modellrechnungen für die LAW-Kammern ergaben, dass über lange Zeiträume (bis 3'000 Jahre im Fall der Kammer 10/750, bis 10'000 Jahre im Fall der 11 anderen Kammern) keine signifikanten Einflüsse durch die zu unterstellenden Austauschströme auf die Radionuklidlöslichkeiten zu erwarten sind (Korthaus et al., 2006b). Eine Abschätzung der

erwarteten Aufenthaltszeiten der Fluide (> 500 Jahre) in den Einlagerungskammern sowie der Equilibrierungszeiten ergab, dass die Aufenthaltszeiten im Vergleich zu den Equilibrierungszeiten hinreichend lang sein werden (Lützenkirchen et al., 2006a).

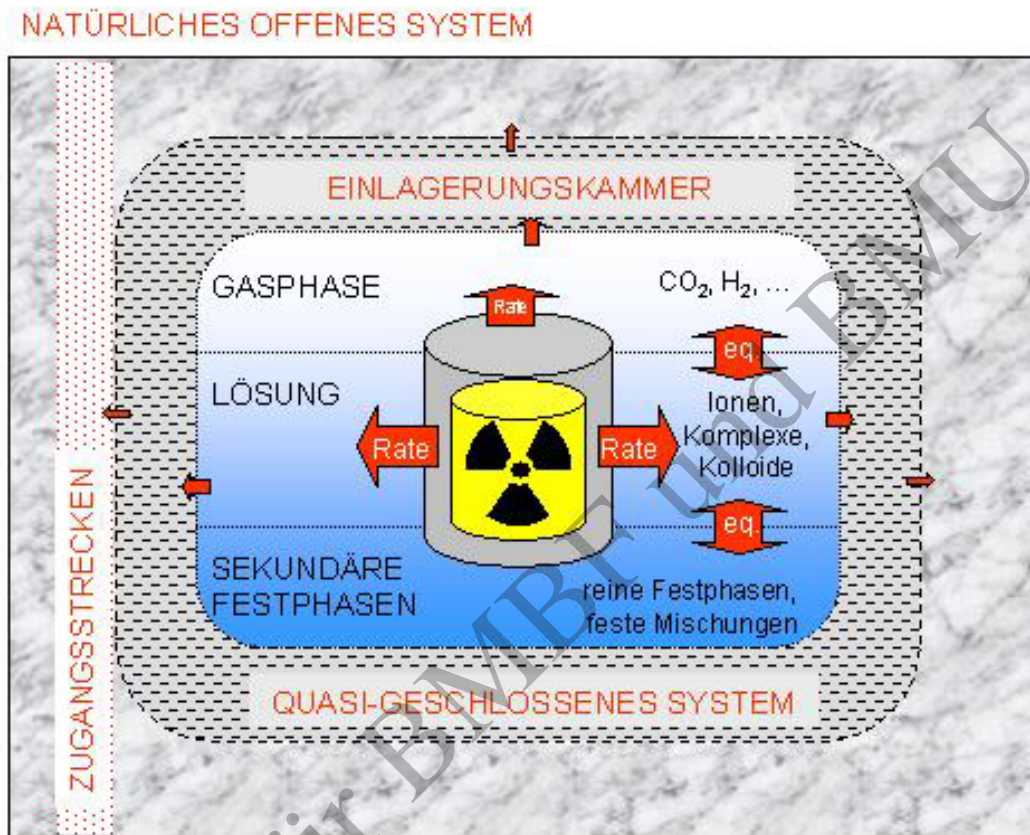


Abbildung 13: Schematische Darstellung einer Einlagerungskammer als quasi-geschlossene Modelleinheit, in der chemische Prozesse durch lokale Gleichgewichte (gekennzeichnet durch Doppelpfeile mit eq.) und (anfänglich) durch Raten kontrolliert werden.

Neben den oben genannten Randbedingungen für die Anwendbarkeit des QCS-Modellansatzes liegen den Rechnungen folgende Annahmen und Beschränkungen zugrunde:

- Es wird ein vollständiger Kontakt zwischen Feststoffen und Fluiden angenommen.
- Es wird davon ausgegangen, dass es langfristig zur Einstellung von thermodynamischen Gleichgewichten bzw. - im Falle kinetischer Hemmungen - von metastabilen Gleichgewichten kommen wird, d.h. vollständige Umsetzung aller Systemkomponenten ohne Berücksichtigung von Reaktionskinetiken. Es ist von Bedeutung, dass innerhalb der Kammern die Lösung mit den reaktiven Feststoffen in Kontakt kommt, die in den Rechnungen berücksichtigt werden. Dagegen ist eine Homogenisierung dieser Kammerinhaltsstoffe nicht erforderlich. Die Rechenergebnisse gelten ab dem Zeitpunkt, ab dem das Gesamtsystem das berechnete (meta)stabile Gleichgewicht erreicht hat.

- Es wird eine thermodynamische Datenbasis verwendet, die zwar nicht alle theoretisch möglichen, jedoch die relevanten Lösungsspezies und Festphasen für die zu betrachtenden Verhältnisse enthält. Sie beinhaltet auch die Parameter für die in den hochsalinaren Lösungen notwendige Anwendung des Pitzer-Formalismus.
- Die Rechnungen werden für eine konstante Temperatur durchgeführt. Es werden temperaturunabhängige thermodynamische Daten für 25° C verwendet. Der Einfluss erhöhter Temperatur wird als gering eingeschätzt (siehe Anhang).
- Es werden druckunabhängige thermodynamische Daten für 1 bar verwendet. Der Einfluss erhöhter Drücke bis ca. 100 bar (in den Kammern in 750 m Tiefe) auf die thermodynamischen Gleichgewichte lässt sich anhand folgender Beziehung beschreiben

$$\left(\frac{\partial \ln(K)}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V}{R \cdot T}$$

Die Druckabhängigkeit lässt sich aus der partiellen Ableitung der Reaktionskonstanten, K , nach dem Druck, P , sowie aus dem Verhältnis der Änderung des Volumens, ΔV , zum Produkt der Gaskonstante, R , und der Temperatur, T , als gering abschätzen (Stumm und Morgan, 1996).

- Volumenänderungen, ΔV , durch Bildung oder Abbau von festen Phasen oder einer Gasphase und dadurch bedingte Verdrängungseffekte werden nicht berücksichtigt (konstante Druckrandbedingungen).

2.3.2 Reencode und thermodynamische Datenbasis

Die thermodynamischen Modellrechnungen wurden unter Verwendung des Programmpakets EQ3/6, Version EQ3/6-V7-REL-V7.2a-UNIX, durchgeführt (Wolery, 1992a; Wolery, 1992b; Wolery und Daveler, 1992). Eine Beschreibung des Programmpakets wird im Anhang gegeben. Das Programmpaket EQ3/6 enthält verschiedene thermodynamische Datenbasen. Zur Berechnung der Elementlöslichkeiten in den hochkonzentrierten Salzlösungen ist die Verwendung des Pitzer-Formalismus zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten, der auf der Ion-Ion-Wechselwirkungstheorie beruht (Pitzer, 1979; Pitzer, 1987), erforderlich. Dies ist eine Voraussetzung für eine belastbare Beschreibung von Elementlöslichkeiten in hochkonzentrierten Salzlösungen. Hierfür liegen die EQ3/6-Datenbasen data0.hmw.R22a/R25c (Harvie et al., 1984) und data0.pit.R22a/R25c (Pitzer, 1979) vor, die neben den Gleichgewichtskonstanten der gelösten, festen und gasförmigen Spezies auch binäre und ternäre Wechselwirkungsparameter (Pitzer-Koeffizienten) enthalten. Aus diesen Datenbasen wurde im FZK-INE eine korrigierte und erweiterte Datenbasis erstellt. Im Vergleich zu data0.hmw.R22a/R25c und data0.pit.R22a/R25c ist die Datenbasis des FZK-

INE um relevante aquatische Spezies und Festphasen (Actiniden, aquatische Fe-, Si- und Al-Spezies sowie feste Phasen des Zementsystems) mit den zugehörigen Löslichkeitsprodukten, Komplexbildungskonstanten und Pitzer-Koeffizienten ergänzt worden. Die durchgeführten Änderungen in den thermodynamischen Datensätzen basieren im Wesentlichen auf Ergebnissen des BfS-Projekts „*Erstellung eines integrierten Nahfeldmodells von Gebinden hochradioaktiver Abfälle im Salzstock Gorleben*“ (Neck et al., 2001), neuerer Veröffentlichungen zur aquatischen Thermodynamik von Brucit, Mg-Oxychlorid, drei- und vierwertiger Actiniden (Altmaier et al., 2003; Altmaier et al., 2004b; Guillaumont et al., 2003; Lemire et al., 2001; Neck et al., 2006a; Neck et al., 2003a; Neck und Kim, 2001) sowie auf Ergebnissen aus Teil 3 des „*Experimentellen Programm zur Bestätigung der Ergebnisse von standortspezifischen Modellrechnungen für die Schachtanlage Asse*“⁻⁵⁻ (Neck et al., 2003b). Das Löslichkeitsprodukt für Hydromagnesit wurde von der EQ3/6-Datenbasis data0.com.R22a übernommen.

2.3.3 Festlegung von löslichkeits-bestimmenden Festphasen für Radionuklide

Die Festlegung der Festphasen, die die Löslichkeit der Radionuklide bestimmen, erfolgte auf der Basis der in den BfS-Projekten „*Erstellung eines integrierten Nahfeldmodells von Gebinden hochradioaktiver Abfälle im Salzstock Gorleben*“ (Neck et al., 2001) und „*Geochemische Prozesse bei der Ausbreitung von Schadstoffen aus einem Endlager für radioaktive Abfälle*“ (Altmaier et al., 2004a) sowie des im Teil 3 des *Experimentellen Programms* (Neck et al., 2003b) dokumentierten Kenntnisstands. Bei den redoxsensitiven Elementen Neptunium, Plutonium und Uran wurden jeweils die Oxidationsstufen gewählt, die im Redoxbereich von „redox-neutral“ bis stark reduzierend (Magnetit-Stabilitätsbereich) zur höchsten Elementlöslichkeit führen. Es wurden nur thermodynamische Daten solcher Festphasen berücksichtigt, deren tatsächliche Bildung unter den jeweiligen Verhältnissen als gesichert gelten.

Sofern erforderlich, werden die Einflüsse der Bildung von „Eigenkolloiden“ auf mobile Radionuklid-Konzentrationen berücksichtigt. Allgemein wird unterschieden zwischen „Eigenkolloiden“, bei denen das Radionuklid einen Hauptbestandteil darstellt, z.B. in polymeren Actinidhydroxiden/oxiden, und „Fremdkolloiden“ („Pseudokolloiden“), bei denen das Radionuklid an aquatische Kolloide sorbiert bzw. darin eingebaut vorliegt. In Abhängigkeit vom geochemischen Milieu, insbesondere vom pH und von der Ionenstärke der Lösungen, können solche Kolloide langfristig metastabil vorkommen und die Speziation bestimmter Radionuklide dominieren (Kim et al., 2001). Die Bildung von Eigenkolloiden vierwertiger Actiniden (An(IV)), beispielsweise Pu(OH)₄(coll) oder Th(OH)₄(coll), die über

⁻⁵⁻ Der Auftrag „*Experimentelles Programm zur Bestätigung der Ergebnisse von standortspezifischen Modellrechnungen für die Schachtanlage Asse*“ wird im Folgenden mit „*Experimentelles Programm*“ abgekürzt.

einen Untersuchungszeitraum von mehr als einem Jahr stabil bleiben, verursacht eine Erhöhung der An(IV)-Gesamtkonzentration um zwei bis drei Größenordnungen relativ zur (kolloidfreien) Festkörperlöslichkeit (Fanghänel und Neck, 2002; Neck, 2003).

Exemplar für BMBF und BMU

3 Übersicht über experimentelle und numerische Studien zum geochemisch basierten Radionuklidquellterm

Dieses Kapitel gibt eine Übersicht über die durchgeführten experimentellen und numerischen Studien zum geochemisch basierten Radionuklidquellterm für die Schachtanlage Asse II. In Löslichkeits- oder Sorptionsexperimenten bestimmte Radionuklidkonzentrationen können nicht ohne weiteres auf die Verhältnisse in den Einlagerungskammern übertragen werden, weil die Messwerte nur für die im jeweiligen Experiment vorherrschenden geochemischen Bedingungen gültig sind. Da es praktisch nicht realisierbar ist, alle potentiellen Varianten geochemischer Bedingungen der Einlagerungskammern in Experimenten zu berücksichtigen, wird das kammer-spezifische geochemische Milieu und die davon abhängigen Radionuklidlöslichkeiten durch numerische Studien ermittelt. Mittels der experimentellen Studien wurde die Methodik der Modellrechnungen überprüft und teilweise berichtigt.

Nach einer Zusammenfassung standortspezifischer Vorarbeiten (Abschnitt 3.1) wird im Abschnitt 3.2 das Arbeitsprogramm der experimentellen und numerischen Studien dargestellt und aufgezeigt, wie die einzelnen Studien ineinander greifen und welche Bedeutung sie für die Ableitung des Quellterms haben. Im Abschnitt 3.3 wird die Durchführung der experimentellen Studien beschrieben. Abschnitt 3.4 gibt eine Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse und Vergleich mit thermodynamischen Modellrechnungen. In Ergänzung dazu werden Literaturdaten zur Bewertung der experimentellen Ergebnisse herangezogen (Abschnitt 3.5). Das Kapitel schließt mit Folgerungen aus den experimentellen Ergebnissen für die Anwendung kammer-spezifischer Modellrechnungen (Abschnitt 3.6).

3.1 Standort-spezifische Vorarbeiten

Vor der Entwicklung des derzeit gültigen Konzepts zur Schließung der Schachtanlage Asse II führte das FZK-INE im Rahmen eines Auftrags von GSF FB Asse eine Literaturstudie sowie geochemische Modellrechnungen zur Bewertung von zusätzlich in das Grubengebäude einzubringender Versatzstoffe, sowie zur Beschreibung des geochemischen Milieus und der resultierenden Radionuklidlöslichkeiten durch. Die Ergebnisse dieser Arbeiten (Kienzler et al., 2000a; Kienzler et al., 2000b; Schüßler et al., 2000) wurden im Abschlussbericht der Studie *„Bewertung der Sorption und Desorption von Radionukliden an zusätzlich einzubringenden Versatzstoffen im Grubengebäude des Forschungsbergwerks Asse sowie die Beschreibung des geochemischen Milieus im Versatz“* (Schüßler und Kienzler, 2000) zusammengefasst.

Die Untersuchungen wurden unter der Annahme eines begrenzten Zutritts von konzentrierter NaCl-Lösung, Q-Lösung und anderen $MgCl_2$ -reichen Lösungen in die Einlagerungskammern durchgeführt. Die damaligen Modellrechnungen erfolgten auf Grundlage der damals verfügbaren thermodynamischen Datenbasen nach aktuellem Stand der Wissenschaft im Jahre 1999. In dieser Studie wurden Vorschläge zur Auswahl von Versatzstoffen für die Einlagerungskammern und Zugangsstrecken der Schachtanlage Asse II erarbeitet. Es wurde durch den Vergleich der Rechenergebnisse mit den Ergebnissen von entsprechenden standortspezifischen Experimenten gezeigt, dass das zu erwartende geochemische Milieu in den Einlagerungskammern und Zugangsstrecken der Schachtanlage Asse II durch geochemische Modellrechnungen belastbar beschrieben wird. Darüber hinaus wurde der Einfluss zusätzlicher Versatzstoffe auf das geochemische Milieu (unter Berücksichtigung der relevanten eingelagerten Abfälle) quantifiziert. Die Ergebnisse der Vorläuferstudie dienen als eine der Grundlagen bei der Entwicklung von Verfüllkonzepten für die Schachtanlage Asse II (siehe bspw. Förster et al., 2003).

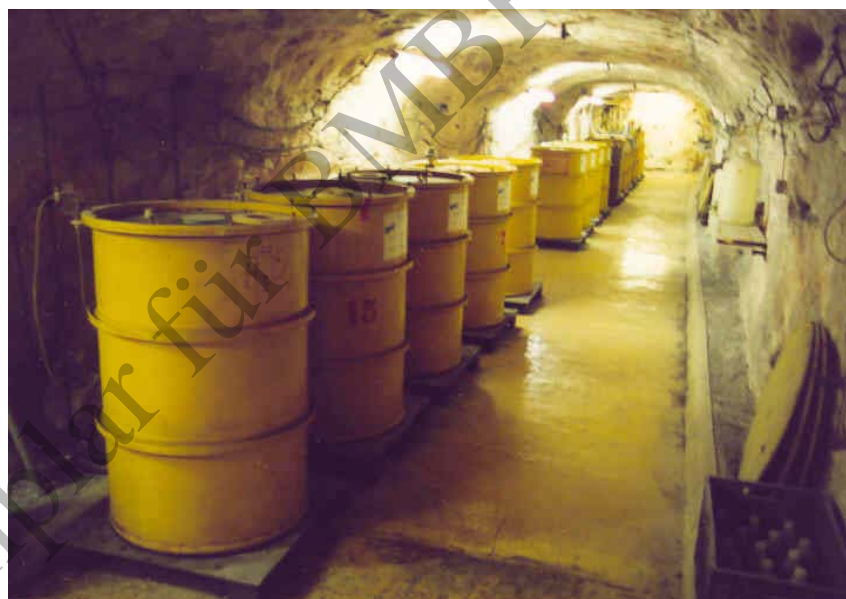


Abbildung 14: 1:1-Gebindeexperimente mit zementierten Abfallsimulaten auf der 490m-Sohle der Schachtanlage Asse II.

Zusätzlich zu den in diesem Kapitel genannten Auftragsarbeiten für das GSF FB Asse führt FZK-INE weitere standortspezifische Untersuchungen durch. So beteiligt sich FZK-INE an den seit über 25 Jahren laufenden Experimenten von GSF FB Asse im Gebindemaßstab zur Korrosion zementierter Abfallprodukte (1:1-Gebindeexperimente, Abbildung 14). Die 1:1-Gebindeexperimente mit MAW-Abfallsimulaten am Forschungszentrum Karlsruhe wurden inzwischen abgeschlossen, während diejenigen auf der 490-m-Sohle der Schachtanlage Asse II weitergeführt werden. Durch den Vergleich von Ergebnissen dieser Langzeituntersuchungen mit Ergebnissen von standortspezifischen Laboruntersuchungen sowie von Modellrechnungen zur Korrosion zementierter Abfallprodukte und dem Verhalten

von Radionukliden wird unter anderem geprüft, inwieweit bei der Ermittlung des geochemisch basierten Radionuklidquellterms relevante Prozesse berücksichtigt werden und ob mittels der verwendeten Datenbasis und Rechenprogramme maximale Radionuklidkonzentrationen mit hinreichender Zuverlässigkeit ermittelt werden können.

3.2 *Arbeitsprogramm der experimentellen und numerischen Studien*

GSF FB Asse erteilte dem Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Entsorgung, im September 2000 den Auftrag „*Experimentelles Programm zur Bestätigung der Ergebnisse von standortspezifischen Modellrechnungen für die Schachanlage Asse*“ zur experimentellen Bestätigung der Aussagen der Studie „*Bewertung der Sorption und Desorption von Radionukliden an zusätzlich einzubringenden Versatzstoffen im Grubengebäude des Forschungsbergwerks Asse sowie die Beschreibung des geochemischen Milieus im Versatz*“ (Schüßler und Kienzler, 2000). Bei der Planung von Versatzmaßnahmen und bei der Bearbeitung des Projekts Langzeitsicherheitsnachweis ergaben sich Aufgabenstellungen, die in Ergänzung zum *Experimentellen Programm* bearbeitet wurden. FZK-INE führte Modellrechnungen und experimentelle Untersuchungen zur Entwicklung des geochemischen Milieus und zu den daraus resultierenden maximalen Radionuklid-Gleichgewichtskonzentrationen in den Einlagerungskammern sowie experimentelle Untersuchungen zur Absicherung relevanter thermodynamischer Daten durch. Die im *Experimentellen Programm* und in ergänzenden Studien definierten Arbeiten beziehen sich auf die zu erwartenden Bedingungen in den Einlagerungskammern nach Durchführung der geplanten Versatzmaßnahmen.

3.2.1 Festlegungen für die experimentellen und numerischen Studien

Die Laborversuche und Modellrechnungen, die im Rahmen des *Experimentellen Programms* durchgeführt wurden, orientierten sich an dem Verfüllkonzept, der Lösungszusammensetzung und den Versatzmaterialien, die im Jahr 2000 festgelegt wurden. Wie im Folgenden dargestellt wird, sind aber die meisten experimentellen Ergebnisse auch für modifizierte Verfüllkonzepte anwendbar. Ausgehend von den Ergebnissen der Studie von Schüßler und Kienzler (2000) wurde von Fa. K-UTEC ein $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -reicher Versatzstoff (eine Variante des Mg-Depots, von K-UTEC als „Rezeptur INE22“ bezeichnet) als zusätzlich in die Einlagerungskammern einzubringendes Versatzmaterial entwickelt. Von GSF FB Asse wurden für den Versatz mit Mg-Depot zwei Verfüllkonzepte, *Verfüllkonzept X* und *Verfüllkonzept Y*, definiert (Förster et al., 2003). Nachdem die meisten Versuche und Modellrechnungen des *Experimentellen Programms* abgeschlossen waren, gab es Veränderungen hinsichtlich des einzusetzenden $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -reichen Versatzstoffs (Verwendung von Brucit-Granulat anstelle der „Rezeptur INE22“) und der Verfüllkonzepte. In

ergänzenden experimentellen Studien und Modellrechnungen wurde die geochemische Wirksamkeit von Brucit-Granulat, Brucit und Sorelbeton mit derjenigen des Versatzstoffs „Rezeptur INE22“ verglichen (*Untersuchungen zur geochemischen Wirksamkeit von Versatzstoffen aus Mg-Hydroxid / Mg-Oxychlorid* (Metz et al., 2004a)).

3.2.2 Gliederung des Arbeitsprogramms

Das Arbeitsprogramm ist in mehrere Teilaufgaben untergliedert, die in Abbildung 15 schematisch dargestellt sind. Die experimentellen und numerischen Arbeiten dieser Teilaufgaben werden im Folgenden kurz aufgeführt:

Experimente zum standortspezifischen geochemischen Milieu: In Teil 1 des *Experimentellen Programms* (Schüßler et al., 2002) wurden standortspezifische experimentelle Untersuchungen zur Wechselwirkung von Q-Lösung mit Zement, Eisen und Versatzmaterialien (Mg-Depot „Rezeptur INE22“ und Tone⁻⁶) durchgeführt, die eine stichpunktartige Überprüfung von Modellrechnungen zum geochemischen Milieu in den Einlagerungskammern ermöglichten.

Experimente zu standortspezifischen Radionuklidlöslichkeiten: Die Löslichkeiten von Np, Pu, U, Th und Nd (als Analogon für Am) wurden in Teil 2 des *Experimentellen Programms* (Schüßler et al., 2003b) untersucht, um stichpunktartige Überprüfungen von Modellrechnungen zu Radionuklidlöslichkeiten in den Einlagerungskammern zu ermöglichen. Die Löslichkeitsexperimente wurden mit MgCl₂-reicher Lösung durchgeführt, die in Teil 1 des *Experimentellen Programms* vorkonditioniert worden war (vorkonditionierte Q-Lösung). Darüber hinaus wurde der Einfluss einer Kaliumhexacyanoferrat-Dotierung⁻⁶ in Salzgrus auf die Konzentration an Cs in standortspezifischen Salzlösungen sowie der Einfluss des Modellkomplexbildners EDTA unter standortspezifischen Bedingungen experimentell untersucht.

Löslichkeitsexperimente zur Überprüfung bzw. Verbesserung der thermodynamischen Datenbasis: Thermodynamische Modellrechnungen zur Löslichkeit in kammer-spezifischen Salzlösungen erfordern eine zuverlässige thermodynamische Datenbasis. Im Rahmen von Teil 3 des *Experimentellen Programms* (Neck et al., 2003b) wurden Untersuchungen zur Löslichkeit von Actiniden, An, durchgeführt, um die auf der thermodynamischen Datenbasis des FZK-INE basierenden Modellrechnungen für die Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II zu überprüfen und abzusichern. Wie in Abschnitt 2.2.3 dargelegt, soll

⁻⁶ Die Ergebnisse der Untersuchungen mit den Tonproben und Kaliumhexacyanoferrat-dotiertem Salzgrus haben keine Relevanz für die Ableitung des Radionuklidquellterms und werden daher im Bericht nicht weiter behandelt.

das geochemische Milieu in den Einlagerungskammern möglichst im neutralen bis schwach alkalischen pH-Bereich gepuffert werden, was durch einen Versatz mit Mg-Depot aus Brucit und Mg-Oxychlorid gewährleistet werden kann. Um eine belastbare Modellierung des resultierenden Matrixsystems zu gewährleisten, wurden die benötigten thermodynamischen Daten des Mg-Na-H-OH-Cl-H₂O Systems untersucht.

Experimente zur Radionuklidsorption an standortspezifischen Feststoffen: In Teil 4 des *Experimentellen Programms* (Lützenkirchen et al., 2004) wurden Versuche zur Rückhaltung der Radionuklide U, Pu, Am, Np und Ra an verschiedenen Feststoffsystemen durchgeführt, die in Teil 1 des *Experimentellen Programms* mit Q-Lösung vorkonditioniert wurden⁻⁷⁻. Um den Einfluss von Komplexbildnern beurteilen zu können, wurden Experimente in Abwesenheit sowie in Anwesenheit von EDTA durchgeführt.

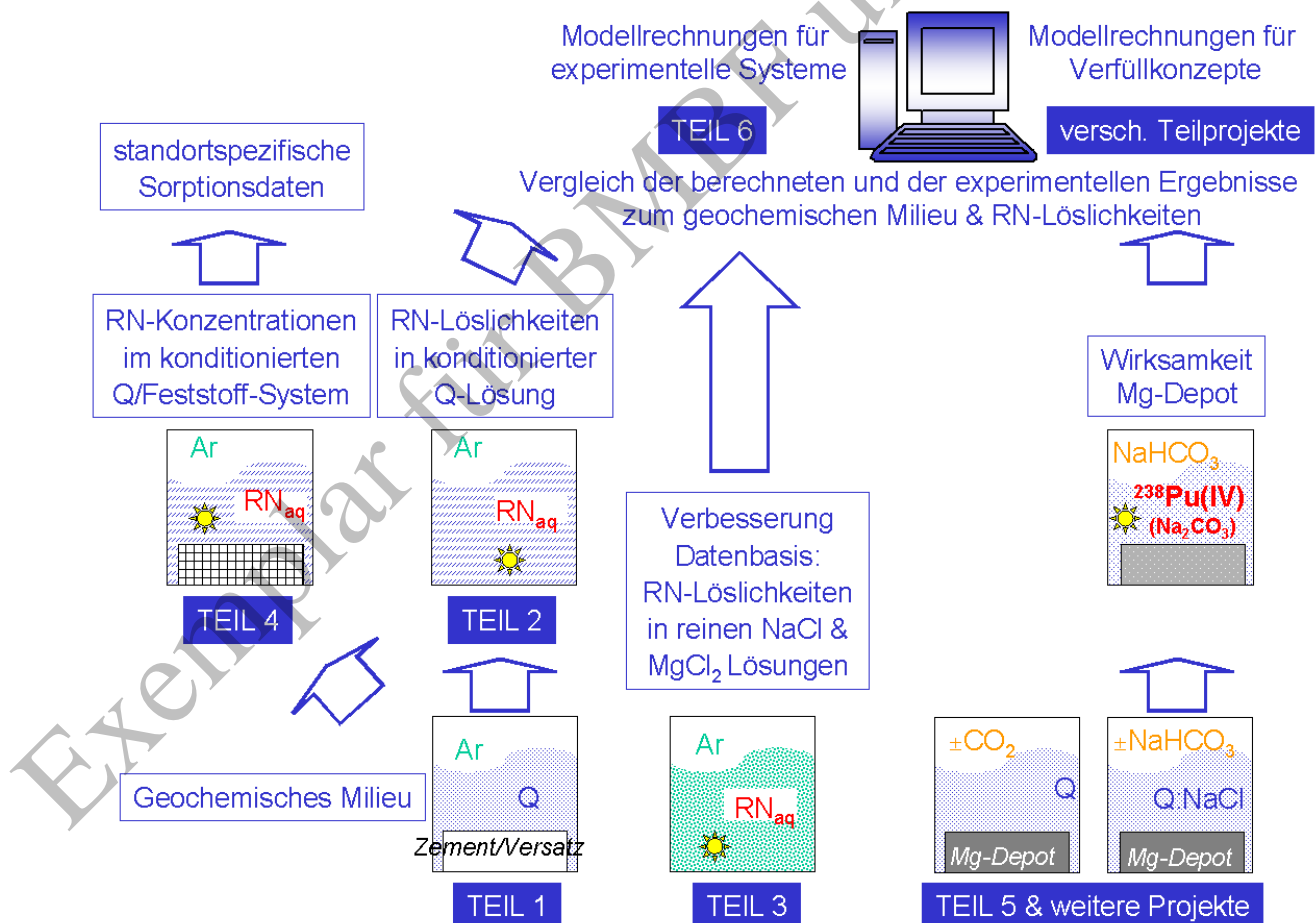


Abbildung 15: Schematische Übersicht über die experimentellen und numerischen Studien.

⁻⁷⁻ Außerdem wurden Sorptionsexperimente zur Rückhaltung von Sr an Tonproben sowie von Tc an Zement durchgeführt. Die Untersuchungen mit Sr und Tc sind jedoch nicht relevant für die Ermittlung des Radionuklidquellterms und werden im Bericht nicht weiter erwähnt.

Experimente zur Wirksamkeit des Mg-Depots: Die Wirksamkeit von $Mg(OH)_2$ -reichen Puffer- / Versatzstoffen zur Einstellung eines günstigen geochemischen Milieus wurden in Teil 5 des *Experimentellen Programms* (Metz et al., 2002) sowie im Rahmen der Studie *Nachweis der geochemischen Wirksamkeit von Versatzstoffen aus Mg-Hydroxid / Mg-Oxychlorid in Q-Lösung* (Metz et al., 2004a) untersucht. Hierzu wurden Experimente mit natürlichem und synthetischem Brucit sowie mit den technischen Produkten „Rezeptur INE22“, Brucit-Granulat und einem Sorelbeton durchgeführt.

Thermodynamische Modellrechnungen: Mittels thermodynamischer Rechnungen wurde das geochemische Milieu und die Löslichkeiten der Elemente Am, Np, Pu, Ra, Sr, Th und U in den Einlagerungskammern nach Umsetzung des gesamten stofflichen Inventars ermittelt. In diesem Bericht werden von den durchgeführten Modellrechnungen diejenigen vorgestellt, die zur Ermittlung der Radionuklidlöslichkeiten in den Einlagerungskammern für *Verfüllkonzept G* und *Verfüllkonzept MAW* dienen. In weiteren Teilprojekten wurden kammer-spezifische Modellrechnungen zum geochemischen Milieu bzw. zu den Radionuklidlöslichkeiten durchgeführt, in denen der Einfluss eines potentiellen Lösungsaustauschs auf die Anwendbarkeit der Modellierungsergebnisse untersucht wurde (Korthaus et al., 2004; Korthaus et al., 2006a; Korthaus et al., 2006b) oder kammer-spezifische Eingangsdaten, wie Verfüllkonzepte oder Stoffinventare, variiert wurden (Korthaus et al., 2003; Korthaus et al., 2005b).

3.3 Durchführung der experimentellen Studien

Im Rahmen des *Experimentellen Programms* und der *Untersuchungen zur geochemischen Wirksamkeit von Versatzstoffen aus Mg-Hydroxid / Mg-Oxychlorid* wurden

- die Reaktionen der Feststoffe Zementstein, Eisen, Brucit und der $Mg(OH)_2$ -haltigen Versatzmaterialien in $MgCl_2$ - und $NaCl$ -reichen Salzlösungen untersucht,
- die Rückhaltung von Radionukliden an den festen Reaktionsprodukten bestimmt sowie
- Radionuklidlöslichkeiten in alterierten Salzlösungen und reinen $MgCl_2$ - und $NaCl$ -reichen Salzlösungen gemessen.

In einer Reihe von Experimenten mit $Mg(OH)_2$ -haltigen Versatzmaterialien wurde der Einfluss erhöhter DIC-Konzentrationen auf die Lösungszusammensetzung sowie die Rückhaltung von Plutonium gemessen. In der Regel wurden die Untersuchungen mittels Batchexperimenten (Schüttelversuchen) in Inertgashandschuhkästen bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck durchgeführt (Abbildung 16). Für Experimente mit dem Mg-Depot „Rezeptur INE22“ und Q-Lösung unter erhöhtem CO_2 -Partialdruck wurden Autoklaven verwendet. Es werden in diesem Bericht nur solche Untersuchungen behandelt, die zur

Überprüfung der Methodik der geochemischen Modellrechnungen bzw. zur Abschätzung der kammer-spezifischen Radionuklidkonzentrationen dienlich sind.



Abbildung 16: Inertgashandschuhkasten mit Batchexperimenten, die im Rahmen des *Experimentellen Programms* durchgeführt werden.

Da die Verhältnisse von Lösungsvolumen zu Zementsteinmasse in der Schachtanlage Asse II ($0.5 \leq V/m \leq 15 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}$ bzw. $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ für *Verfüllkonzepte G* und *MAW*) in den Laborexperimenten des *Experimentellen Programms* aus verfahrenstechnischen Gründen nicht realisiert werden konnten, wurden zusätzlich die Ergebnisse der 1:1-Gebindeexperimente verwendet. Die Durchführung dieser Experimente und die analytischen Methoden wurden von Kienzler et al. (2004; 2002; 2000c) beschrieben. Die Probenkörper repräsentieren zementierte MAW-Produkte mit einer Salzbeladung von etwa 10 Gew.% NaNO_3 . Der Wasser/Zement-Wert der Proben liegt zwischen 0.24 und 0.5. Als Auslaugmedien fanden Leitungswasser, konzentrierte NaCl -Lösung und Q-Lösung Verwendung. Die mittlerweile abgeschlossen Experimente am Forschungszentrum Karlsruhe wurden bei 40° C durchgeführt, diejenigen in der Schachtanlage Asse II werden bei Umgebungstemperatur ($28^\circ \pm 1^\circ \text{ C}$) noch weitergeführt (Abbildung 14). Bei diesen Experimenten in der Schachtanlage Asse II variieren die Lösungs- zu Feststoff-Verhältnisse zwischen $V/m = 1.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (250 dm^3 Lösung) bis $V/m = 0.4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (124 dm^3 Lösung). Durch Kombination der im Labor durchgeführten Experimente (mit Zementsteinpulvern) und der 1:1-Gebindeexperimente (mit unzerkleinerten Zementprodukten) wird der gesamte Bereich der in den Einlagerungskammern zu erwartenden anfänglichen V/m -Verhältnisse abgedeckt. Im Folgenden wird eine kurze Übersicht über die Durchführung der Laborversuche gegeben. Eine detaillierte Charakterisierung der verwendeten Materialien und weitere experimentelle Details sind im Anhang enthalten.

3.3.1 Verwendete Lösungen und Feststoffe

3.3.1.1 Ausgangslösungen

In den experimentellen Untersuchungen zum geochemischen Milieu (Metz et al., 2004a; Metz et al., 2002; Schüßler et al., 2002) wurde als Ausgangslösung eine Lösung in der Nähe vom Punkt Q des Mg-Na-K-Cl-SO₄-H₂O-Systems (invarianter Punkt der Paragenese Halit-Sylvin-Carnallit-Kainit) eingesetzt. Die mittlere Zusammensetzung der in den Experimenten eingesetzten Ausgangslösung unterscheidet sich nur unwesentlich von der in den geochemischen Modellrechnungen verwendeten Lösungszusammensetzung Q25 (Tabelle 1) oder veröffentlichten Zusammensetzungen (Autenrieth, 1955; Braitsch, 1971; D'Ans, 1933). Neben Q-Lösung wurden als „verdünnte Q-Lösungen“ eine 1:1-Mischung aus Q-Lösung und Milli-Q-Reinstwasser (Ionenstärke 7.2, Mg-Konzentration 2.2 mol (kg H₂O)⁻¹) sowie eine 1:5-Mischung aus Q-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung (Ionenstärke 7.6, Mg-Konzentration 0.74 mol (kg H₂O)⁻¹) eingesetzt. Für die Untersuchungen der Radionuklidlöslichkeiten in 0.25 bis 5.15 mol (kg H₂O)⁻¹ MgCl₂-Lösungen sowie in 0.51 und 5.60 mol (kg H₂O)⁻¹ NaCl-Salzlösungen (Neck et al., 2003b) wurden die Salzlösungen durch Auflösung der Reinstchemikalien MgCl₂·6H₂O (p.a.) und NaCl (p.a.) hergestellt.

3.3.1.2 Inaktive Feststoffe

Zementstein: Der in den Experimenten verwendete Zementstein aus Portland-Zementklinker Typ PZ35 ist repräsentativ für den Zement, der zur Herstellung der eingelagerten zementierten und betonierten Abfallprodukte verwendet wurde. Das Zementsteinpulver weist einen Wasser-Zement-Wert (W/Z) von 0.46 auf. Neben den chemischen Hauptkomponenten CaO (ca. 64 Gew.%) und SiO₂ (ca. 20 Gew.%) enthält die wasserfreie Probe als Nebenbestandteile SO₃, Fe₂O₃, Al₂O₃ und MgO (jeweils 1 – 7 Gew.%). Untersuchungen des Zementsteins mittels Röntgenbeugung (RDA) und Rasterelektronenmikroskop (REM und REM-EDS) zeigen als Hauptmineralphasen Portlandit und CSH-Phasen (Abbildung 17). Neben den Hauptphasen wurden Calcit, Quarz, Calcium- und Calciumaluminosilicatphasen sowie akzessorische Fe-, Mg- und Sulfat-haltige Phasen nachgewiesen.

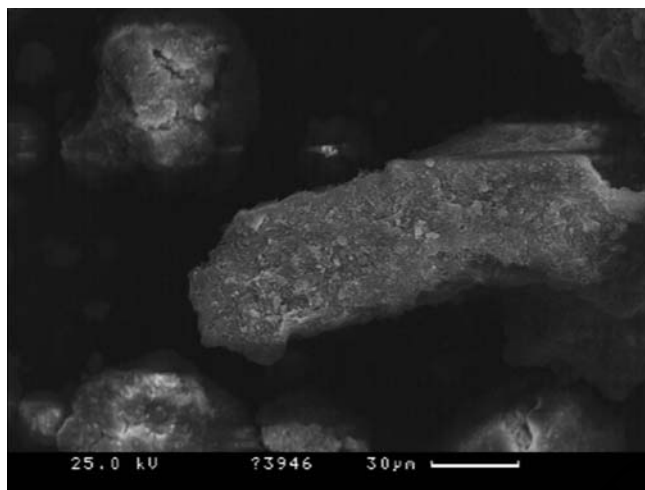


Abbildung 17: REM-Aufnahme der in den Experimenten verwendeten Zementsteinprobe.

Fe-Pulver: Das eingesetzte Fe-Pulver besteht zu über 99.0 Gew.-% aus Eisen.

Synthetische und natürliche Brucit-Proben: Die synthetische Brucit-Probe wurde von der Firma Fluka bezogen. Die H₂O-freie Probe besteht zu über 99.0 Gew.-% aus der chemischen Hauptkomponente MgO. Mittels RDA und REM-EDS wird Brucit als einzige Mineralphase nachgewiesen. Der natürliche Brucit stammt aus einer Lagerstätte in der Volksrepublik China. Die chemische Zusammensetzung der wasserfreien Probe weist neben der Hauptkomponente MgO Verunreinigungen von jeweils 3 – 5 Gew.% CaO und SiO₂ auf. Mittels RDA und REM-EDS-Analyse wurden akzessorischer Dolomit neben der Hauptphase Brucit nachgewiesen. In den REM-Aufnahmen (Abbildung 18) sind Aggregate aus Brucit-Kristalliten in der synthetischen (links) und der natürlichen Probe (rechts) zu sehen.

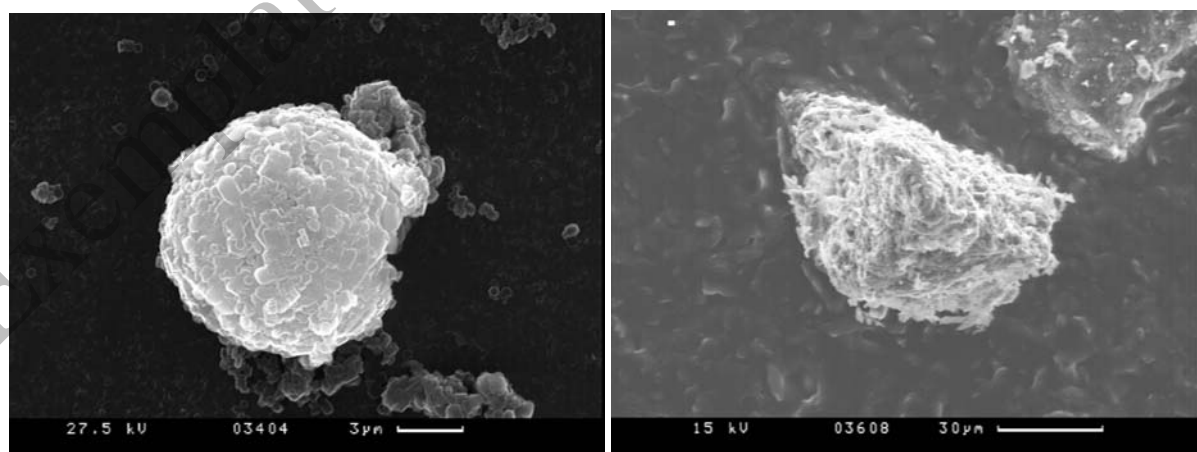


Abbildung 18: REM-Aufnahmen der synthetischen und der natürlichen Brucit-Probe.

In der synthetischen Probe (links) sind einige Mikrometer große Aggregate aus Brucit-Kristalliten enthalten, während in der natürlichen Probe (rechts) bis zu 0.1 mm große Aggregate enthalten sind.

Brucit-Granulat: Die in den Experimenten verwendete Brucit-Granulat-Probe wurde von der Firma K-UTEC unter der Bezeichnung „Brucit-Depotgranulat / Mg-Depot-Granulat“ aus

natürlichem Brucit und einer geringen Menge an MgCl_2 -reicher Lösung hergestellt. Neben der Hauptkomponente MgO (ca. 60 Gew.%) und den Nebenkomponten MgCl_2 (ca. 5 Gew.%) und H_2O (ca. 31 Gew.%) weist die chemische Zusammensetzung der wasserhaltigen Probe Verunreinigungen von SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 und Na_2O (≤ 4 Gew.%) auf. Mittels REM-EDS (Abbildung 12) und RDA wurden als Hauptphase Brucit und Mg-Oxychlorid als Nebenbestandteil nachgewiesen.

„Rezeptur INE22“: Gemäß den Angaben von K-UTEC wurde das Mg-Depot „Rezeptur INE22“ aus natürlichem Brucit, industriellem Steinsalz und einer MgCl_2 -Dolomitmalkhydrat-Gelkomponente hergestellt (K-UTEC, 2000). Die chemische Zusammensetzung der wasserfreien Probe wird dominiert durch MgO (ca. 40 Gew.%), MgCl_2 (ca. 11 Gew.%) und NaCl (ca. 42 Gew.%). Als Nebenkomponten sind CaO (ca. 4 Gew.%) und SiO_2 (ca. 2 Gew.%) sowie akzessorisch SO_3 und CO_2 (< 1 Gew.%) enthalten. REM-EDS- und RDA-Untersuchungen an „Rezeptur INE22“ zeigen als dominierende Mineralphasen Brucit und Halit sowie Mg-Oxychlorid als Nebenbestandteil (Abbildung 12) Außerdem werden mittels REM-EDS-Analyse akzessorische Ca-Sulfat- und Ca-Silikat-Phasen nachgewiesen.

„Sorelbeton A1“: Die in den Experimenten verwendete Sorelbeton-Probe⁻⁸⁻ wurde von GSF FB Asse im Rahmen eines Versuchs auf der 950-m-Sohle aus Halit, Periklas und Q-Lösung hergestellt. Neben den chemischen Hauptkomponenten Cl (ca. 48 Gew.%), Na_2O (ca. 37 Gew.%) und MgO (ca. 15 Gew.%) weist die chemische Zusammensetzung der wasserfreien Probe Verunreinigungen von SO_3 , CaO und K_2O auf. Als Hauptphasen wurden mittels RDA und REM-EDS-Analyse Mg-Oxychlorid und Halit nachgewiesen. Die Morphologie der Aggregate aus Mg-Oxychlorid deutet darauf hin, dass der ursprünglich vorhandene Periklas durch eine Schicht von sekundär gebildeten Mg-Oxychlorid umgeben wird (petrographisch als „Panzerung“ von Periklas durch Mg-Oxychlorid bezeichnet, Abbildung 19).

⁻⁸⁻ Auch wenn der Sorelbeton A1 ebenso wie Brucit, Brucit-Granulat und „Rezeptur INE22“ ein $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -haltiger Versatzstoff ist, wird „Sorelbeton A1“ nicht als Puffermaterial im Sinne eines Mg-Depot eingesetzt. In den Experimenten der vier $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -haltigen Materialien wurden keine signifikanten Unterschiede bei der Umsetzung mit Q-Lösung beobachtet. Jedoch wurden keine experimentellen Untersuchung zur Wechselwirkung des Sorelbetons mit anorganischen Kohlenstoffverbindungen oder mit Radionukliden durchgeführt.

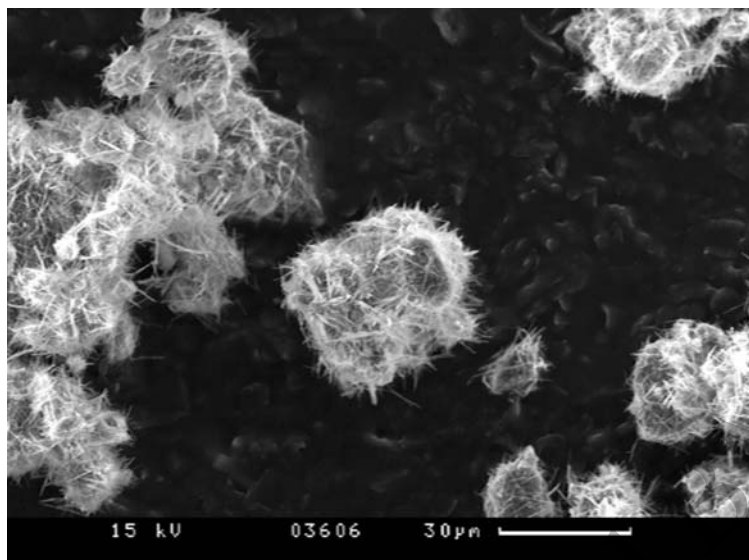


Abbildung 19: REM-Aufnahme des Sorelbetons A1.

3.3.2 Experimentelle Durchführung

3.3.2.1 Durchführung der Experimente zum geochemischen Milieu und zur Wirksamkeit des Mg-Depots

Im Rahmen von Teil 1 und Teil 5 des *Experimentellen Programms* sowie der *Untersuchungen zur geochemischen Wirksamkeit von Versatzstoffen aus Mg-Hydroxid / Mg-Oxychlorid* wurden inaktive (d.h. Radionuklid-freie) Experimente mit binären und ternären Lösungsfeststoffsystemen aus $MgCl_2$ - und $NaCl$ -reichen Salzlösungen und den in Abschnitt 3.3.1 genannten Feststoffen durchgeführt. Eine Übersicht über die verwendeten Lösungsfeststoffsysteme und die experimentelle Durchführung bieten Abbildung 20 und Tabelle 8. In der Regel wurden für jedes System mehrere V/m-Verhältnisse sowie Parallelansätze untersucht. Die Konditionierung der verschiedenen Lösungsfeststoffsysteme erfolgte über einen Beobachtungszeitraum von mindestens zwanzig Wochen. Während der Konditionierung der inaktiven Experimente wurde die Entwicklung der Lösungs- und Feststoffzusammensetzungen kontinuierlich untersucht. Von dieser Vorgehensweise wurde in den Autoklavenexperimenten mit CO_2 -Überdruck abgewichen. In den Autoklaven-Versuchen wurde während einer Versuchsdauer von etwa sechs Monaten das Lösungsfeststoffsystem Q-Lösung / „Rezeptur INE22“ mehrfach mit 10 bar $CO_2(g)$ beaufschlagt, bis kein weiterer Druckabfall beobachtet wurde und ein konstanter Überdruck für mehr als eine Woche bestehen blieb. Am Ende der Autoklavenversuche wurden die Feststoffproben röntgenografisch untersucht. Mittels inaktiver sowie aktiver (Pu-dotierter) Batchexperimente wurde die Auswirkung von Brucit, Brucit-Granulat und „Rezeptur INE22“ auf die DIC-Konzentration und die Pu-Konzentration durch Zugabe relativ hoher Mengen an DIC ($0.1 - 0.5 \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ Na-Hydrogencarbonat bzw. Na-Hydrogencarbonat/Na-Carbonat) zu

MgCl₂- und NaCl-reichen Salzlösungen untersucht. Außerdem wurden Experimente mit den Lösungsfeststoffsystemen Q-Lösung / Brucit, Q-Lösung / Zementstein / Brucit und Q-Lösung / Brucit-Granulat durchgeführt, bei denen die Systeme mit einem kontinuierlichen CO₂-Gasstrom in Kontakt standen⁻⁹. Nach Abschluss der Konditionierung der Hälfte der Lösungsfeststoffsysteme wurden die Feststoffe und Lösungen voneinander getrennt, analysiert und nach Bedarf in den nachfolgenden Löslichkeits- und Sorptionsexperimenten eingesetzt.

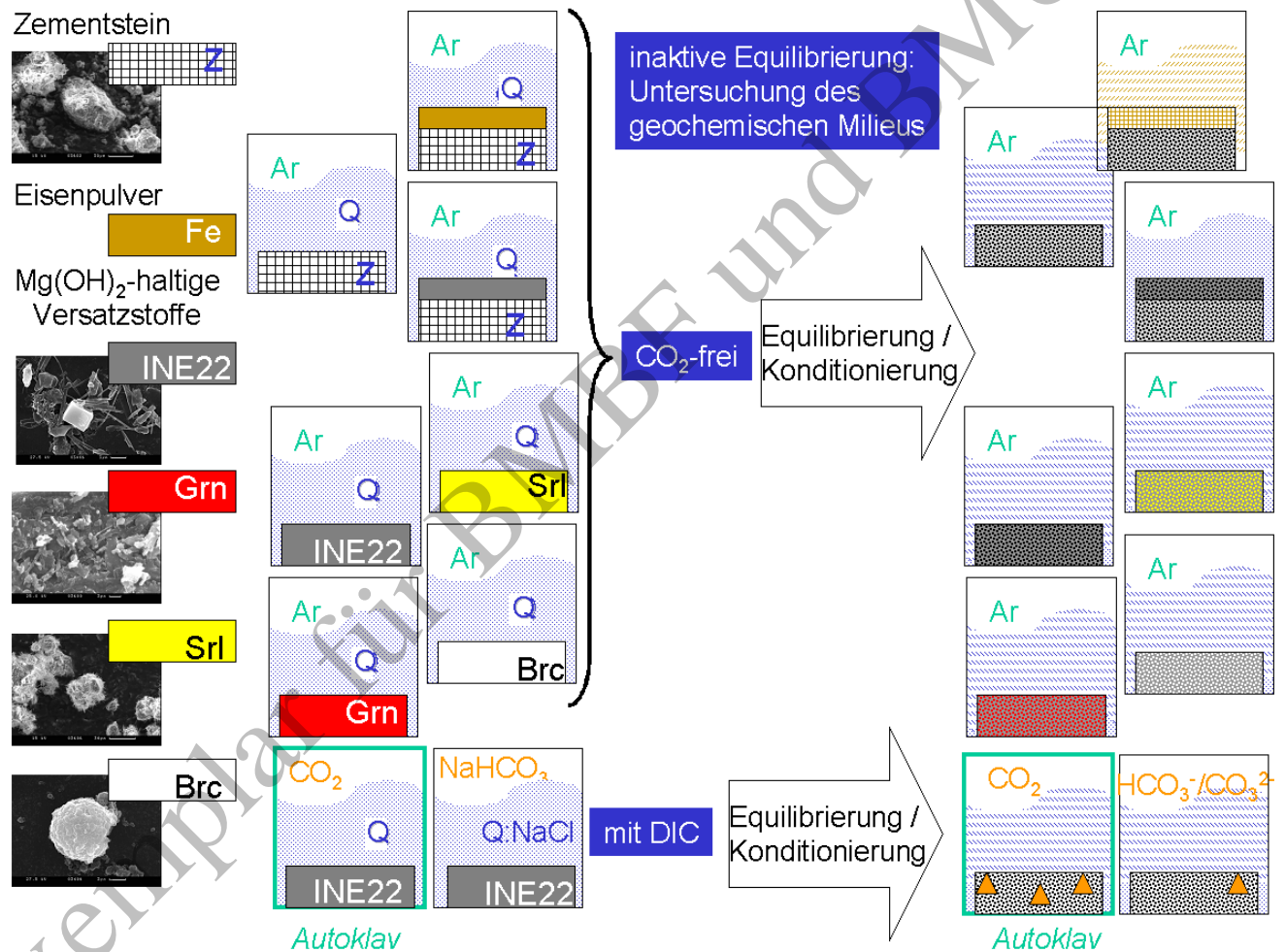


Abbildung 20: Schematische Darstellung der inaktiven Experimente zur Bestimmung des geochemischen Milieus.

Im Schema werden Q-Lösung mit „Q“, die Mischung aus NaCl- und Q-Lösung mit „Q:NaCl“, Zementstein mit „Z“, Eisenpulver mit „Fe“, Mg-Depot „Rezeptur INE22“ mit „INE22“, Brucit-Granulat mit „Grn“, Sorelbeton A1 mit „Srl“, Brucit mit „Brc“, Ar-Atmosphäre mit „Ar“ und CO₂-Atmosphäre mit „CO₂“ bezeichnet.

⁻⁹ Im Unterschied zu den Gegebenheiten in den Einlagerungskammern wird in Experimenten mit einem kontinuierlichen CO₂-Gasstrom ein quasi unendliches CO₂-Inventar simuliert. Daher sind Experimente nicht standortspezifisch und deren Ergebnisse können auf die Einlagerungskammern nicht direkt übertragen werden.

Tabelle 8: Verwendete Lösungsfeststoffsysteme in den Experimenten mit Zementstein, Eisen und potentiellen Mg(OH)₂-haltigen Puffer- / Versatzmaterialien.

Lösungsfeststoffsysteme			konditionierte Lösung
Q-Lösung /	Zementstein	RN-Sorption	RN-Löslichkeit
Q-Lösung /	Rezeptur INE22	RN-Sorption	
NaCl-Lösung /	Rezeptur INE22	Pu-Sorption	
Q-Lösung /	nat. Brucit	RN-Sorption	Pu-Löslichkeit
Q-Lösung /	synthet. Brucit		
Q-Lösung /	Brucit-Granulat		
Q-Lösung /	Sorelbeton		
Q-Lösung /	Zementstein / Rezeptur INE22	RN-Sorption	RN-Löslichkeit
Q-Lösung /	Zementstein/nat. Brucit /CO ₂ (g)*		
Q-Lösung /	nat. Brucit /CO ₂ (g)*		
Q-Lösung /	synthet. Brucit /CO ₂ (g)*		
Q-Lösung /	Brucit-Granulat /CO ₂ (g)*		
Q-Lösung /	Zementstein / Fe-Pulver	RN-Sorption	RN-Löslichkeit
NaCl-Q-Lösung** /	Rezeptur INE22/Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃	Pu-Sorption	
verdünnt. Q-Lösung** /	Rezeptur INE22/Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃	Pu-Sorption	
Q-Lösung /	Rezeptur INE22/CO ₂ (g)		

* Experimente, die mit einem kontinuierlichen CO₂-Gasstrom durchgeführt wurden, sind nicht standortspezifisch, da sie ein quasi unendliches CO₂-Inventar simulieren; ** „NaCl-Q-Lösung“ entspricht einer mit NaCl-Lösung verdünnten Q-Lösung; „verdünnt. Q-Lösung“ entspricht einer mit Milli-Q-Reinstwasser verdünnten Q-Lösung.

3.3.2.2 Durchführung der Experimente zur Radionuklidlöslichkeit in standortspezifischen und in reinen Salzlösungen

Experimente zur Löslichkeit von Np, Pu, Th, U und Nd (als Analogon für Am) in standortspezifischen und in reinen Salzlösungen erfolgten in Teil 2 und Teil 3 des *Experimentellen Programms*. Die Löslichkeitsexperimente wurden in Abwesenheit standortspezifischer Feststoffe durchgeführt. Hierbei wurde vorausgesetzt, dass der komplexbildende, d.h. löslichkeitserhöhende Einfluss von Carbonatlösungsspezies durch das Mg-Depot unterdrückt wird, wobei die Lösungsgleichgewichte der Hauptmineralphasen Brucit und Mg-Oxychlorid ein mäßig alkalisches geochemisches Milieu bewirken (siehe Abschnitt 2.2.3). Demgemäß konzentrierten sich die Experimente auf die Bestimmung der Radionuklidlöslichkeiten im neutralen und alkalischen Bereich. Die Bestimmung der Radionuklidlöslichkeiten erfolgte entweder aus der Übersättigung durch Zugabe von Stammlösungen (NdCl₃ und ThCl₄) oder aus der Untersättigung durch Zugabe von Bodenkörpern (PuO₂(s), NpO₂(s), NpO₂OH(am), UO₃·2H₂O(cr), U₃O₈(s), Na₂U₂O₇·H₂O(s), ThO₂·xH₂O(am), ThO₂(cr) und Nd(OH)₃(cr)). Eine Übersicht über die Experimente zur Bestimmung der Radionuklidlöslichkeiten in standortspezifischen (konditionierten) und reinen Salzlösungen geben Abbildung 21 und Tabelle 8.

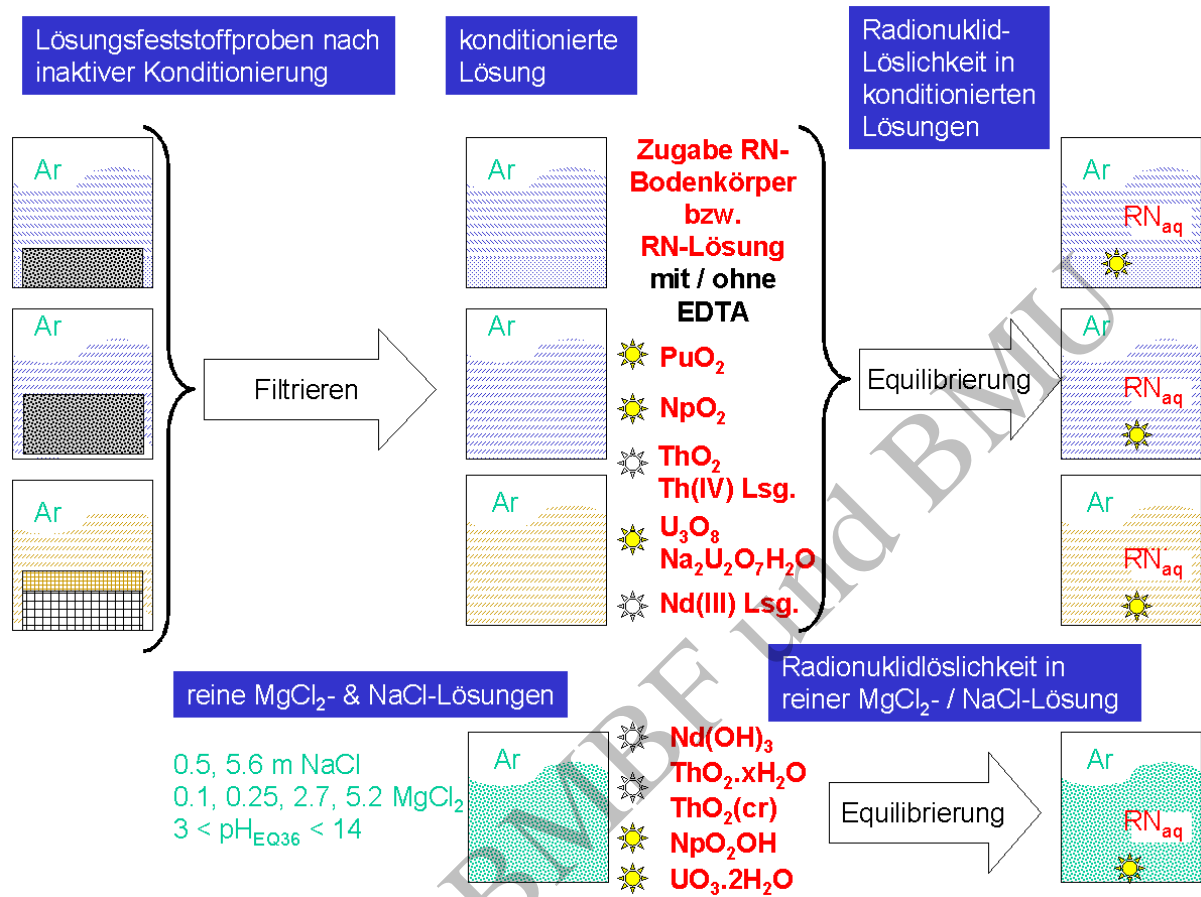


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Experimente zur Bestimmung von Radionuklidlöslichkeiten in standortspezifischen (konditionierten) und reinen Salzlösungen.

Radionuklidlöslichkeit in standortspezifischen (konditionierten) Salzlösungen: Von den Lösungsfeststoffsystemen der inaktiven Experimente zum geochemischen Milieu und der Wirksamkeit des Mg-Depots wurden für die standortspezifischen Radionuklidlöslichkeitsexperimente die konditionierten Lösungen der Systeme Q-Lösung / Zement, Q-Lösung / Zement / "Rezeptur INE22" und Q-Lösung / Zement / Eisen verwendet. Außerdem wurde die Pu-Löslichkeit in der konditionierten Lösung des Systems Q-Lösung / Brucit untersucht. Zusätzlich zu den EDTA-freien Löslichkeitsexperimenten wurde der Einfluss des Komplexbildners EDTA für zwei unterschiedliche EDTA-Konzentrationen in den standortspezifischen Salzlösungen analysiert.

Radionuklidlöslichkeit in reinen Salzlösungen: Zur Ermittlung des Einflusses der Salzkonzentration, d.h. der Molalität von Na^+ , Mg^{2+} und Cl^- auf die Löslichkeit und die Aktivitätskoeffizienten der dominanten aquatischen Radionuklidspezies, wurden Löslichkeitsmessungen in reinen MgCl_2 - und NaCl -reichen Salzlösungen durchgeführt. Hierbei wurde der pH-Wert durch das Gleichgewicht zwischen Lösung und Brucit bzw. Mg-Oxychlorid kontrolliert und in einigen Fällen zusätzlich variiert.

3.3.2.3 Durchführung der Experimente zum Verhalten der Radionuklide in standort-spezifischen Salzlösungen in Gegenwart von Feststoffen

Im Rahmen der Teile 4 und 5 des *Experimentellen Programms* sowie der *Untersuchungen zur geochemischen Wirksamkeit von Versatzstoffen aus Mg-Hydroxid / Mg-Oxychlorid* wurde das Verhalten von Am, Np, Pu, Ra, Tc, Th und U in den konditionierten Lösungsfeststoffsystemen Q-Lösung / Zement, Q-Lösung / Zement / "Rezeptur INE22", Q-Lösung / Zement / Eisen, NaCl-Q-Lösung / „Rezeptur INE22“ / Na₂CO₃/NaHCO₃, verdünnte Q-Lösung / „Rezeptur INE22“ / Na₂CO₃ / NaHCO₃ und Q-Lösung / Brucit untersucht. Eine Übersicht über die Experimente zur Bestimmung des Radionuklidverhaltens in den standortspezifischen Lösungsfeststoffsystemen geben Abbildung 22 und Tabelle 8.

In diesem Bericht werden die unterschiedlichen Wechselwirkungen der Radionuklide mit den standortspezifischen Feststoffen im weitesten Sinne als „Sorptions“ bezeichnet. Der Einfluss der folgenden Parameter auf das Radionuklidverhalten in den Lösungsfeststoffsystemen wurde ermittelt:

- Kontaktzeit zwischen Feststoff(en) und Radionuklid-dotierter Lösung durch wiederholte Probenahme und Bestimmung der Sorptionswerte in Abständen von 2 bis max. 16 Wochen (Untersuchung der Sorptionskinetik).
- V/m-Verhältnis durch entsprechende Variation des Feststoffgehalts.
- Kolloideffekt durch Vergleich von Sorptionswerten in filtrierten (450 nm) und ultrafiltrierten (2 nm) Lösungsproben für ausgewählte Radionuklide.

Zu den in den inaktiven Experimenten konditionierten Salzlösungen (Abschnitt 3.3.2.1) wurden Stammlösungen der o.g. Elemente (ThCl₄, AmCl₃, RaCl₂ und NaTcO₄, sowie Np, Pu und U jeweils in 1 mol L⁻¹ Na₂CO₃-Lösung) zugegeben. Jede dieser dotierten Lösungen wurde bis zur Einstellung des Gleichgewichts gelagert (aktive Lösungskonditionierung). Nachdem sich in der Lösung eine konstante Radionuklidkonzentration eingestellt hatte, wurde diese Lösung mit dem konditionierten Feststoff aus der inaktiven Konditionierung im vorgegebenen V/m-Verhältnis zusammengebracht. Der Einfluss des Komplexbildners EDTA wurde für zwei unterschiedliche EDTA-Konzentrationen in den standortspezifischen Lösungsfeststoffsystemen untersucht.

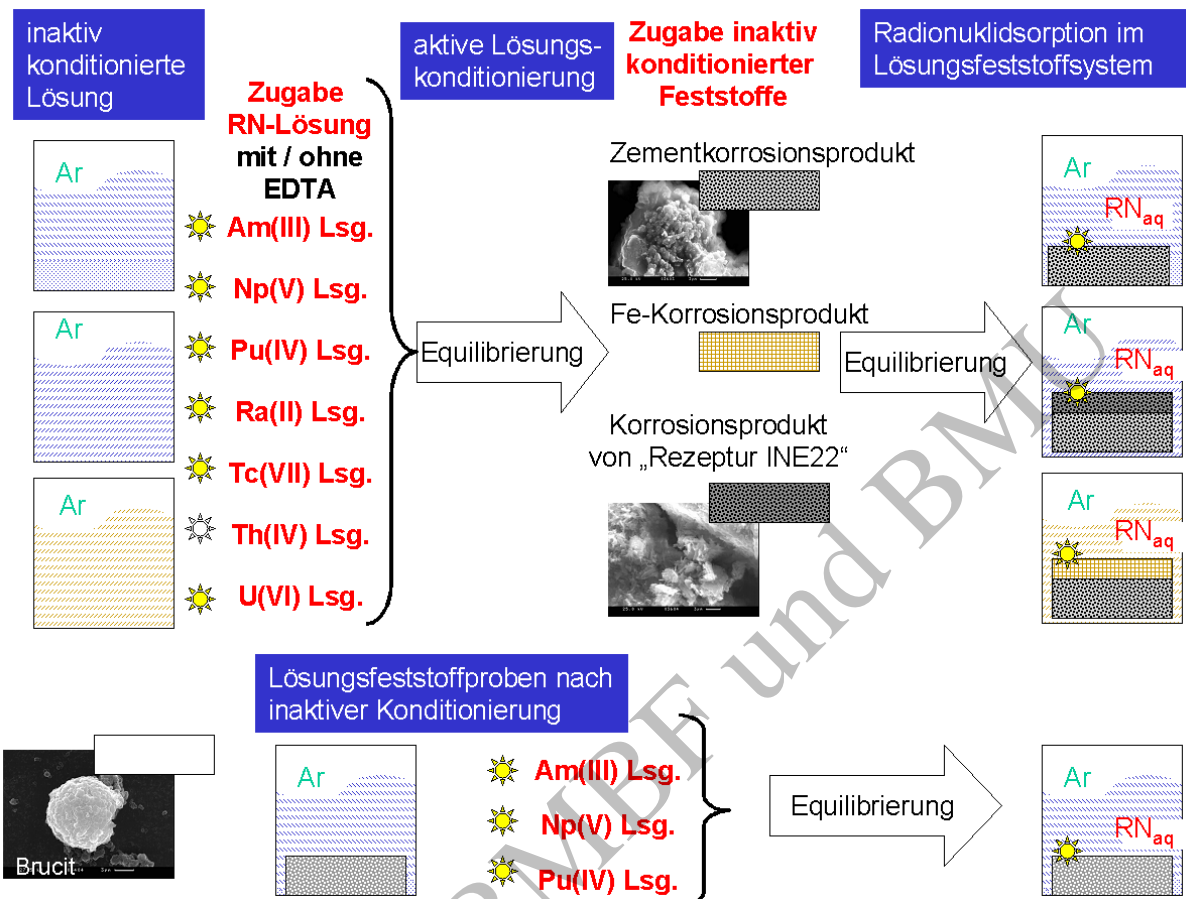


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Experimente zum Verhalten der Radionuklide in standortspezifischen Salzlösungen in Gegenwart von Feststoffen.

3.4 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse und Vergleich mit thermodynamischen Modellrechnungen

3.4.1 Überprüfung der thermodynamischen Datenbasis

3.4.1.1 Thermodynamische Daten der Mg-Na-H-OH-Cl-H₂O-Matrix

Die thermodynamischen Daten (Löslichkeitskonstanten) und Stabilitätsbereiche von Brucit und Mg-Oxychlorid wurden experimentell ermittelt (Abbildung 23). Darüber hinaus wurde nachgewiesen, dass der Datensatz von Harvie, Møller und Weare (Harvie et al., 1984) für das System Mg-Na-H-OH-Cl-H₂O (25°C) über den gesamten Konzentrationsbereich zur Berechnung der sich einstellenden H⁺-Konzentrationen bzw. pH-Werte in verdünnten bis konzentrierten NaCl- und MgCl₂-Lösungen geeignet ist.

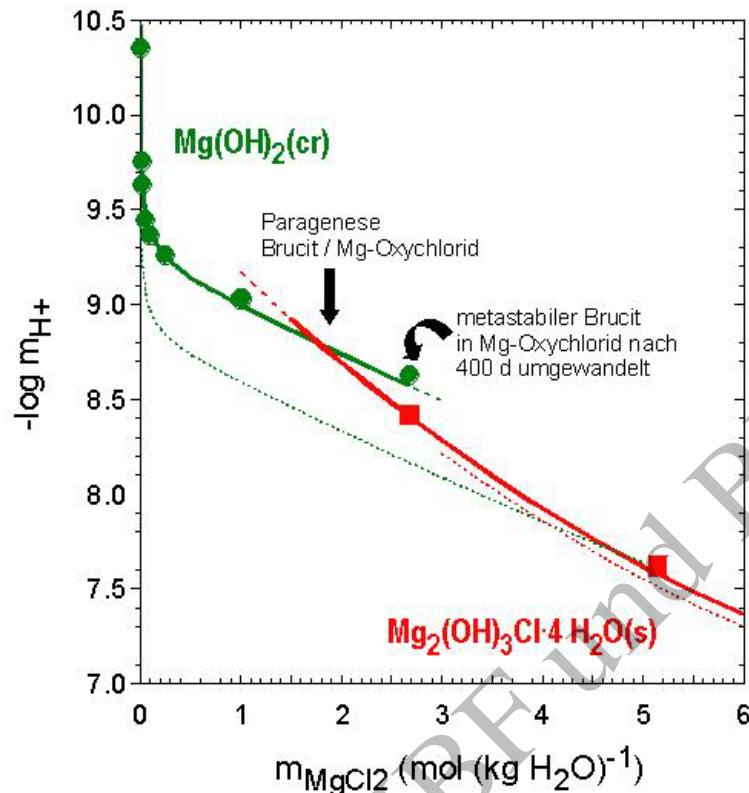


Abbildung 23: $-\log m_{H^+}$ als Funktion der $MgCl_2$ -Konzentration im System $Mg-Na-H-OH-Cl-H_2O$ (Altmaier et al., 2003).

Der Gleichgewichtswert der Mg-Oxychlorid-Brucit-Paragenese im reinen $MgCl_2$ - $Mg(OH)_2$ -System liegt bei $-\log m_{H^+} = 8.8$ (entsprechend $pH_{EQ3/6} = 7.9$). Die berechneten und gemessenen Werte im Gleichgewicht mit Brucit werden durch die grüne Kurve bzw. die grünen Kreise, die berechneten und gemessenen Werte im Gleichgewicht mit Mg-Oxychlorid durch die rote Kurve bzw. die roten Kästchen symbolisiert.

3.4.1.2 Thermodynamische Daten zur Löslichkeit von Actiniden im $Mg-Na-H-OH-Cl-H_2O$ -System

Löslichkeit von Am(III) / trivalenten Actiniden: Experimentelle Löslichkeitsdaten für $Am(OH)_3(s)$ und $Nd(OH)_3(s)$ in verdünnten und konzentrierten NaCl-Lösungen stimmen gut miteinander überein⁻¹⁰⁻. In Modellrechnungen für konzentrierte NaCl-Lösungen bewirken die aus spektroskopischen Daten ermittelten Ion-Ion-Wechselwirkungsparameter für den Komplex $An(OH)_2^+$ im relevanten pH-Bereich von $8.5 \leq -\log(m_{H^+}) \leq 11.5$ eine gewisse Überschätzung der Löslichkeit um ≤ 1 log-Einheit. Die experimentellen Daten für Nd(III)-Hydroxid in 0.25 und $2.67 \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ $MgCl_2$ sind vergleichbar mit berechneten Löslichkeiten von Am(III). In $5.15 \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ $MgCl_2$ liegen die experimentellen

⁻¹⁰⁻ Die meisten chemischen Eigenschaften von dreiwertigen Actiniden, An(III), sowie von Nd(III), La(III) und Eu(III), weisen ausgeprägte Ähnlichkeiten und Analogien auf. Demgemäß sind thermodynamische Daten, wie Aktivitätskoeffizienten aquatischer Spezies, Bildungskonstanten von Lösungsspezies und Komplexen von An(III), Nd(III) und Eu(III) einander ähnlich oder gleich. Mit Einschränkungen gilt diese Analogie auch für die Löslichkeitsprodukte der dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden.

Löslichkeitsdaten um etwa zwei Größenordnungen unterhalb der Modellvorhersagen. Kristallines $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{cr})$ wandelt sich um in eine röntgenamorphe, aber thermodynamisch stabilere (weniger lösliche), chloridhaltige Festphase $\text{NdCl}_x(\text{OH})_{3-x}(\text{am})$, was mittels REM-EDS zwar eindeutig nachgewiesen, bisher aber nicht in Form thermodynamischer Daten quantifiziert werden konnte.

Löslichkeit von Th(IV) und Pu(IV) / tetravalenten Actiniden: Die Auflösung der thermodynamisch stabilen Actiniddioxide $\text{AnO}_2(\text{cr})$ ist in neutraler und alkalischer Lösung ein irreversibler Vorgang, der zur Bildung einer löslichkeitsbestimmenden amorphen Oberfläche führt. Die aus thermochemischen Daten berechneten Löslichkeitsprodukte für die kristallinen Dioxide $\text{AnO}_2(\text{cr})$ dürfen daher nicht für Modellrechnungen benutzt werden (siehe Diskussion zu $\text{PuO}_2(\text{cr})$ in Abschnitt 4.2.3.4). Die mit $\text{ThO}_2(\text{cr})$ gemessenen Löslichkeitsdaten entsprechen den Ergebnissen für das amorphe $\text{ThO}_2(\text{am, hydr.})$ bzw. $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$. Die in neutraler und alkalischer Lösung pH-unabhängige Löslichkeit von $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ zeigt keine signifikante Abhängigkeit von der NaCl- und MgCl_2 -Konzentration. Die Löslichkeiten von Th(IV) und Pu(IV) werden (nach Abtrennung von Eigenkolloiden) durch die Neutralspezies $\text{An}(\text{OH})_4(\text{aq})$ bestimmt und sind gegeben durch:

$$\log [\text{Th}(\text{OH})_4(\text{aq})] = - 8.8 \pm 0.6$$

$$\log [\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})] = -10.4 \pm 0.5$$

Die Bildung von An(IV)-Eigenkolloiden, die langfristig metastabil vorliegen können, verursacht eine Erhöhung der Gesamtkonzentration um zwei bis drei Größenordnungen. Für die gemessene Gesamtlöslichkeit von $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ und eine analog auch für $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ zu erwartende Löslichkeitserhöhung ergeben sich in neutralen und alkalischen NaCl- und MgCl_2 -reichen Lösungen, unabhängig von pH und Chloridkonzentration, folgende Konzentrationen an kolloidal gelöstem " $\text{An}(\text{OH})_4(\text{coll})$ ":

$$\log [\text{Th}(\text{IV})]_{\text{coll}} = - 6.3 \pm 0.5$$

$$\log [\text{Pu}(\text{IV})]_{\text{coll}} = - 7.9 \pm 1.0$$

Löslichkeit von Np(V) / pentavalenten Actiniden: Für verdünnte bis konzentrierte NaCl-Lösungen zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Ergebnissen der Modellrechnungen und experimentellen Löslichkeitsdaten für $\text{NpO}_2\text{OH}(\text{s})$. Die mit amorphem $\text{NpO}_2\text{OH}(\text{am})$ bestimmten Löslichkeitsdaten in 0.25, 2.50 und 4.50 mol $\text{L}^{-1}\text{MgCl}_2$ (0.25, 2.67 und 5.15 mol·(kg H_2O) $^{-1}$) stimmen ebenfalls hervorragend mit den Modellvorhersagen überein und bestätigen damit die Qualität der thermodynamischen Datenbasis.

Löslichkeit von U(VI) / hexavalenten Actiniden: Als löslichkeitsbestimmende Festphasen in MgCl_2 - und NaCl-Lösungen wurden Meta-Schöplit ($\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$) und Natriumdiuranat ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ bzw. $\text{NaUO}_2\text{O}(\text{OH})(\text{cr})$) identifiziert. Die Löslichkeitsprodukte dieser im

Gleichgewicht mit wässrigen Lösungen befindlichen Festphasen sind deutlich höher als die aus thermochemischen Daten berechneten Werte für trocken-chemisch präpariertes, ideal kristallines $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und wasserfreies Natriumdiuranat $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7(\text{cr})$. Obwohl die Pitzer-Parameter für die in neutraler und alkalischer Lösung dominanten U(VI)-Hydroxidkomplexe zum Teil auf groben Abschätzungen basieren, findet man eine gute Übereinstimmung zwischen Modellrechnungen und experimentellen Daten in carbonatfreien NaCl- und MgCl_2 -Lösungen. Die gemessenen U(VI)-Löslichkeiten liegen im Unsicherheitsbereich der Modellvorhersagen (± 1 Größenordnung). Die Löslichkeit von $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in $5.6 \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ NaCl liegt bei $10^{-7} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ im schwach-alkalischen pH-Bereich (Brucit Stabilitätsfeld), während die Löslichkeit von $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in $5.15 \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ MgCl_2 im neutral bis schwach-alkalischen pH-Bereich (Mg-Oxychlorid Stabilitätsfeld) bei $10^{-5.5} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ liegt. Da Q-Lösung einen gewissen Anteil an NaCl ($0.4 \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$) enthält, wird im neutralen bis schwach alkalischen pH-Bereich die U(VI)-Konzentration durch das weniger lösliche $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ limitiert.

3.4.1.3 Thermodynamische Daten zur Löslichkeit von Am(III) im Ca-H-OH-Cl-H₂O-System

In Hinblick auf Einlagerungskammern für die alkalische Bedingungen und eine hohe CaCl_2 -Konzentration erwartet werden, sind neuere experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von Am(III)-Analoga in CaCl_2 -reichen Salzlösungen von Bedeutung, die von FZK-INE im Rahmen von Forschungs- und Entwicklungsarbeiten durchgeführt wurden (Abbildung 24).

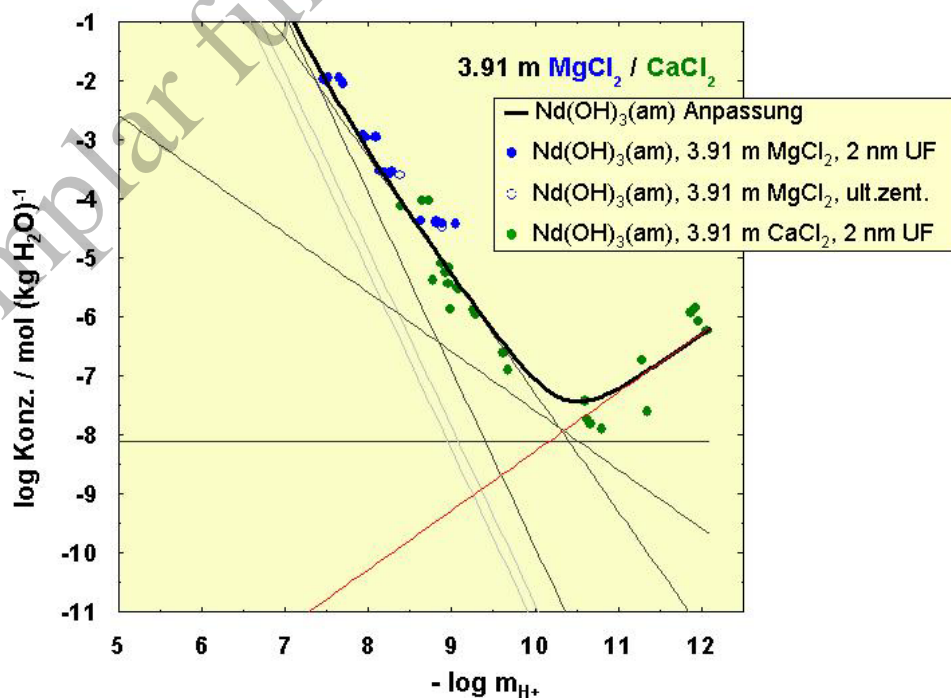


Abbildung 24: Experimentell bestimmte Nd(III) -Löslichkeiten in konzentrierter CaCl_2 - bzw. konzentrierter MgCl_2 -Lösung (Altmaier, 2006).

Es wurde in mehreren Experimentserien erstmalig die $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ -Löslichkeit als Funktion der Ionenstärke bzw. Konzentration der CaCl_2 -Matrixlösung detailliert untersucht (Altmaier, 2006). Die Ergebnisse dieser Experimente zeigen, dass in $3.91 \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$ CaCl_2 -Lösung und $\text{pH}_{\text{EQ3/6}} > 10$ (entsprechend etwa $-\log(m_{\text{H}^+}) > 11$) die Löslichkeit des Am-Analogs signifikant ansteigt. Durch weiterführende spektroskopische Untersuchungen mit Cm(III) konnte der Befund aus den Löslichkeitsexperimenten eindeutig gestützt werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Löslichkeit von Am(III) in alkalischen CaCl_2 -reichen Lösungen durch die Bildung eines anionischen Tetrahydroxokomplexes ($\text{An}(\text{OH})_4^-$) signifikant erhöht wird. Die Stabilisierung anionischer Hydroxokomplexe ist offenbar ein Phänomen, das spezifisch für CaCl_2 -reiche Salzlösungen ist, welche zuvor nicht systematisch untersucht worden waren. Es wird darauf hingewiesen, dass es sich um neue, bislang unpublizierte experimentelle Ergebnisse handelt, die so nicht erwartet wurden und für die bisher kein hinreichendes Prozessverständnis erreicht wurde.

3.4.2 Ergebnisse der Untersuchungen zum geochemischen Milieu

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Experimente zum geochemischen Milieu zusammengefasst und mit thermodynamischen Rechnungen verglichen. Die experimentellen Ergebnisse hierzu sind ausführlich in den Abschlussberichten zu Teil 1 des Experimentellen Programms und zu *Untersuchungen zur geochemischen Wirksamkeit von Versatzstoffen aus Mg-Hydroxid / Mg-Oxychlorid* beschrieben (Metz et al., 2004a; Schüßler et al., 2002). Experimentelle Ergebnisse zur zeitlichen Entwicklung des geochemischen Milieus sind im Anhang C zum Abschlussbericht von Teil 1 detailliert beschrieben (Schüßler et al., 2003a).

Der pH-Wert der Lösung ist einer der wichtigsten Parameter zur Charakterisierung des geochemischen Milieus. Der in den Experimenten gemessene pH-Wert (pH_{exp}) ist aufgrund der hohen Ionenstärke der Salzlösungen lediglich eine operative Größe ohne physikalische Bedeutung (Fanghänel et al., 1996; Felmy et al., 1991). Zum Vergleich der experimentellen Ergebnisse werden die pH_{exp} -Werte in die molalen H^+ -Konzentrationen ($-\log m_{\text{H}^+}$) oder in $\text{pH}_{\text{EQ3/6}}$ (pH-Wert definiert über die Splitting-Konvention im Pitzer-Formalismus des Programmpakets EQ3/6; siehe Anhang) umgerechnet.

In den binären und ternären Lösungsfeststoffsystemen, in denen Zementstein vorhanden ist, bestimmt Zementstein weitgehend die Einstellung des pH-Wertes und die Konzentrationen der Hauptlösungsspezies (Tabelle 9). Mit Ausnahme der nicht standortspezifischen Experimente, die im CO_2 -Gasstrom durchgeführt wurden, liegt nach der Equilibrierung der pH-Wert in allen Experimenten im Bereich zwischen $6.6 \leq \text{pH}_{\text{exp}} \leq 6.9$ (das entspricht $7.8 \leq \text{pH}_{\text{EQ3/6}} \leq 8.1$). Bei den experimentellen V/m-Verhältnissen ($5 - 100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) wurde in allen Systemen während der inaktiven Konditionierung die Bildung von Mg-Oxychlorid als Reaktionsprodukt der Umsetzung von Zementstein oder der Umsetzung von Brucit mit den

MgCl₂-reichen Salzlösungen gebildet. Mittels thermodynamischer Rechnungen wurde ermittelt, dass erst bei erheblich kleineren Verhältnissen von Q-Lösung zu Zement bzw. von Q-Lösung zu Brucit ($V/m \ll 2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) eine Neubildung von Brucit erwartet wird. In 1:1-Gebindeexperimenten mit Q-Lösung (bspw. Fass #34, Kienzler et al., 2004), die sehr geringe V/m-Verhältnisse aufweisen, wird die Bildung von Brucit neben Mg-Oxychlorid beobachtet. Die Paragenese Brucit / Mg-Oxychlorid führt zu einem gepufferten geochemischen Milieu mit einem um bis zu einer Einheit höheren pH-Wert ($\text{pH}_{\text{EQ3/6}} \approx 8 - 9$) im Vergleich zum geochemischen Milieu mit Mg-Oxychlorid.

Im Unterschied zu den Lösungsfeststoffsystemen ohne Eisen wurden in den Experimenten des Systems Q-Lösung / Zement / Eisen relativ niedrige Redoxpotentiale gemessen. Im Anhang ist ausführlich dargelegt, dass Messungen und Berechnungen des Redoxpotentials in konzentrierten Salzlösungen mit großen Unsicherheiten verbunden sind. Insofern können diese auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse zur Entwicklung des Redoxpotentials nur qualitativ interpretiert und nicht quantitativ für Modellrechnungen verwendet werden.

Die Analyse der Lösungszusammensetzungen und der festen Sekundärphasen bestätigen die Ergebnisse thermodynamischer Rechnungen zur Entwicklung des geochemischen Milieus in Anwesenheit von Zementstein, Mg(OH)₂-haltiger Puffer- / Versatzmaterialien und Eisen. Nachfolgend wird auf die Ergebnisse der untersuchten Lösungsfeststoffsysteme im Einzelnen eingegangen. Der wichtigste Indikator für den Reaktionsfortschritt ist in allen Systemen der pH-Wert. Im Fall der Zementkorrosion können zusätzlich die Konzentrationen an Ca und Sulfat als Reaktionsfortschrittsindikatoren verwendet werden.

Tabelle 9: Zusammensetzungen der Lösungen nach Equilibrierung von repräsentativen Lösungsfeststoffsystemen.

	Q/Zement	Q/Zement/Fe	Q/Zement/ Rezeptur INE22	Q/Brucit- Granulat
Mg ²⁺ mol (kg H ₂ O) ⁻¹	4.0	4.1	4.1	3.9
Na ⁺ mol (kg H ₂ O) ⁻¹	0.4	0.4	0.4	0.4
K ⁺ mol (kg H ₂ O) ⁻¹	0.4	0.5	0.4	0.6
Ca ²⁺ mol (kg H ₂ O) ⁻¹	0.2	0.1	0.2	0
Cl ⁻ mol (kg H ₂ O) ⁻¹	8.9	9	9	8.7
SO ₄ ²⁻ mol (kg H ₂ O) ⁻¹	0.003	0.0001	0.004	0.2
pH _{EQ36}	8.0	8.0	8.0	8.0
pH _{exp}	6.7	6.7	6.7	6.8
-log m _{H+}	8.9	8.9	8.9	8.9

3.4.2.1 Umsetzung von Zementstein in Q-Lösung

Thermodynamische Rechnungen zur Korrosion von Zementstein in Q-Lösung beschreiben, wie sich die Konzentration an Ca^{2+} und OH^- in Lösung erhöht und infolgedessen der pH der resultierenden Lösung ansteigt (Abbildung 25). Bereits nach einem relativ geringen Umsatz von Zement ($Z_i(\text{Zement}) < 0.001 \text{ kg Zement } (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$) kommt es zur Ausfällung von Mg-Oxychlorid, wodurch OH^- verbraucht wird und der pH im Vergleich zur Ca^{2+} -Konzentration weniger ansteigt. Erreicht die Lösung $8.5 < \text{pH}_{\text{EQ3/6}} < 9$, so wird bei fortlaufender Zementkorrosion die Lösung durch die Bildung von Brucit im Gleichgewicht mit Mg-Oxychlorid gepuffert. Bei einem relativ niedrigen Verhältnis von Q-Lösung zu Zementmasse ($V/m \ll 2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) kann die Zementkorrosion soweit fortschreiten, dass die Pufferkapazität des Systems überschritten wird, die Mg^{2+} -Konzentration in der Lösung erheblich abnimmt und $\text{pH}_{\text{EQ3/6}}$ -Werte größer 11 erreicht werden. In den Laborversuchen des *Experimentellen Programms* wurden diese niedrigen V/m-Verhältnisse nicht untersucht. Abbildung 25 zeigt, dass pH-Anstieg und Mg^{2+} -Konzentrationsabnahme gegenläufig sind.

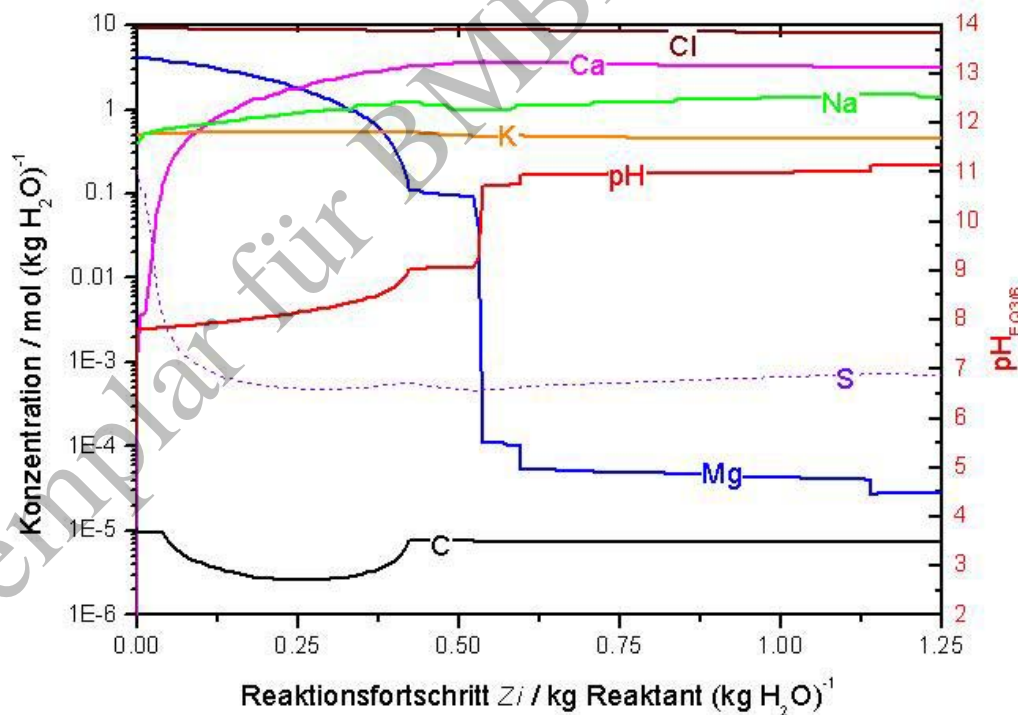


Abbildung 25: Thermodynamisch berechnete Änderung der Lösungszusammensetzung als Folge der Umsetzung von Zementstein in Q-Lösung.

Die Konzentration von Kalium wird durch die Zementkorrosion praktisch nicht beeinflusst. Die Cl^- - und Na^+ -Konzentrationen verringern sich leicht infolge der Zementkorrosion und der Bildung Cl -haltiger Sekundärphasen, wie Friedelsches Salz ($3\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaCl}_2:10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$). In

der Simulation wird die Sulfatkonzentration durch die Bildung von Anhydrit ($\text{CaSO}_4(\text{s})$) um drei Größenordnungen verringert. Die Bildung von Sekundärphasen und die Veränderungen der Lösungs-Zusammensetzung bedingen sich gegenseitig. Die stetige Bildung von Mg-haltigen Festphasen, insbesondere von Mg-Oxychlorid und Brucit, führt zur Abnahme der Mg^{2+} -Konzentration in der Lösung. Durch die Wechselwirkung mit der Lösung wird ein Hauptbestandteil des Zementprodukts, CaO, aufgelöst. Einerseits steigt damit die Ca^{2+} -Konzentration, andererseits wird Ca in sekundäre Festphasen, wie Friedelsches Salz oder Ca-Sulfatfestphasen, eingebaut.

In den Laborversuchen zur Reaktion von Q-Lösung mit Zementsteinpulver wird innerhalb weniger Tage ein stationärer Zustand mit praktisch konstanter Lösungszusammensetzung erreicht. Aufgrund der experimentell untersuchten V/m-Verhältnisse ($5 - 100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) sind die maximalen Zementumsätze auf den Bereich unter $Z_i(\text{Zement}) \approx 0,3 \text{ kg Zement (kg H}_2\text{O)}^{-1}$ beschränkt. Die Experimente im System Q-Lösung / Zement zeigen neben dem Anstieg des pH-Werts auf $\text{pH}_{\text{EQ3/6}} 7,9$ bis $8,1$ einen Anstieg der Ca-Konzentration (bis auf $10^{-1} \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$ mit abnehmendem V/m) und eine Verringerung der Sulfatkonzentration (bis zu $10^{-1} \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$ mit steigendem V/m). Die gemessenen Mg-, K- und Na-Konzentrationen sind über den gesamten Beobachtungszeitraum von über fünf Monaten nahezu konstant. Die Messwerte der Reaktionsfortschrittsindikatoren pH, Ca-Konzentration und Sulfatkonzentration unterscheiden sich nur unwesentlich von den für die experimentellen V/m-Verhältnisse berechneten Lösungskonzentrationen (Abbildung 25, Abbildung 31 und Tabelle 9). Parallel zu den Änderungen in der Lösung kommt es im Festkörper des Systems Q-Lösung / Zement innerhalb weniger Tage zu einem Ca-Mg-Austausch. Ca aus dem Zementstein gelangt in Lösung, während die Mg-Stoffmenge im Festkörper durch die anfängliche Bildung von Brucit und die nachfolgende Bildung einer Mg-Chloridhydroxohydratphase (ähnlich Mg-Oxychlorid) ansteigt. In den Röntgendiffraktogrammen der konditionierten Feststoffproben zeigt sich dies u.a. durch die starke Abnahme der Reflexe von Portlandit ($\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$) und der CSH-Phasen sowie durch die Neubildung eines hydratisierten Mg-reichen Silicatgels (Abbildung 26). Als dominierende Ca-Sekundärphase wird Friedelsches Salz nachgewiesen.

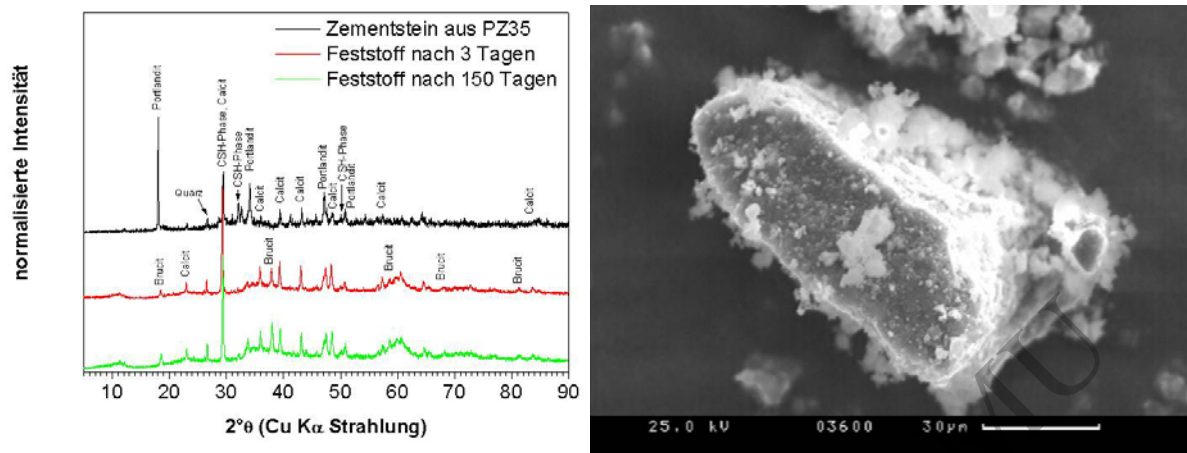


Abbildung 26: Röntgendiffraktogramme des Systems Q-Lösung / Zementstein für verschiedene Reaktionszeiten und REM-Aufnahme eines hydratisierten Mg-reichen Silicatgels im korrodierten Zementstein.

3.4.2.2 Umsetzung von Mg-Depot „Rezeptur INE22“ in Q-Lösung

Thermodynamische Rechnungen ergeben, dass für die untersuchten V/m-Verhältnisse die Brucit-Komponente des Mg-Depots „Rezeptur INE22“ in Q-Lösung instabil ist. Daher reagiert das Mg-Depot „Rezeptur INE22“ mit der Lösung, wodurch einerseits die Mg^{2+} -Konzentration deutlich abnimmt, andererseits die Ca^{2+} -Konzentration und der pH ansteigen (Abbildung 27). Infolge der Brucit/Mg-Oxychlorid-Umwandlung und einer damit einhergehenden Abnahme der Mg^{2+} -Lösungskonzentration kommt es bei geringem Umsatz zur Nachlösung der Halit-Komponente des Mg-Depots „Rezeptur INE22“ und zu einem Anstieg der Na^+ -Konzentration. Der geringfügige Anstieg der Ca^{2+} -Konzentration ist auf die Auflösung des Dolomitmalkhydrat-Gels im Mg-Depot „Rezeptur INE22“ zurückzuführen. Der Anstieg des pH-Werts bei geringer Abnahme der Magnesiumkonzentration wird durch die Auflösung von Brucit bei gleichzeitiger Fällung von Mg-Oxychlorid verursacht (siehe Gleichung (2) Abschnitt 2.2.3.3). Für sehr niedrige V/m-Verhältnisse ($<0.9 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) wird eine maximale Umsetzung des Mg-Depots „Rezeptur INE22“ berechnet, da sich für diese Verhältnisse Brucit-Sättigung einstellt. In diesem Stadium wird das System aus Mg-Depot „Rezeptur INE22“ durch ein Gleichgewicht von Brucit und Mg-Oxychlorid bei $pH_{EQ3/6} \approx 9$ gepuffert.

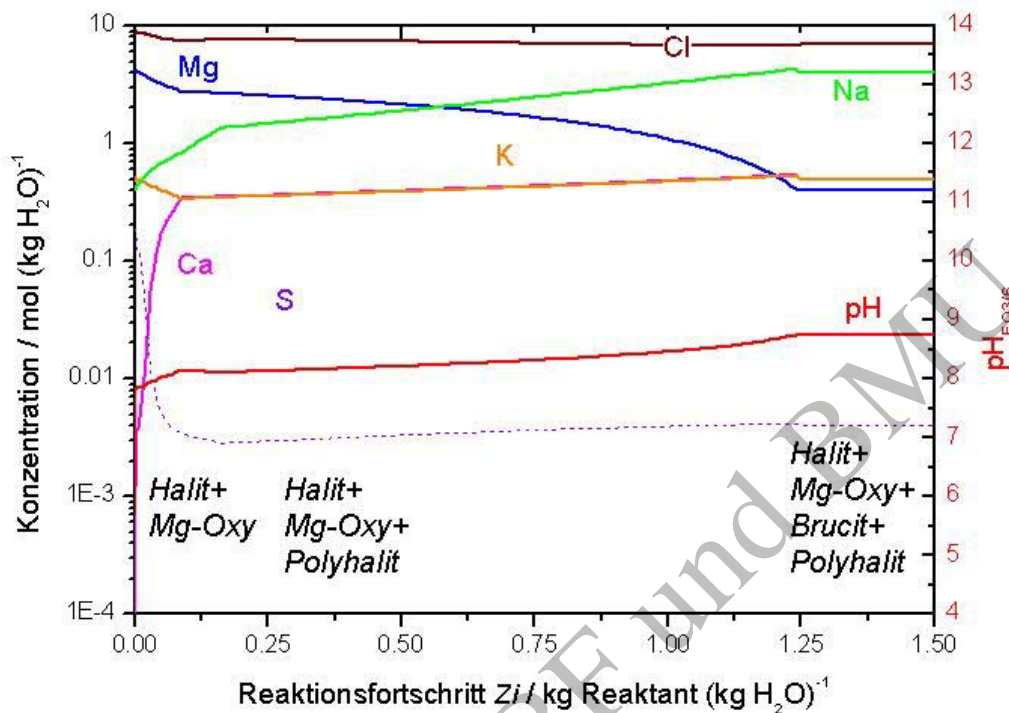


Abbildung 27: Thermodynamisch berechnete Änderung der Lösungszusammensetzung als Folge der Umsetzung von Mg-Depot „Rezeptur INE22“ in Q-Lösung.

Die experimentellen Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen der thermodynamischen Modellrechnungen für das System aus Mg-Depot „Rezeptur INE22“ und Q-Lösung gut überein. Im Experiment wurde beobachtet, dass sich innerhalb von drei Tagen die Lösungszusammensetzung (insbesondere der pH-Wert und die Mg-Konzentration) durch den Kontakt von Q-Lösung mit dem Mg-Depot „Rezeptur INE22“ änderte. In den folgenden sechs Monaten kam es nur noch zu geringfügigen Änderungen, bis sich ein stationärer (gepufferter) Zustand bezüglich der Lösungszusammensetzung einstellte, d.h. es wurde innerhalb der analytischen Genauigkeit keine weitere Änderung der Konzentrationen beobachtet. Die gepufferte Lösung unterscheidet sich von einer Q-Lösung im Wesentlichen durch einen um mehr als eine Einheit höheren pH-Wert ($\text{pH}_{\text{EQ3/6}} \approx 8.1$), eine etwas geringere Mg-Konzentration (4.0 gegenüber $4.4 \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$) und eine geringere Ionenstärke (13 gegenüber $14 \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$). Durch die Reaktion in Q-Lösung wurden Spuren an Ca und Al aus dem Mg-Depot „Rezeptur INE22“ in die Lösung freigesetzt. Die Röntgenbeugungsanalysen (Abbildung 28) zeigen im Festkörper eine Abnahme der Korngröße des Brucits und eine Zunahme des Anteils an Mg-Oxychlorid. Im Unterschied zu den Berechnungen, die für die untersuchten V/m-Verhältnisse eine vollständige Umsetzung von Brucit zu Mg-Oxychlorid ergaben, ist in den konditionierten Feststoffproben noch Brucit enthalten. Dieser Befund zeigt, dass die Reaktion des Mg-Depots „Rezeptur INE22“ mit der Q-Lösung innerhalb des

Beobachtungszeitraums sich an ein Gleichgewicht angenähert, jedoch noch kein vollständiges thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hatte. Die Messwerte des Reaktionsfortschrittsindikators pH unterscheiden sich nur unwesentlich von den theoretischen pH-Werten (Abbildung 27 und Abbildung 30), die für die untersuchten V/m-Verhältnisse berechnet wurden.

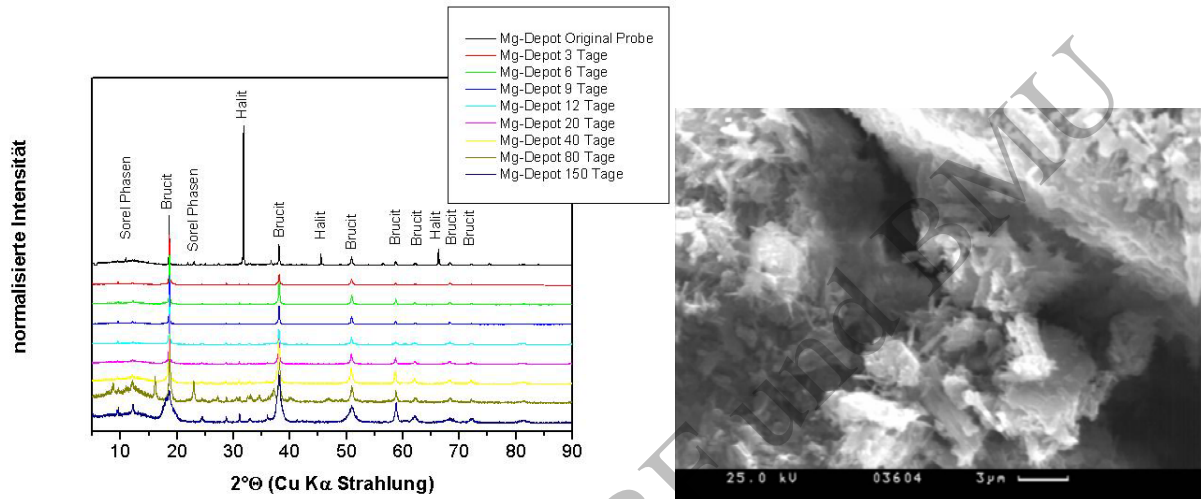


Abbildung 28: Röntgendiffraktogramme des Systems Q-Lösung / „Rezeptur INE22“ für verschiedene Reaktionszeiten und REM-Aufnahme des mit Q-Lösung konditionierten Mg-Depots „Rezeptur INE22“.

3.4.2.3 Umsetzung von Brucit und Brucit-Granulat in Q-Lösung

Die Experimente zur Entwicklung des geochemischen Milieus infolge der Umsetzung von Brucit und Brucit-Granulat ergaben, dass diese ähnlich wie das Mg-Depot „Rezeptur INE22“ innerhalb weniger Wochen mit Q-Lösung weitgehend umgesetzt werden. Abbildung 29 zeigt die gemessenen und thermodynamisch berechneten pH-Werte auf der pH_{EQ36} -Skala als Funktion des V/m-Verhältnisses der Lösungsfeststoffsysteme Q-Lösung / Brucit, Q-Lösung / Brucit-Granulat sowie Q-Lösung / „Rezeptur INE22“. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Modellrechnungen zeigen die Experimente einen konstanten pH-Wert über einen weiten V/m-Bereich ($50 \leq \text{V/m} \leq 200 \text{ mL g}^{-1}$) und einen geringen Anstieg von ≤ 0.2 pH-Einheiten bei sehr geringen V/m-Verhältnissen. Die Unterschiede in den Anionen- und Kationenkonzentrationen der untersuchten Lösungsfeststoffsysteme und V/m-Verhältnisse sind relativ gering, deuten jedoch einen Trend zu abnehmenden Mg- und Cl-Konzentrationen bei abnehmendem Q-Lösung- / Brucit-Verhältnis (V/m) an. Die sich einstellenden Lösungszusammensetzungen sind mit denen vergleichbar, die aus der die Equilibrierung der Lösungsfeststoffsysteme Q-Lösung / Zement / „Rezeptur INE22“ und Q-Lösung / „Rezeptur INE22“ resultieren (Tabelle 9).

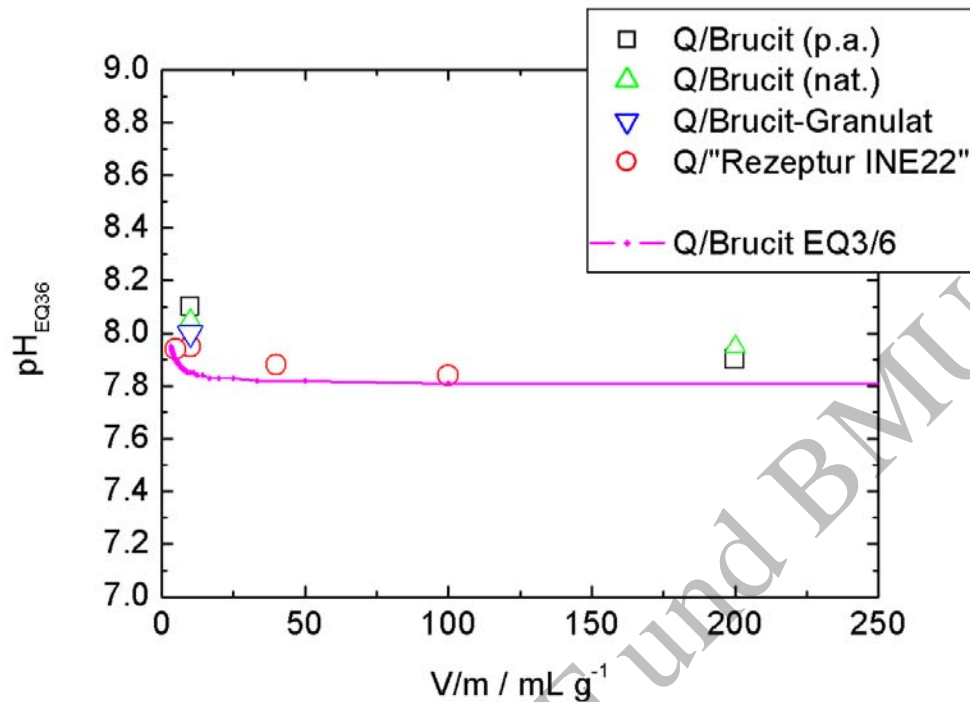


Abbildung 29: Vergleich der experimentell bestimmten und thermodynamisch berechneten pH-Werte für die Umsetzung von Brucit, Brucit-Granulat und Mg-Depot „Rezeptur INE22“ in Q-Lösung als Funktion des V/m-Verhältnisses.

Die Kurve repräsentiert den berechneten Gleichgewichts-pH für die Umsetzung von Brucit.

Der Vergleich der gemessenen mit den thermodynamisch berechneten Lösungszusammensetzungen, insbesondere der pH-Werte, deuten einerseits darauf hin, dass die untersuchten Lösungsfeststoffsysteme innerhalb von drei Monaten nahezu die jeweiligen Gleichgewichtszustände erreicht haben. Andererseits zeigt das Vorliegen von Brucit in den alterierten Feststoffproben, dass die Ausgangsstoffe noch nicht vollständig mit Q-Lösung umgesetzt sind, d.h. noch kein thermodynamischer Endzustand erreicht ist. Die thermodynamische Modellrechnung zur Umsetzung von Brucit in Q-Lösung führt zu dem Ergebnis, dass erst bei Q-Lösungs/Brucit-Verhältnissen von $V/m \ll 1 \text{ mL g}^{-1}$ die Paragenese Mg-Oxychlorid-Brucit stabil ist, hingegen bei größeren V/m-Verhältnissen nur Mg-Oxychlorid stabil und Brucit übersättigt ist (Abbildung 30).

Aufgrund der geringen Unterschiede in den gemessenen und berechneten Lösungszusammensetzungen und aufgrund der beobachteten Abnahme des Brucit-Gehalts in den alterierten Feststoffproben wird davon ausgegangen, dass sich innerhalb weniger Monate oder weniger Jahre Brucit vollständig in Mg-Oxychlorid umwandelt und sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Diese Interpretation wird durch Untersuchungen zur Reaktion von Brucit in MgCl_2 - und NaCl -Lösungen von Altmaier et al. (2003) bestätigt. In Experimenten mit 2.67 und $5.15 \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ MgCl_2 -Lösung wird innerhalb von 400 Tagen eine vollständige Auflösung von Brucit und eine Ausfällung von Mg-Oxychlorid beobachtet (Altmaier et al., 2003).

3.4.2.5 Umsetzung von Zement und Eisen in Q-Lösung

Das System Q-Lösung / Zement / Eisen zeigt hinsichtlich Konzentrationsentwicklung der Makrokomponenten keine Unterschiede zum System Q-Lösung / Zement. Die Fe-Konzentration lag über den gesamten Versuchszeitraum bei 10^{-6} - 10^{-5} mol·(kg H₂O)⁻¹. Es konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob das eingesetzte Eisen nach 150 Tagen Equilibrierungszeit zu wohldefinierten Fe(II)- und Fe(III)-Korrosionsprodukten, wie Rokühnit (Fe_{0.9}Mg_{0.1})Cl₂·2H₂O(s) und Akaganeit (β-FeOOH(s)) oder zu Magnetit (Fe(II)/Fe(III)-Spinell) umgesetzt wurde. Es wird angenommen, dass in den Experimenten auch nach 150 Tagen noch kein thermodynamisches Gleichgewicht hinsichtlich der Umwandlung von Eisenkorrosionsphasen erreicht wurde. Ähnlich wie im System Q-Lösung / Zement kommt es zu einer Umsetzung von Portlandit und CSH-Phasen. Die Messwerte der Reaktionsfortschrittsindikatoren pH sowie Ca- und SO₄-Konzentrationen unterscheiden sich innerhalb der experimentellen Ungenauigkeit nicht von den für die experimentellen V/m-Verhältnisse berechneten pH-Werten und Lösungskonzentrationen.

3.4.2.6 Zeitliche Entwicklung des geochemischen Milieus

Zeitliche Entwicklung der Umsetzung von Zementstein: Für die Laborexperimente mit Zement wurde der untersuchte PZ35-Zementstein nach Hydratisierung und Aushärten gemahlen, um in der vorgegebenen Zeit die Experimente abschließen zu können. Die zeitliche Entwicklung der Lösungszusammensetzung ist in allen Systemen mit Zementsteinpulver innerhalb von wenigen Monaten nahezu abgeschlossen. Modellrechnungen für die gewählten V/m-Verhältnisse zeigen, dass die Messwerte der Reaktionsfortschrittsindikatoren pH (Abbildung 31), Ca²⁺- und SO₄²⁻-Lösungskonzentrationen in etwa den Gleichgewichtswerten entsprechen.

Ein Vergleich der thermodynamisch berechneten Gleichgewichtskonzentrationen mit den Messdaten der 1:1-Gebindeexperimente ergibt, dass in den Zementprodukten mit hohem W/Z (0.496) die Zementkorrosion in Q-Lösung bereits nach zwölf Jahren weitgehend abgeschlossen ist und folglich keine weiteren Änderungen der Lösungszusammensetzung mehr zu erwarten sind (Abbildung 32). Aus den experimentellen Untersuchungen wird deutlich, dass der W/Z-Wert (der die Porosität der Zementprodukte beeinflusst) der wichtigste Einflussfaktor auf die Zementkorrosion in den Salzlösungen ist. So korrodieren Fässer mit W/Z < 0.32 innerhalb des Versuchszeitraums von bis zu 22 Jahren praktisch nicht. Im Gegensatz hierzu sind Fässer mit W/Z ≥ 0.5, die den in der Schachanlage Asse II eingelagerten LAW- und MAW-Fässern weitgehend entsprechen, bereits nach ungefähr zehn Jahren bezüglich der Lösungszusammensetzung als vollständig korrodiert zu betrachten. Der zeitliche Verlauf der Umsetzung der Zementprodukte in Q-Lösung kann mit dem thermodynamisch berechneten Reaktionsfortschritt der Zementkorrosion (Z_{Zement} in

Abbildung 32) korreliert werden. Aus den Ergebnissen wird näherungsweise eine zeitlich konstante Zementumsetzungsrate von 10% pro Jahr abgeleitet. Diese gilt für zementierte Abfallprodukte mit einem Wasser/Zement-Wert von 0.5 und für ein Verhältnis von Feststoffmasse zu Fluidmasse (bzw. Feststoffmasse zu Lösungsvolumen Verhältnis) von $z_{\text{Zement}} = 0.6 - 2.3 \text{ kg (kg H}_2\text{O)}^{-1}$.

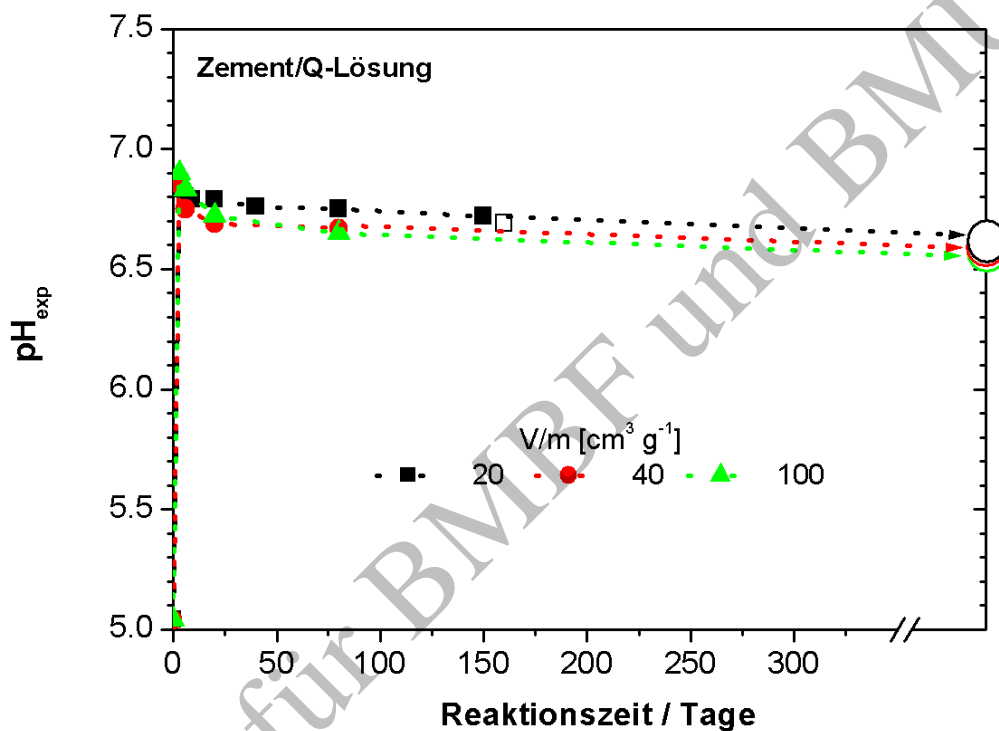


Abbildung 31: Zeitliche Entwicklung des pH_{exp} -Werts im System Q-Lösung / Zement für unterschiedliche V/m -Verhältnisse.

Die großen Kreise zeigen die für die jeweiligen V/m -Verhältnisse thermodynamisch berechneten pH -Werte.

Die Reaktion von VBA mit Q-Lösung wurde durch Auslaug- und Korrosionsexperimenten im Forschungszentrum Karlsruhe untersucht (Kluger et al., 1980). Diese Experimente mit Cs-dotierten VBA (Maßstab 1:1) erfolgten über einen Zeitraum von knapp elf Jahren. In dieser Zeitspanne wurde keine Cs-Freisetzung beobachtet. Auf Grundlage der Lösungsanalytik, mineralogischer „post mortem“ Untersuchungen an den Querschnitten und von horizontal wie vertikalen Bohrkernen sowie mechanischer Untersuchungen wurde gefolgert, dass es mindestens dreißig bis fünfzig Jahre dauert, bis eine durchgehende Korrosion der VBA in Q-Lösung erreicht wird (Kienzler et al., 2000d; Kienzler, 2003).

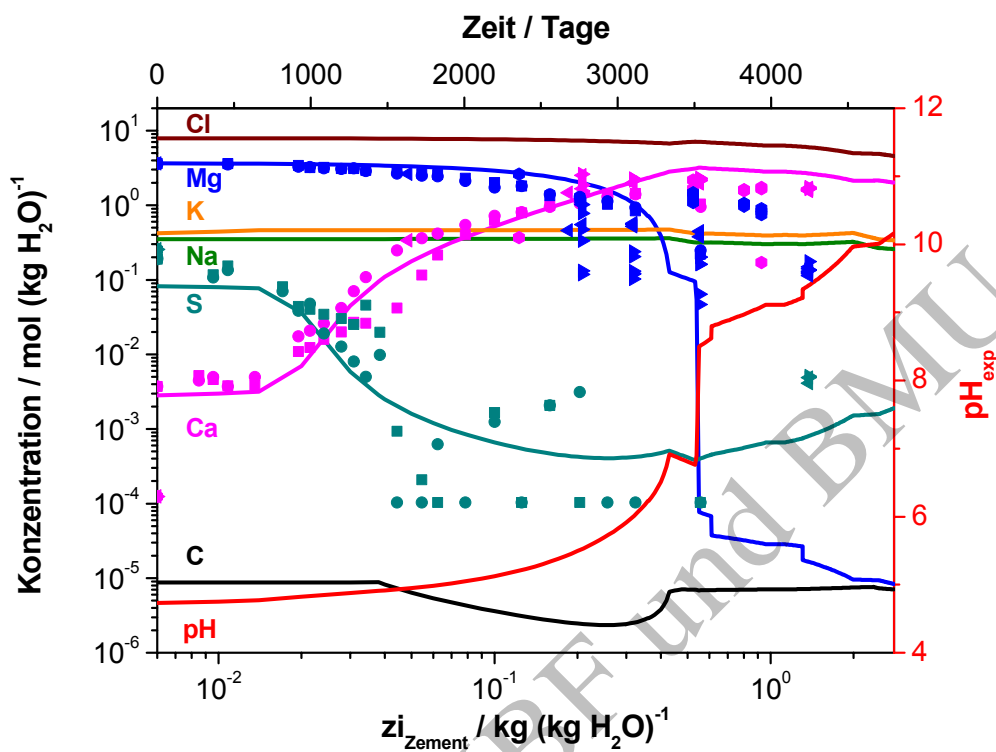


Abbildung 32: Zeitliche Zuordnung des Reaktionsfortschritts bei der Zementkorrosion in Q-Lösung mit Hilfe von Messergebnissen aus 1:1-Gebindeexperimenten (W/Z = 0.5).

Die Symbole kennzeichnen die Messwerte und die Linien die berechneten Konzentrationsänderungen.

Zeitliche Entwicklung der Umsetzung von $Mg(OH)_2$ -haltigen Puffer- / Versatzmaterialien: In den Laborversuchen zur Umsetzung von Mg-Depot „Rezeptur INE22“, Brucit-Granulat und Brucit in Q-Lösung stellte sich innerhalb von sechs Monaten ein gepuffertes geochemisches Milieu ein. Die röntgenographischen Untersuchungen der konditionierten Feststoffe zeigen, dass Brucit metastabil vorliegt und folglich im Beobachtungszeitraum keine vollständige Umsetzung stattgefunden hat. Wie oben erwähnt zeigen Untersuchungen mit Brucit in reinen $MgCl_2$ -Lösungen (Altmaier et al., 2003), dass sich metastabiler Brucit unter den experimentellen Bedingungen erst nach etwa 400 Tagen vollständig in das thermodynamisch stabile Mg-Oxychlorid umwandelt (Abbildung 23). Die pH-Werte am Ende der Experimente unterscheiden sich jedoch um weniger als 0.5 pH-Einheiten von den berechneten Gleichgewichtswerten (Abbildung 33).

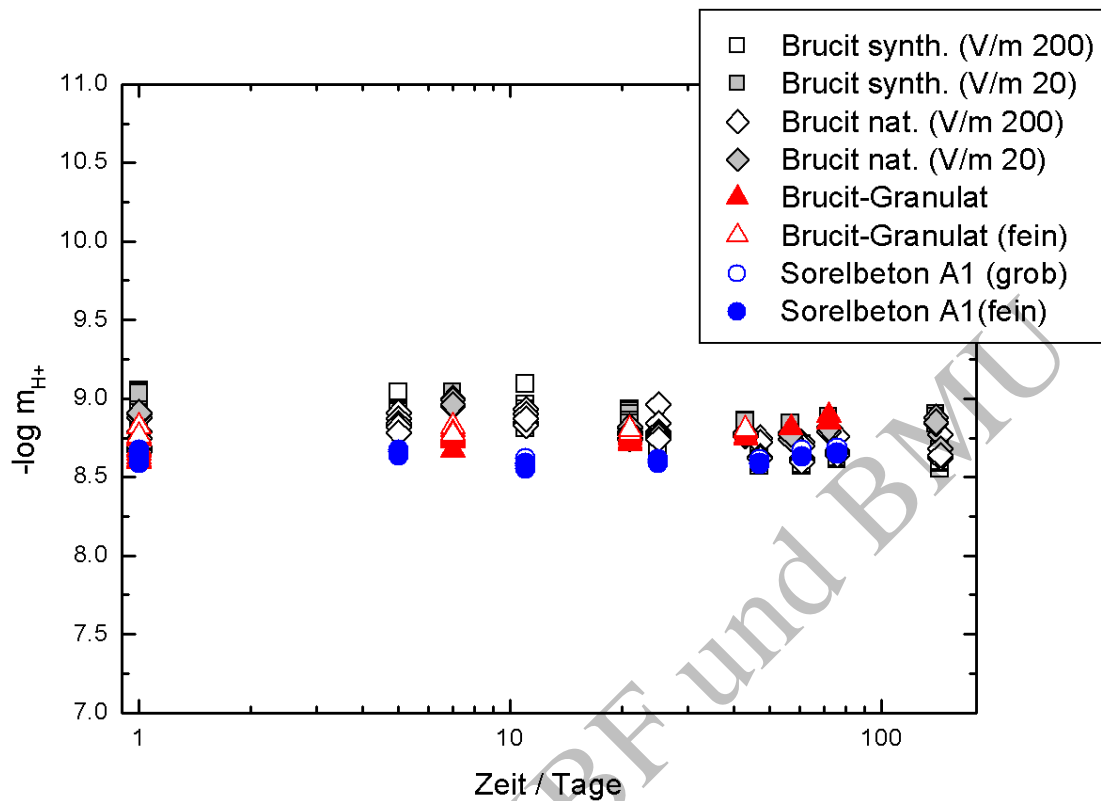


Abbildung 33: Zeitliche Änderung des pH-Werts ($-\log m_{H^+}$) bei der Umsetzung von Brucit, Brucit-Granulat und Sorelbeton A1 in Q-Lösung.

3.4.3 Überprüfung der Wirksamkeit des Mg-Depots

3.4.3.1 Begrenzung der Konzentration an gelösten anorganischen Kohlenstoffverbindungen durch das Mg-Depot

Thermodynamische Gleichgewichts-Rechnungen zum System Q-Lösung / $\text{CO}_2(\text{g})$ / Brucit oder zum System Q-Lösung / $\text{CO}_2(\text{g})$ / Mg-Depot „Rezeptur INE22“ ergeben, dass Brucit bzw. Mg-Oxychlorid in die thermodynamische Mg-Carbonatfestphase Magnesit umgewandelt werden. Langfristig wird auch eine Umsetzung von Brucit-Granulat mit $\text{CO}_2(\text{g})$ zu Magnesit erwartet. In Abhängigkeit vom Verhältnis der Stoffmengen $n(\text{CO}_2)/n(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ sollten Brucit bzw. Mg-Oxychlorid vollständig ($n(\text{CO}_2)/n(\text{Mg}(\text{OH})_2) \geq 1$) oder nur teilweise ($n(\text{CO}_2)/n(\text{Mg}(\text{OH})_2) < 1$) durch die Magnesitbildung umgesetzt werden. Es ist bekannt, dass im $\text{MgCl}_2\text{-NaCl-Mg}(\text{OH})_2\text{-CO}_2$ -System die Bildung des thermodynamisch stabilen Carbonats Magnesit sowie die Bildung des thermodynamisch stabilen Carbonats Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$) im $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-NaCl-Mg}(\text{OH})_2\text{-CO}_2$ -System mit einer sehr langsamen Kinetik erfolgen (Deelman, 2001; Jordan et al., 2001; Pokrovsky et al., 1999), während Calcit ($\text{CaCO}_3(\text{s})$) sich in Ca- und CO_2 -haltigen Systemen sehr schnell bildet. In den Batchexperimenten und Autoklavenexperimenten mit Mg-Depot „Rezeptur INE22“ wurden

metastabile Mg-Hydroxocarbonatphasen ausgefällt, hingegen wurden aufgrund der oben erwähnten langsamen Bildungskinetik keine messbaren Mengen bzw. nur geringe Mengen an Magnesit identifiziert.

Nach Abschluss der Autoklavenexperimente mit Mg-Depot „Rezeptur INE22“ bei CO₂-Überdruck konnte Magnesit neben Mg-Oxychlorid, Halit und einer Mg-Hydroxocarbonatphase nachgewiesen werden (Abbildung 34). Das Vorhandensein der Mg-Hydroxocarbonatphase weist darauf hin, dass im Experiment noch kein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht wurde. Langfristig werden sich im MgCl₂-NaCl-Mg(OH)₂-CO₂-System die metastabilen Mg-Hydroxocarbonatphasen vollständig in Magnesit umwandeln.

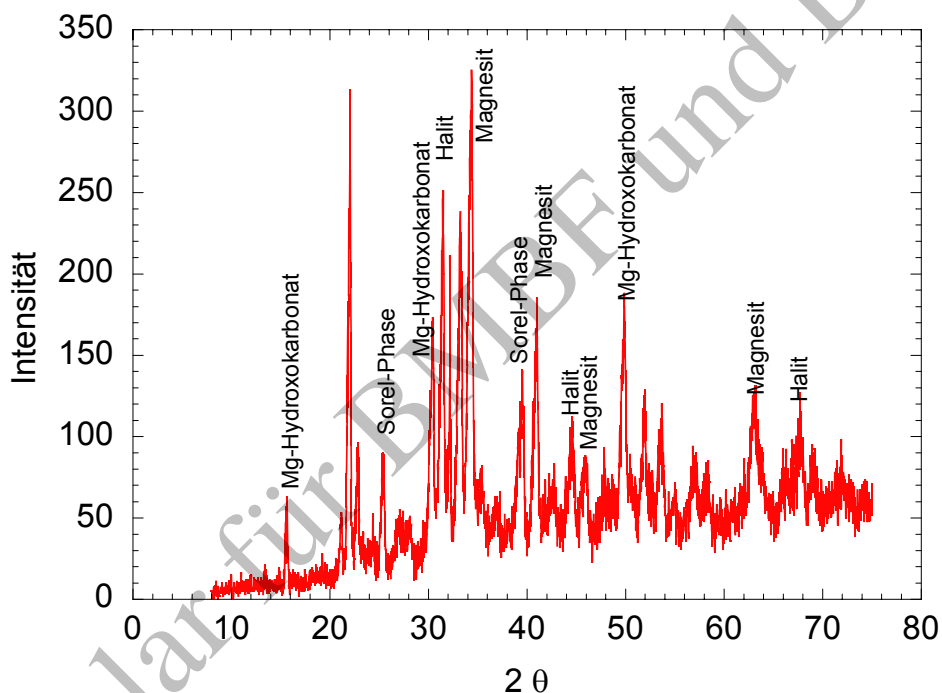


Abbildung 34: Röntgendiffraktogramm der Feststoffprobe nach Abschluss eines Autoklavenversuchs mit Mg-Depot „Rezeptur INE22“, Q-Lösung und CO₂(g) (V/m = 10 cm³ g⁻¹).

Der Einfluss von „Rezeptur INE22“ auf die DIC-Konzentration wurde in den Batchexperimenten durch Zugabe relativ hoher Mengen an DIC (0.1 – 0.5 mol (kg H₂O)⁻¹) in Form von Na-Hydrogencarbonat bzw. Na-Hydrogencarbonat/Na-Carbonat) zu MgCl₂-reichen Salzlösungen untersucht. In Abwesenheit von Mg-Depot „Rezeptur INE22“ wurden die gelösten anorganischen Kohlenstoffverbindungen nicht stöchiometrisch sondern nur zum Teil durch das gelöste Mg²⁺ gefällt. Selbst nach neun Monaten Versuchsdauer lag noch eine DIC-Konzentration von etwa 10⁻² mol·(kg H₂O)⁻¹ vor. Bei dieser DIC-Konzentration kann es zu einer signifikanten Carbonatkomplexierung von vier- und sechswertigen Actiniden kommen (Altmaier et al., 2006). In Anwesenheit von Mg-Depot „Rezeptur INE22“ wird die DIC-Konzentration in allen betrachteten Salzlösungen innerhalb von vier Monaten auf 2·10⁻³

$\leq \text{DIC} \leq 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ verringert. Bei einer Konzentration von gelösten anorganischen Kohlenstoffverbindungen von $\text{DIC} \leq 10^{-3} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ wird keine signifikante Carbonatkomplexierung vierwertiger Actiniden erwartet (Abbildung 35). Die gemessenen Konzentrationen liegen in dem Bereich, der sich aus Rechnung für die Bildung von metastabilem Hydromagnesit ergibt.

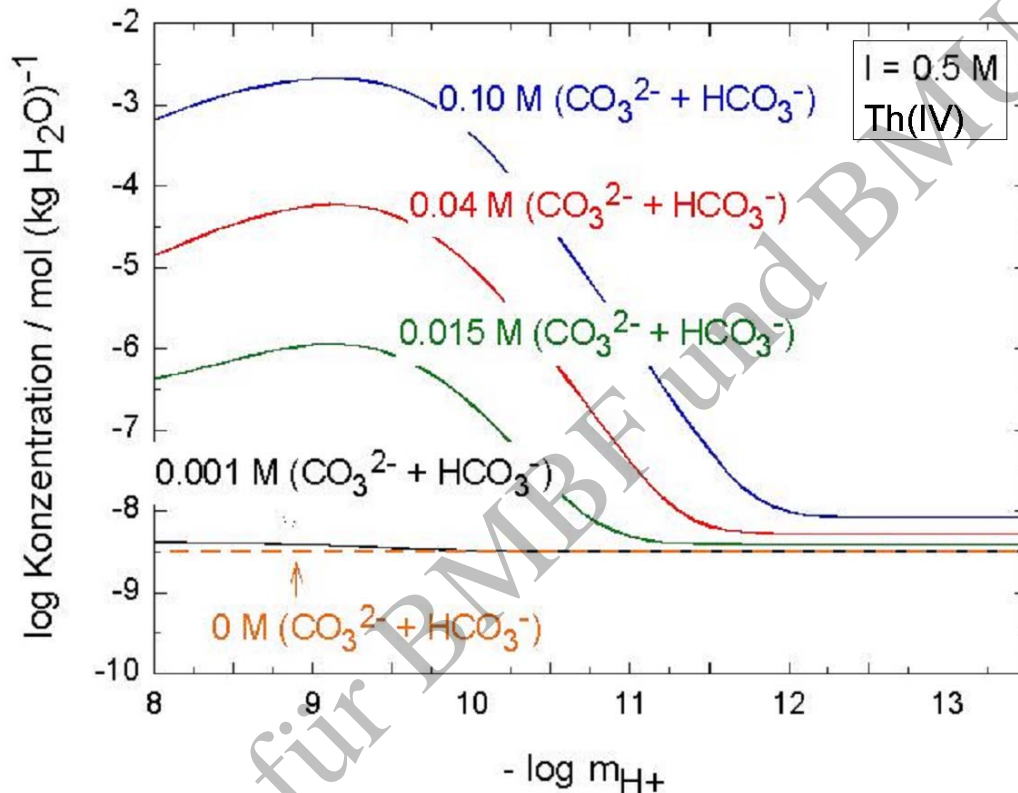


Abbildung 35: Th(IV)-Löslichkeit als Funktion von $-\log m_{\text{H}^+}$ und der Konzentration der gelösten anorganischen Kohlenstoffspezies CO_3^{2-} und HCO_3^- (nach Altmaier et al., 2006; Klenze et al., 2004).

Bei den Untersuchungen des ternären Systems Q-Lösung / Brucit / $\text{CO}_2(\text{g})$ wurden metastabile Mg-Hydroxocarbonatphasen und Mg-Hydroxochlorocarbonatphasen gebildet. In den Parallelexperimenten mit dem System Q-Lösung / Brucit / Zement / $\text{CO}_2(\text{g})$ wurde die Bildung von Calcit neben den Mg-Hydroxochlorocarbonatphasen nachgewiesen (Metz et al., 2005b). Allerdings konnte die Bildung von Magnesit in diesen Experimenten nicht nachgewiesen werden. Da die Experimente für die Systeme Q-Lösung / Brucit / $\text{CO}_2(\text{g})$ und Q-Lösung / Brucit / Zement / $\text{CO}_2(\text{g})$ bei einem kontinuierlichen CO_2 -Gasstrom durchgeführt wurden, bleiben die gemessenen DIC-Konzentrationen auf Grund des unendlichen CO_2 -Reservoirs relativ hoch ($\approx 10^{-2} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$). Dies entspricht nicht standortspezifischen Bedingungen, so dass diese Ergebnisse nicht auf die Einlagerungskammern übertragen werden können. Die stichpunktartigen Untersuchungen zur Wechselwirkung von Brucit bzw. Brucit-Granulat mit Q-Lösung und anorganischen Kohlenstoffverbindungen ergeben, dass sich unter den experimentellen Randbedingungen beide Materialien in vergleichbarer Weise

wie „Rezeptur INE22“ verhalten. Es ist daher als plausibel anzunehmen, dass bei begrenztem CO₂-Reservoir Brucit bzw. Brucit-Granulat ebenso schnell wie „Rezeptur INE22“ die DIC-Konzentration soweit begrenzen wird, dass eine DIC $\leq 10^{-3}$ mol·(kg H₂O)⁻¹ erreicht wird. Durch die für hinreichend lange Zeiten erwartete Umwandlung von Hydromagnesit zu Magnesit wird sich eine noch geringere DIC-Konzentration (DIC < 10⁻⁵ mol·(kg H₂O)⁻¹) einstellen.

3.4.3.2 Einfluss Mg(OH)₂-haltiger Puffer- / Versatzmaterialien auf die Rückhaltung von Actiniden

Der Einfluss Mg(OH)₂-haltiger Puffer- / Versatzmaterialien auf die Rückhaltung von Actiniden in MgCl₂- und NaCl-reichen Salzlösungen wurde zum einen in Systemen mit hohem TIC-Inventar und zum anderen in TIC-armen Systemen untersucht.

Mg-Depot „Rezeptur INE22“ bei hohem TIC-Inventar: In Batchexperimenten wurde der Effektdie Auswirkung des Mg-Depots „Rezeptur INE22“ auf die Pu-Konzentration bei Zugabe relativ hoher Mengen an DIC (0.04 – 0.5 mol·(kg H₂O)⁻¹ Na-Hydrogencarbonat/Na-Carbonat) untersucht. In Abwesenheit von Mg-Depot „Rezeptur INE22“ wurde in konzentrierter NaCl-Lösung das experimentell eingesetzte Pu-Inventar (10⁻⁸ mol·(kg H₂O)⁻¹) durch Carbonatkomplexierung quantitativ in Lösung gehalten (rote offene Symbole in Abbildung 36). In den Experimenten mit MgCl₂-haltigen Salzlösungen (durch NaCl-Lösung verdünnte Q-Q-Lösung und durch H₂O verdünnte Q-Lösung⁻¹¹⁻) kam es innerhalb von 300 Tagen zu einer Verringerung der DIC-Konzentration und zu einer Herabsetzung der Pu-Konzentration (blaue offene Symbole in Abbildung 36). In Anwesenheit von Mg-Depot „Rezeptur INE22“ wurde in den Experimenten mit einer anfänglich hohen DIC-Konzentration die Pu-Konzentration innerhalb von zwei Monaten in allen untersuchten Salzlösungen um zwei bis vier Größenordnungen auf $\leq 10^{-10}$ mol·(kg H₂O)⁻¹ verringert. Parallel dazu verringerte sich die DIC-Konzentration auf < 10⁻² mol·(kg H₂O)⁻¹. Aufgrund der niedrigen Pu-Messwerte (<10⁻⁹ mol·(kg H₂O)⁻¹) kann in Anwesenheit von Mg-Depot „Rezeptur INE22“ eine signifikante Carbonatkomplexierung von vierwertigem Pu ausgeschlossen werden. Dieses Ergebnis ist auf andere vierwertige Actiniden (Np(IV), Th(IV) und U(IV)) übertragbar.

⁻¹¹⁻ In reiner Q-Lösung wird bei Zugabe von anorganischen Kohlenstoffverbindungen in Form von gelöstem oder löslichem Carbonat oder Hydrogencarbonat (CO₃²⁻/HCO₃⁻-haltige Lösungen oder Alkalicarbonat bzw. Alkalihydrogencarbonat) CO₂-Gas gebildet. Da CO₂(g) unter atmosphärischem Druck aus Q-Lösung signifikant entweicht, wird die DIC-Konzentration erheblich verringert. Die zu untersuchenden DIC-Konzentrationen können entweder durch Verwendung von sog. verdünnten Q-Lösungen, durch neutral bis alkalische MgCl₂-reiche Lösungen oder durch Autoklavenexperimente mit Q-Lösung bei CO₂-Überdruck erreicht werden.

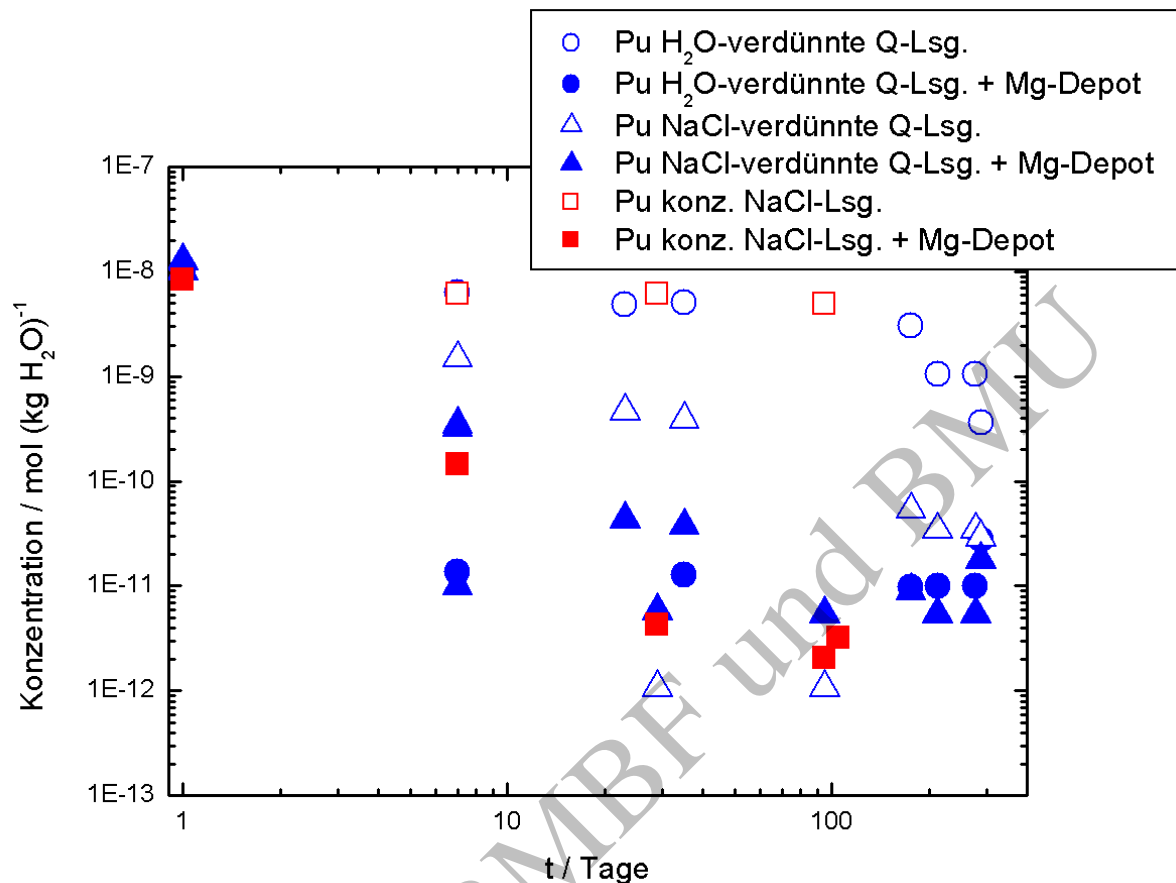


Abbildung 36: Zeitliche Änderung der Pu-Konzentration in Experimenten mit und ohne Mg-Depot „Rezeptur INE22“ bei einer anfänglichen DIC-Konzentration zwischen 0.04 und $0.5 \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$.

Gefüllte Symbole stehen für Experimente mit Feststoff (Mg-Depot) und offene Symbole für feststofffreie Vergleichsexperimente.

Brucit und Mg-Depot „Rezeptur INE22“ bei geringem TIC-Inventar: Wird den MgCl_2 - und NaCl -reichen Salzlösungen nur eine geringfügige Menge an anorganischen Kohlenstoffverbindungen ($\text{DIC} \leq 10^{-5} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$) zugeführt, so ist die Carbonatkonzentration zu gering, um eine signifikante Komplexierung vierwertiger Actiniden zu verursachen. Die im System NaCl -Lösung / Mg-Depot „Rezeptur INE22“ gemessene Pu-Konzentration ($10^{-10} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$) zeigt, dass es in diesem System weder zu einer signifikanten Carbonatkomplexierung von Pu(IV) noch zur Bildung von Pu(IV)-Eigenkolloiden kommt. Die in den Systemen Q-Lösung / Brucit und Q-Lösung / Mg-Depot „Rezeptur INE22“ gemessene Pu-Konzentration ($5 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ bzw. $6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$) ist im Vergleich zur Pu-Konzentration im System NaCl -Lösung / Mg-Depot „Rezeptur INE22“ erhöht. Es ist nicht abschließend geklärt, ob die relativ hohe Pu-Löslichkeit in Q-Lösung durch Bildung von Pu(IV)-Eigenkolloiden oder durch Bildung von leichter löslichen Pu(V)- und Pu(VI)-Spezies verursacht wird. In den Experimenten zum Verhalten von Pu(V)/(VI) und Np(V) in MgCl_2 -reicher Salzlösung (konditionierte Q-Lösung) in Anwesenheit von Brucit wird innerhalb des Beobachtungszeitraums von fünf Monaten keine signifikante Rückhaltung

durch den Feststoff beobachtet. Im Unterschied dazu wird im System Q-Lösung / Brucit eine signifikante Verringerung der Am(III)-Konzentration in Lösung nachgewiesen. Ergänzende FuE-Untersuchungen des FZK-INE zeigen, dass Am(III) in reinen MgCl₂-Lösungen an Brucit bzw. dessen Umwandlungsprodukt Mg-Oxychlorid sorbiert wird.

3.4.4 Radionuklidlöslichkeiten in standortspezifischen Salzlösungen

Neben den Untersuchungen zur Löslichkeit in reinen NaCl- und MgCl₂-Lösungen zur Überprüfung bzw. Verbesserung der thermodynamischen Datenbasis wurden die Löslichkeiten von Np, Pu, Th, U und Nd (als Analogon für Am) in standortspezifischen Lösungen untersucht. Hierfür wurden die equilibrierten Lösungen der Lösungsfeststoffsysteme Q-Lösung / Zement, Q-Lösung / Zement / „Rezeptur INE22“ und Q-Lösung / Zement / Eisen verwendet. Die Radionuklidkonzentrationen wurden in Abwesenheit der kammer-spezifischen Feststoffe gemessen, um ausschließlich Löslichkeiten bestimmen zu und um Sorptionsphänomene ausschließen zu können. Der Einfluss von Komplexbildnern auf die Elementlöslichkeiten von U, Pu, Th, Nd und Np wurde mit Ethylendiamintetraacetat (EDTA) als Modellkomplexbildner bestimmt. Die experimentellen Ergebnisse hierzu sind im Abschlussbericht zu Teil 2 des *Experimentellen Programms* detailliert beschrieben (Schüßler et al., 2003b).

3.4.4.1 Löslichkeiten von Nd (Am), Np, Pu, Th und U in standortspezifischen Lösungen

Hinsichtlich der Radionuklidlöslichkeiten wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen den konditionierten Lösungen der untersuchten Systeme Q-Lösung / Zement, Q-Lösung / Zement / „Rezeptur INE22“ und Q-Lösung / Zement / Eisen beobachtet. Die gemessenen Löslichkeiten von Nd(OH)₃(cr), NpO₂(s), Pu(OH)₄(am), Th(OH)₄(am) und Na₂U₂O₇·H₂O(s) in den konditionierten Q-Lösungen wurden mit thermodynamischen Rechnungen zur Löslichkeit von Am(III), Np(IV/IV), Pu(III/IV/IV), Th(IV) und U(VI) verglichen. Die durchgeführten Rechnungen sind auf die Zusammensetzung der konditionierten Q-Lösungen (u.a. charakterisiert durch pH_{EQ3/6} = 8, Konzentrationen an Na von 0.4 mol·(kg H₂O)⁻¹, an Mg von 4.1 mol·(kg H₂O)⁻¹ und an Cl von 8.9 – 9.0 mol·(kg H₂O)⁻¹) abgestimmt. Radiolyseeffekte werden in keiner der Berechnungen berücksichtigt, da für die kammer-spezifischen Bedingungen aufgrund der geringen Konzentration und der Verteilung der α-Emitter in den eingelagerten Abfällen keine zu erwarten sind. Im Folgenden werden die Ergebnisse für jedes Element einzeln bewertet.

Neodym (als Analogon für Americium): Wie bereits in Abschnitt 3.4.1.2 erwähnt, ist die aquatische Chemie von Am(III) und Nd(III) hinsichtlich ihrer Lösungsspezies und Festphasenlöslichkeiten einander sehr ähnlich. Die berechnete Löslichkeit der Am(III)-

Festphase $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$ in der konditionierten Q-Lösung (10^{-4} bis $10^{-3} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$) stimmt sehr gut mit der gemessenen Löslichkeit der $\text{Nd}(\text{III})$ -Festphase ($10^{-4} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$) überein.

Neptunium: In den Experimenten mit der $\text{Np}(\text{IV})$ -Festphase $\text{NpO}_2(\text{s})$ in konditionierten Q-Lösungen wurde die Speziation von gelöstem Np durch $\text{Np}(\text{V})$ -Lösungsspezies dominiert. Die experimentelle $\text{Np}(\text{IV}/\text{V})$ -Löslichkeit von etwa $4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ ist um drei Größenordnungen geringer als die berechnete $\text{NpO}_2\text{OH}(\text{am})$ -Löslichkeit. Die berechnete Löslichkeit der $\text{Np}(\text{V})$ -Festphase $\text{NpO}_2\text{OH}(\text{am})$ im Gleichgewicht mit $\text{Np}(\text{V})$ -Lösungsspezies in der konditionierten Q-Lösung (10^{-3} bis $10^{-2} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$) stimmt mit der in konzentrierter MgCl_2 -Lösung gemessenen $\text{NpO}_2\text{OH}(\text{am})$ -Löslichkeit von $10^{-3} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ überein (siehe Abschnitt 3.4.1).

Plutonium: In den Experimenten zur Pu-Löslichkeit aus der Untersättigung wurden jeweils $3 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ eines $^{239}\text{PuO}_2(\text{s})$ -Bodenkörpers in 10^{-2} dm^3 in konditionierter Q-Lösung ausgelagert. Dieser Bodenkörper führt durch seine hohe spezifische Aktivität von 10^9 Bq g^{-1} zu sehr oxidierenden Bedingungen ($E_h > 750 \text{ mV}$). Die relativ hohen Konzentrationen an Pu ($10^{-5} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$) werden im Wesentlichen durch $\text{Pu}(\text{V})$ - und $\text{Pu}(\text{VI})$ -Lösungsspezies dominiert, die durch Reaktionen mit radiolytisch gebildeten Oxidantien stabilisiert werden (Rauten in Abbildung 37). In den Experimenten im Rahmen der *Untersuchungen zur geochemischen Wirksamkeit von Versatzstoffen aus Mg-Hydroxid / Mg-Oxychlorid* wurde die $\text{Pu}(\text{V}/\text{VI})$ -Lösung vom Bodenkörper nach mehreren Monaten getrennt und erneut analysiert. Inzwischen war die Pu-Löslichkeit um eine Größenordnung angestiegen (Sterne in Abbildung 37). Im Unterschied zu den Löslichkeitsexperimenten mit dem $^{239}\text{PuO}_2(\text{s})$ -Bodenkörper kann das Redoxpotential in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II aufgrund des um mehrere Größenordnungen geringeren Verhältnisses von α -Emittern zum verfügbaren Lösungsvolumen nicht durch Radiolyseeffekte beeinflusst werden.

Vor dem Hintergrund der Einstellung von reduzierenden Bedingungen innerhalb von wenigen Jahren nach Flutung der Einlagerungskammern ist davon auszugehen, dass die Pu-Löslichkeit durch $\text{Pu}(\text{IV})$ -Festphasen im Gleichgewicht mit $\text{Pu}(\text{III})$ -, $\text{Pu}(\text{IV})$ - und $\text{Pu}(\text{V})$ -Lösungsspezies begrenzt wird (siehe Abschnitt 4.2.3). Unter den kammer-spezifischen Bedingungen sind $\text{Pu}(\text{VI})$ -Lösungsspezies und -Festphasen langfristig nicht stabil und können hinsichtlich der Pu-Gesamtkonzentration unberücksichtigt bleiben. Daher sind die in den Löslichkeitsexperimenten mit $^{239}\text{PuO}_2(\text{s})$ gemessenen Pu-Konzentrationen nicht auf die Einlagerungskammern zu übertragen. Messungen zur Pu-Löslichkeit in Q-Lösung mit $\text{Pu}(\text{IV})$ -haltigen Stammlösungen ergeben Konzentrationen, die im Bereich der Konzentrationsbandbreite von $\text{Pu}(\text{IV})$ -Kolloiden in neutral bis schwach alkalischen Lösungen, $10^{(-7.9 \pm 1.0)} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$, liegen (Kreise in Abbildung 37). Hierbei ist anzumerken, dass die

Pu-Löslichkeit in Q-Lösung aufgrund des geringeren pH-Werts höher als diejenige in (neutral bis schwach alkalischen) konditionierten Q-Lösungen ist. Bei den von Vejmelka et al. (1991) durchgeführten Pu-Löslichkeitsexperimenten ist nicht geklärt, ob die Pu-Speziation im Folgenden auf Grund von Oxidation durch Pu(IV)- oder Pu(V)-Lösungsspezies dominiert wird.

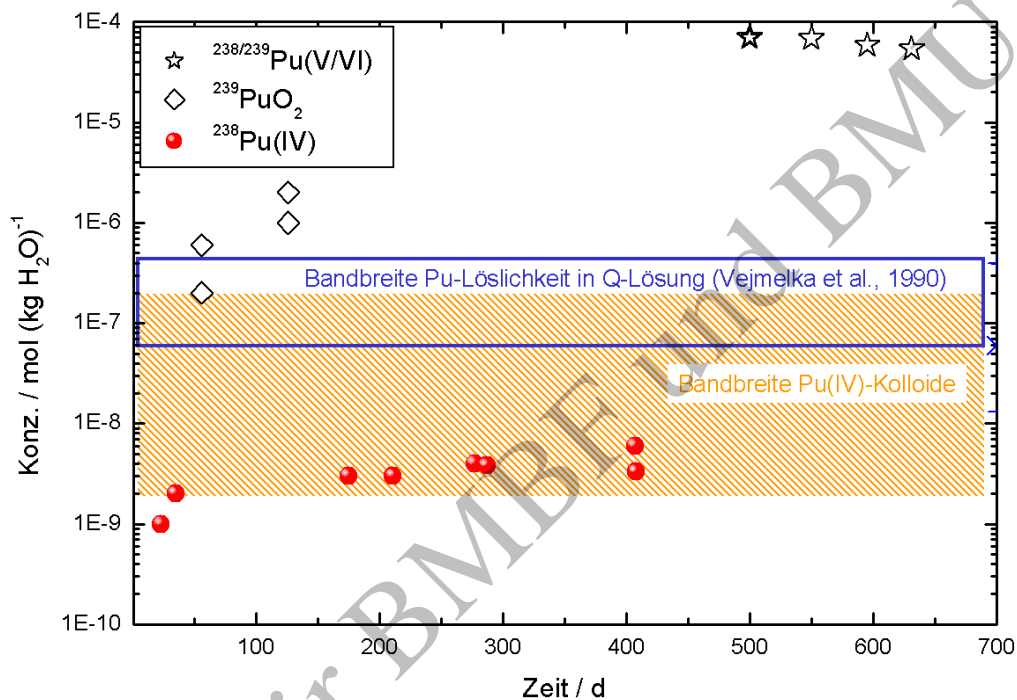


Abbildung 37: Vergleich von Pu-Konzentrationen aus Löslichkeitsexperimenten in Q-Lösung bzw. konditionierten Q-Lösungen.

Die Löslichkeitsexperimente wurden mit $^{239}\text{PuO}_2(\text{s})$, $^{239/238}\text{Pu}(\text{V/VI})$ -Stammlösungen und $^{238}\text{Pu}(\text{IV})$ -Stammlösungen durchgeführt. Außerdem werden die Bandbreiten der gemessenen Pu-Löslichkeiten in Q-Lösung aus Vejmelka et al. (1991) sowie der Konzentrationen von Pu, inklusive der Beiträge von Pu(IV)-Eigenkolloiden (Neck et al., 2003) dargestellt.

Thorium: Die experimentellen Untersuchungen zur Th(IV)-Datenbasis zeigen, dass im neutralen bis alkalischen pH-Bereich die Th(IV)-Löslichkeit von $10^{-6.3 \pm 0.5} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ durch Th(IV)-Eigenkolloide dominiert wird (siehe Abschnitt 3.4.1). Die Bildung von Eigenkolloiden wird in den geochemischen Modellrechnungen berücksichtigt. Die auf dieser Grundlage berechnete Th(IV)-Löslichkeit stimmt innerhalb der experimentellen Ungenauigkeit mit der in den konditionierten Q-Lösungen gemessenen Löslichkeit der Th-Festphase ($10^{-7} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$) überein.

Uran: Die berechnete Löslichkeit der U(VI)-Festphase $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ($\text{NaUO}_2\text{O}(\text{OH})\text{(s)}$, Natriumdiuranat) in der konditionierten Q-Lösung (10^{-7} bis $10^{-6} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$) ist deutlich geringer als die gemessene U(VI)-Konzentration ($4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$). Diese Diskrepanz

liegt außerhalb der Bandbreite von ± 1 Größenordnung, die sich aus der Ungenauigkeit der verwendeten thermodynamischen Daten ergibt. Die Zusammensetzungen der konditionierten Q-Lösungen sind vergleichbar mit den Zusammensetzungen der Lösungen aus U-dotierten 1:1-Gebindeexperimenten bei $\text{pH}_{\text{EQ3/6}} = 8$ (Kienzler et al., 2004). In gefilterten Probelösungen dieser Gebindeexperimente wurde eine U-Konzentration zwischen 10^{-8} und $4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ beobachtet. Im Rahmen der Untersuchungen zur U(VI)-Datenbasis im NaCl-System (Neck et al., 2003b) wurde bei $\text{pH}_{\text{EQ3/6}} = 8$ in ultrafiltrierten oder ultrazentrifugierten Probelösungen eine $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ -Löslichkeit von 10^{-8} bis $10^{-7} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ gemessen. Im Unterschied dazu wurden in den 1:1-Gebindeexperimenten und in Löslichkeitsexperimenten mit reiner NaCl-Lösung in unfiltrierten Lösungsproben U-Konzentrationen bis zu $10^{-4.5} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ gemessen. Als Begründung für die in den Laborexperimenten mit konditionierten Q-Lösungen gemessene relativ hohe U-Konzentration wird angenommen, dass diese durch eine unzureichende Phasentrennung (Filtration) oder durch eine kinetisch gehemmte Gleichgewichtseinstellung bedingt war. Zur Überprüfung, ob sich ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat, werden die Langzeitversuche weitergeführt und die U(VI)-Konzentrationen in ultrafiltrierten Probelösungen analysiert. Bis zur Aufklärung der Diskrepanz zwischen der gemessenen und der thermodynamisch berechneten U-Löslichkeit soll die experimentell bestimmte Konzentration als Abschätzung für die U-Löslichkeit verwendet werden.

3.4.4.2 Einfluss von EDTA auf die Löslichkeit von Actiniden

Die Experimente zeigen, dass eine EDTA-Konzentration von $10^{-4} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ in den konditionierten Q-Lösungen keine signifikante Erhöhung der Löslichkeiten von Np, Pu, Th und U gegenüber den EDTA-freien Lösungen bewirkt. Im Fall von Nd ist bei dieser EDTA-Konzentration eine Erhöhung der Löslichkeit um das bis zu 4-fache zu beobachten. Mit Ausnahme des Np wurden für EDTA-Konzentrationen von $10^{-3} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ signifikante Erhöhungen der Radionuklidlöslichkeit gemessen. Für Th und U wurde eine Erhöhung der Löslichkeit um maximal einen Faktor 2 gegenüber der EDTA-freien Lösung festgestellt, für Pu um einen Faktor 4 bis 15. Die deutlichste Erhöhung der Löslichkeit wurde für Nd gemessen. Hier stiegen die Nd-Konzentrationen gegenüber dem EDTA-freien System um bis zu zwei Größenordnungen an.

3.4.5 Radionuklidrückhaltung in standortspezifischen Lösungsfeststoffsystemen

In den Experimenten zum Verhalten von Am, Np, Pu, Ra und U in Gegenwart von standortspezifischen Feststoffen wurde eine signifikante Rückhaltung dieser Elemente beobachtet. Aufgrund des erheblichen Aufwands sowie der umfangreichen nachfolgenden Auswertung und Interpretation der Ergebnisse zum standortspezifischen Sorptionsverhalten von Radionukliden werden für die Ermittlung des Radionuklidquellterms ausschließlich die

Ergebnisse der Experimente mit Am und Pu berücksichtigt. Eine ausführliche Zusammenstellung der Ergebnisse aller Sorptionsexperimente findet sich in Lützenkirchen et al. (2004).

Im Folgenden wird ein Überblick über das Verhalten von Am und Pu in den Lösungsfeststoffsystemen Q-Lösung / Zement, Q-Lösung / Zement / „Rezeptur INE22“ und Q-Lösung / Zement / Fe gegeben. Der Vergleich wird anhand von Isothermendarstellungen in doppelt-logarithmischer Form durchgeführt. Aus einer Isothermendarstellung ist zu entnehmen, ob ein Radionuklid ein Verhalten zeigt, das beispielsweise einer linearen Isotherme entspricht oder sinnvoller durch konditionelle Radionuklidkonzentrationen beschrieben wird. Der Anteil des Radionuklidinventars, der in den Experimenten nach Fest-Flüssigtrennung nicht mehr in der wässrigen Phase enthalten war, wird als „immobilisierte“ Stoffmenge interpretiert und in den Isothermendarstellungen als (scheinbare) Beladung angegeben, auch wenn der Mechanismus der Immobilisierung nicht bekannt ist. Falls das Radionuklidverhalten nicht sinnvoll mit einer Sorptionsisotherme beschrieben werden kann, wird eine konditionelle Radionuklidkonzentration bevorzugt. Bei konditionellen Radionuklidkonzentrationen wird davon ausgegangen, dass sich in dem Experiment eine Lösungskonzentration einstellt, die unabhängig vom Lösungsvolumen-Feststoff-Verhältnis und unabhängig vom eingesetzten Radionuklidinventar ist. Im Unterschied zu einer konditionellen Radionuklidkonzentration wird sich bei einer linearen wie auch bei anderen Isothermen eine Gleichgewichtskonzentration einstellen, die vom V/m-Verhältnis oder vom eingesetzten Radionuklidinventar abhängt.

3.4.5.1 Vergleich der Sorptionsdaten in EDTA-freien Lösungsfeststoffsystemen

Americium: Die Isothermendarstellung für die Lösungsfeststoffsysteme Q-Lösung / Zement, Q-Lösung / Zement / „Rezeptur INE22“ und Q-Lösung / Zement / Eisen zeigt, dass sich im System mit Eisen bei den jeweiligen Bedingungen die niedrigsten gemessenen Am-Konzentrationen einstellen (Abbildung 38).

Die Am-Daten für das System Q-Lösung / Zement sind vergleichbar mit denen für das System Q-Lösung / Zement / „Rezeptur INE22“. Die verstärkte Sorption im System mit Fe kann beispielsweise durch den Einbau von Am in oder durch eine Adsorption von Am an sich bildende Fe-Sekundärphasen erklärt werden. Abbildung 39 zeigt eine Isothermendarstellung für Am im System Q-Lösung / Zement mit den oben erwähnten Ergebnissen des *Experimentellen Programms* sowie Ergebnissen der Studie „Konditionierung radioaktiver Abfalllösungen durch Zementierung“ (Vejmelka et al., 1990), die aus Freisetzungsexperimenten erhalten wurden. In den Freisetzungsexperimenten wurde Zementstein mit verschiedenen Mengen an Am dotiert, anschließend wurde das Zementprodukt mit Q-Lösung kontaktiert und die Am-Mobilisierung beobachtet. Aus Abbildung 39 ist ersichtlich, dass die im Rahmen des *Experimentellen Programms* ermittelten Am-Sorptionsdaten gut mit den früheren Ergebnissen übereinstimmen.

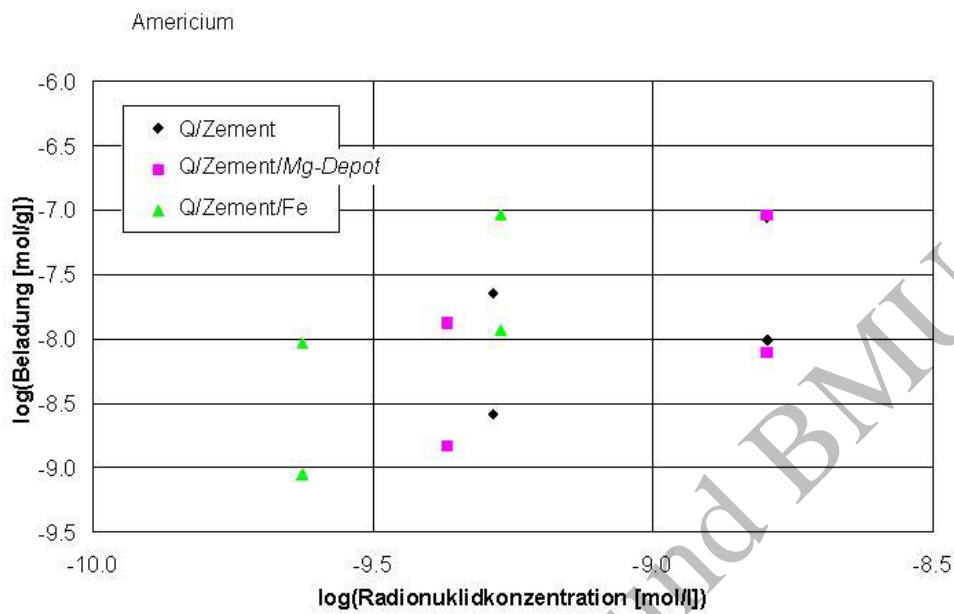


Abbildung 38: Isothermendarstellung (Beladung als Funktion der Lösungskonzentration) für das Verhalten von Am in den Systemen Q-Lösung / Zement, Q-Lösung / Zement / „Rezeptur INE22“ und Q-Lösung / Zement / Fe.

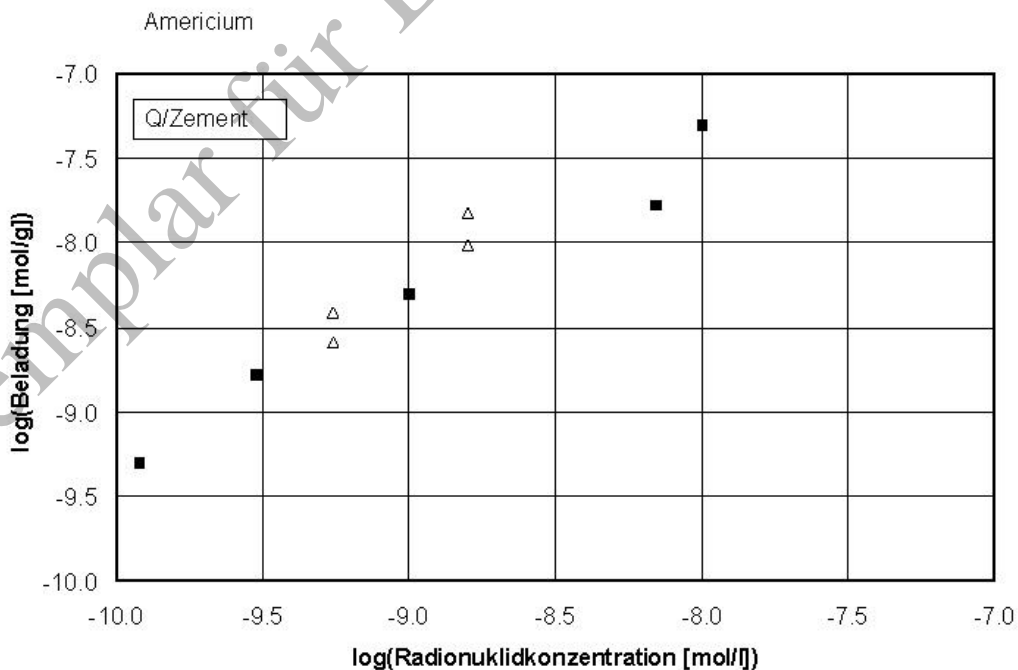


Abbildung 39: Isothermendarstellung für Am im System Q-Lösung / Zement aus Ergebnissen des Experimentellen Programms und der Studie „Konditionierung radioaktiver Abfalllösungen durch Zementierung“.

Plutonium: Abbildung 40 zeigt einen Vergleich der experimentellen Ergebnisse für Pu in den drei untersuchten Q-Lösung-Feststoffsystemen. In allen Lösungsfeststoffsystemen liegen die Pu-Konzentrationen um Größenordnungen unterhalb der Pu-Löslichkeit, die durch Pu(IV)-Kolloide bestimmt wird und unterhalb von Pu(V/VI)-Löslichkeiten (Abbildung 37). Ähnlich wie im Fall von Am wird die stärkste Immobilisierung für das System Q-Lösung / Zement / Eisen beobachtet. Die Tendenz in den Systemen Q-Lösung / Zement- und Q-Lösung / Zement / „Rezeptur INE22“ ist vergleichbar, bis auf die Daten bei den höchsten Pu-Konzentrationen im System Q-Lösung / Zement. Da für das System Q-Lösung / Zement / Eisen die berechnete Steigung einer (Ad)Sorptionisotherme unrealistisch groß ist, wird eine aus den mittleren gemessenen Konzentrationen abgeleitete konditionelle Pu-Konzentration bevorzugt. Nach dem derzeitigen Kenntnisstand ist es plausibel, dass die gemessene Pu-Konzentration durch das Gleichgewicht zwischen einer Pu(IV)-Festphase und Pu(IV)-Lösungsspezies kontrolliert wird. Dies ist insbesondere für die reduzierenden Bedingungen, die sich im System Q-Lösung / Zement / Eisen einstellen, wahrscheinlich.

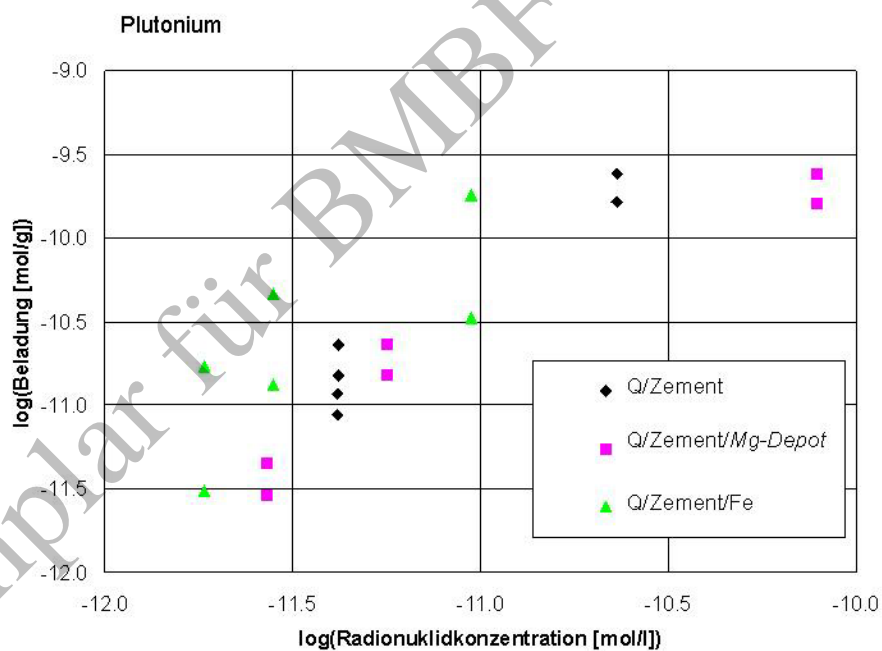


Abbildung 40: Isothermendarstellung (Beladung als Funktion der Lösungskonzentration) für das Verhalten von Pu in den Systemen Q-Lösung / Zement, Q-Lösung / Zement / „Rezeptur INE22“ und Q-Lösung / Zement / Fe.

3.4.5.2 Einfluss von EDTA auf das Radionuklidverhalten in Gegenwart von standort-spezifischen Feststoffen

Der Einfluss von Komplexbildnern auf das Radionuklidverhalten in Gegenwart von standortspezifischen Feststoffen wurde durch Zugabe verschiedener EDTA-Konzentrationen (10^{-4} und 10^{-3} mol·(kg H₂O)⁻¹) untersucht. Bei einer Zugabe von 10^{-4} mol·(kg H₂O)⁻¹ EDTA wurden keine signifikanten Unterschiede gegenüber den Ergebnissen der EDTA-freien

Systeme gefunden. Die Beobachtungen der Experimente mit $10^{-3} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ EDTA in den Lösungsfeststoffsystemen Q-Lösung / Zement, Q-Lösung / Zement / „Rezeptur INE22“ und Q-Lösung / Zement / Fe werden wie folgt zusammengefasst:

Americium: EDTA beeinflusste in den drei untersuchten Lösungsfeststoffsystemen die Immobilisierung von Am und erhöhte die gelöste Am-Konzentration um bis zu zwei Größenordnungen bei einer EDTA-Konzentration von $10^{-3} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$.

Plutonium: EDTA beeinflusste im System Q-Lösung / Zement / Eisen die Immobilisierung von Pu und erhöhte die gelöste Pu-Konzentration um bis zu zwei Größenordnungen bei einer EDTA-Konzentration von $10^{-3} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$. In den Systemen Q-Lösung / Zement und Q-Lösung / Zement / „Rezeptur INE22“ wurden keine signifikanten Trends bei den gelösten Pu-Konzentrationen in Abhängigkeit von der EDTA-Konzentration beobachtet.

3.5 Auswertung von Literaturdaten bezüglich der Radionuklidfreisetzung bzw. Radionuklidrückhaltung

Die meisten veröffentlichten Studien zur Radionuklidfreisetzung bzw. -rückhaltung wurden für Systeme mit niedriger Ionenstärke (Systeme mit sog. „verdünnter Lösung“) durchgeführt und sind nicht auf die Bedingungen in der Schachanlage Asse II übertragbar. In diesem Abschnitt werden experimentelle Studien zusammengefasst, die (in MgCl_2 - oder NaCl -reichen Lösungen) mit Zement(korrosions)phasen oder MgO - bzw. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -haltigen Materialien durchgeführt wurden. Alle experimentellen Befunde sowohl in Salzlösungen als auch in verdünnten Lösungen zeigen eine beachtliche Rückhaltung von trivalenten und tetravalenten Actiniden an den untersuchten Festphasen. Die Literatursauswertung macht deutlich, dass in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II signifikant mit Sorptionsphänomenen für Am und Pu zu rechnen ist.

3.5.1 Freisetzung von Cs und U aus Abfallsimulaten im Gebindemaßstab

Im Rahmen der 1:1-Gebindeexperimente wurden Zementproben untersucht, die mit U, inaktivem Cs und ^{137}Cs dotiert waren (Kienzler et al., 2000c, 2002, 2004). Die hierbei im Verlauf von mehr als 15 Jahren mehrfach gemessenen U- und Cs-Konzentrationen sind eine bedeutende Ergänzung zu den Laboruntersuchungen des *Experimentellen Programms* sowie zur Überprüfung der geochemischen Modellrechnungen. Aus den 1:1-Gebindeexperimenten allein für sich betrachtet können zunächst nur empirische Beziehungen für zeitliche Konzentrationsänderungen abgeleitet werden (siehe Abschnitt 3.4.2.6). Das für die Modellierung des Langzeitverhaltens der Radionuklide notwendige Prozessverständnis wird durch die Laboruntersuchungen des *Experimentellen Programms* vertieft und kann anhand der 1:1-Gebindeexperimente überprüft werden.

Modellrechnungen zur Korrosion der Zementproben in den Auslaugmedien ergeben, dass im pH-Bereich 7 – 11 die U-Konzentration durch die Löslichkeit von $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ auf Werte zwischen 10^{-7} und $10^{-6} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ begrenzt wird. Hinsichtlich Cs ergeben die Berechnungen, dass dessen Konzentration nicht durch Erreichen einer Löslichkeit begrenzt wird. In den 1:1-Gebindeexperimenten wurde die Bildung von $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ mittels Röntgenbeugungsuntersuchungen an Korrosionsprodukten nachgewiesen (Kienzler et al., 2004). Messungen der zeitlichen Konzentrationsänderungen von gelöstem U und Cs zeigen, dass im Fall von U innerhalb von etwa drei Jahren eine Freisetzung bis zur $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ -Löslichkeitsgrenze stattfindet, während Cs synchron zur Korrosion des Zementprodukts freigesetzt wird. Aufgrund der hohen U-Dotierung (1 kg U pro 200 L Zementprodukt) wird keine wesentliche Verringerung der U-Konzentration durch Sorptionsprozesse erwartet (Kienzler et al., 2005a). Im Verlauf der ersten elf Jahre variiert die U-Konzentration um knapp zwei Größenordnungen, d.h. zwischen 10^{-8} und $4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$. Die Schwankung der U-Messwerte ist u.a. von der Probennahme sowie von der Konzentration an gelöstem Na in den beprobten Gebinden abhängig. In den am längsten korrodierten Gebinden (Probennahme Mai 2003, $\text{pH}_{\text{EQ3/6}} > 10$) wurden in (450 nm) gefilterten Probelösungen U-Konzentrationen $< 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ gemessen. Im Abschnitt 3.4.4.1 findet sich ein Vergleich der U-Konzentrationen der 1:1-Gebindeexperimente mit denjenigen der Löslichkeitsexperimente in konditionierter Q-Lösung.

Da der Wasser/Zement-Wert der wichtigste Einflussfaktor für die Zementkorrosion ist, hängt entsprechend auch die Mobilisierung des Cs vom W/Z-Wert der Abfallprodukte ab. Die Cs-Freisetzung aus den 1:1-Proben mit $W/Z < 0.32$ beträgt innerhalb des Versuchszeitraums von bis zu 22 Jahren nur wenige Prozent des Cs-Inventars. Im Unterschied hierzu ist aus Proben mit Wasser/Zement-Werten von 0.5, die den in der Schachanlage Asse II eingelagerten LAW- und MAW-Gebinden weitgehend entsprechen, nach ungefähr zehn bis zwanzig Jahren bereits eine nahezu vollständige Cs-Freisetzung zu beobachten. Durch Korrelation mit den Korrosionsdaten lässt sich eine zeitliche Abhängigkeit der Cs-Freisetzung ableiten. Es wird davon ausgegangen, dass pro Jahr ein Anteil von 10% des Cs-Inventars aus dem korrodierenden Zement (mit $W/Z = 0.5$) heraus in Lösung gelangt.

3.5.2 Freisetzungsexperimente mit Pu-dotierten Zementprodukten

In der Studie „Konditionierung radioaktiver Abfalllösungen durch Zementierung“ (Vejmelka et al., 1990) wurden zum einen zur Untersuchung der Radionuklidfreisetzung im System Q-Lösung / Zement Actiniden in Zementprodukte inkorporiert und zum anderen zur Untersuchung der Radionuklidrückhaltung nitrathaltige Actinidstammlösungen zum System Q-Lösung / Zement zugegeben. Aus den experimentellen Ergebnissen wird deutlich, dass es

keinen Unterschied macht, ob das Actinid im Zementprodukt inkorporiert ist (Experimente zur Freisetzung) oder in gelöster Form (Experimente zur Rückhaltung) zugegeben wird.

Die Messwerte dieser Radionuklidfreisetzung- bzw. Radionuklidrückhaltungsexperimente sind konditionelle Größen, d.h. die gemessenen Radionuklidkonzentrationen sind nur für die jeweiligen experimentellen Bedingungen gültig und lassen sich nicht ohne weiteres auf veränderte Randbedingungen (pH, Lösungszusammensetzung) übertragen. Bei Experimenten im System Q-Lösung / Zement (Sorptionsexperiment) mit einer sehr hohen Pu-Dotierung im Zement sowie in Vergleichsexperimenten zur Pu-Löslichkeit in Q-Lösung (Löslichkeitsexperiment ohne Feststoff) wurde bei $\text{pH}_{\text{EQ3/6}} = 8$ eine Pu-Konzentration von etwa $1 - 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ gemessen, die im Bereich der Löslichkeit von Pu(IV)-Kolloiden liegt (Abbildung 37). Der Vergleich der Pu-Konzentrationen in den Sorptionsexperimenten mit denjenigen der Löslichkeitsexperimente zeigt, dass die im System Q-Lösung / Zement gemessene Pu-Konzentration erst bei einem vergleichsweise hohen Pu-Inventar der Zementproben von etwa $10^{-3} \text{ g Pu (2 g Zement)}^{-1}$ erreicht wird (Abbildung 41).

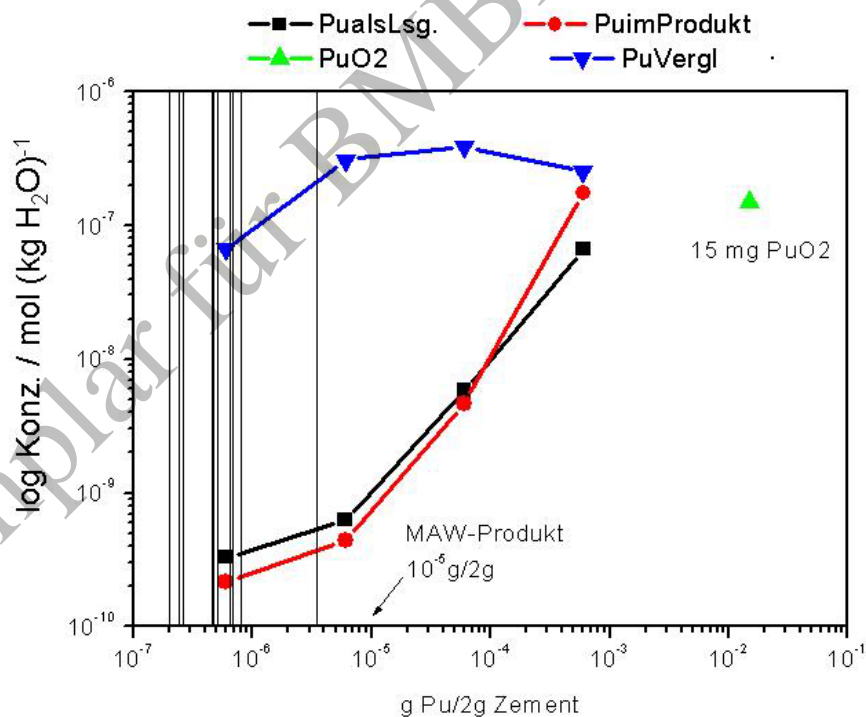


Abbildung 41: Pu-Konzentration im System Q-Lösung / Zement in Abhängigkeit vom Pu-Inventar der Zementprodukte im Vergleich mit Pu/Zement-Verhältnissen in den Einlagerungskammern (senkrechte Linien).

Um die Löslichkeitsgrenze zu erreichen, muss das Pu-Inventar in den dotierten Feststoffproben um etwa zwei Größenordnungen höher sein als in den Löslichkeitsexperimenten ohne Zementbodenkörper. Dies wird damit erklärt, dass im System Q-Lösung / Zement im Unterschied zur feststofffreien Q-Lösung ein bedeutender Anteil des Pu-Inventars

durch Sorption an Oberflächenplätzen des Zementprodukts gebunden wird. Die Ergebnisse von Freisetzungsexperimenten zeigen, dass im Lösungsfeststoffsystem vergleichbare Löslichkeiten erhalten werden wie bei Löslichkeitsexperimenten ohne Feststoff, dass aber durch die hohe Sorptionskapazität des Zements diese Pu-Konzentration erst bei vergleichsweise großem Pu-Inventar der Proben erreicht wird. Vergleichbare Ergebnisse sind für andere Radionuklide zu erwarten, die eine hohe Affinität zur Sorption an den Zement-Korrosionsprodukten aufweisen (z.B. Am). Ein ähnliches Verhalten wie in Abbildung 41 dargestellt ergibt sich auch für Uran (Abbildung 42). Im Vergleich zu Plutonium sind jedoch in der Schachtanlage Asse II deutlich größere Mengen an Uran eingelagert, was dazu führt, dass Uran als rein löslichkeitsbegrenzt betrachtet werden sollte und keine nennenswerte Verringerung der U-Konzentration in Lösung durch Sorption an Zementkorrosionsprodukten zu erwarten ist.

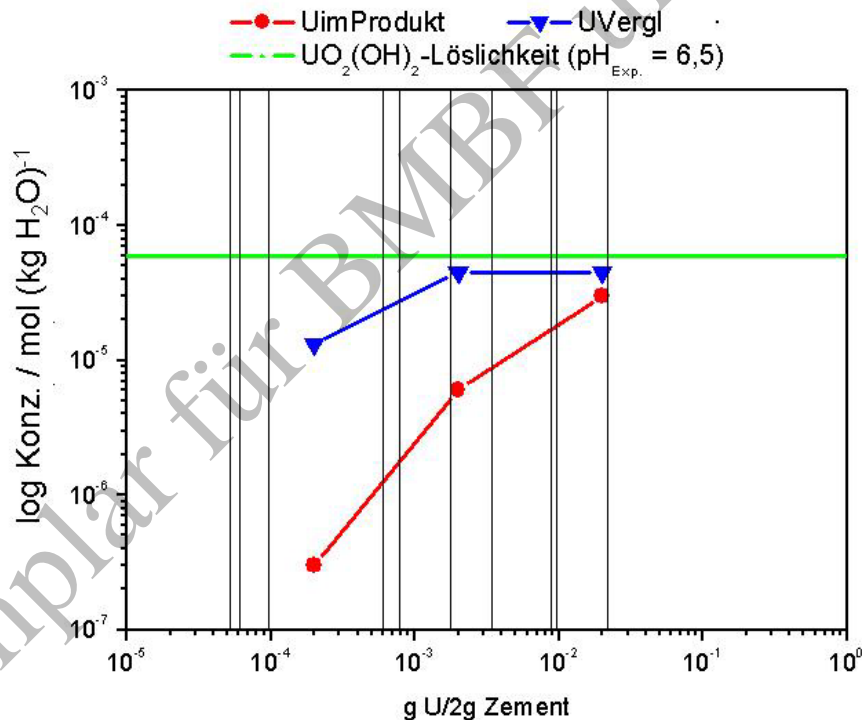


Abbildung 42: U-Konzentration im System Q-Lösung / Zement in Abhängigkeit vom U-Inventar der Zementprodukte im Vergleich mit den U/Zement-Verhältnissen in den Einlagerungskammern (senkrechte Linien).

Die Ergebnisse der Freisetzungsexperimente zeigen, dass ein für die Einlagerungskammern relevanter Pu-Quellterm aufgrund von Sorptionseffekten erheblich niedriger liegen wird als die rein löslichkeitsbestimmte Pu-Konzentration. Diese niedrigeren Pu-Konzentrationen lassen sich allerdings nur durch gezielte Experimente für die relevanten Bedingungen quantifizieren. Im LAW/MAW-Zementprodukt beträgt das Pu-Inventar ca. 10^{-5} g pro 2 g Zement. Bei diesem Pu-Inventar ist eine Pu-Konzentration in Q-Lösung von ca. 10^{-9} mol dm^{-3} zu erwarten. Die in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse bestehenden

Pu/Zement-Verhältnisse sind in Abbildung 41 als senkrechte Linien dargestellt. Für Abfallprodukte mit dem durch die Asse-Einlagerungsbedingungen festgelegten maximalen Pu-Inventar von 20 g pro 200 dm³ Fass (entsprechend 5·10⁻⁵ g Pu (g Zement)⁻¹) lässt sich eine Pu-Konzentration von maximal 5·10⁻⁹ mol dm⁻³ ableiten. Berücksichtigt man die gesamten Pu- und Zementinventare in den Einlagerungskammern, so variiert das Verhältnis von Pu zu Zementstein von 7·10⁻¹⁵ bis 8·10⁻⁸ g Pu (g Zement)⁻¹. Für Pu zu Zementmasse-Verhältnisse kleiner als 3·10⁻⁶ g Pu (g Zement)⁻¹ (die mit Ausnahme der MAW-Kammer in allen Einlagerungskammern gegeben sind, siehe Abbildung 41) werden aufgrund der Ergebnisse der Freisetzungsexperimente (Abbildung 41) maximale Pu-Konzentrationen von weniger als 3·10⁻¹⁰ mol dm⁻³ erwartet, sofern das geochemische Milieu in den Einlagerungskammern dem geochemischen Milieu in den Sorptionsexperimenten gleicht⁻¹²⁻.

3.5.3 Sorptionsexperimente in Salzlösungen bei alkalischen Bedingungen

Neben den oben genannten Experimenten zum Radionuklidverhalten im System Q-Lösung / Zement sind keine Sorptionsexperimente in alkalischen Salzlösungen, die von zweiwertigen Kationen (Mg²⁺ oder Ca²⁺) dominiert werden, durchgeführt worden. Jedoch liegen experimentelle Ergebnisse für konzentrierte NaCl-Lösungen vor. Sorptionsexperimente mit Am, Np und Pu, die FZK-INE im Rahmen von FuE-Arbeiten durchführte, deuten darauf hin, dass sich bei pH_{EQ36} > 10 in den konditionierten NaCl-Lösungen Actinidkonzentrationen einstellen, die deutlich niedriger als die jeweiligen Löslichkeiten sind. Die für Am und Pu relevanten Ergebnisse werden im Folgenden zusammengefasst.

System NaCl-Lösung / Zement: Zur Ermittlung von konditionellen Radionuklidkonzentrationen im Gleichgewicht mit Zement wurden jeweils 2 g zerkleinertes Zementprodukt mit 30 mL konz. NaCl-Lösung ausgelagert. Zum System NaCl-Lösung / Zement wurden Am und Pu als Nitratlösung zugegeben. Nach Equilibrierung stellte sich im System NaCl-Lösung / Zement ein pH-Wert von 12 ≤ pH_{exp} ≤ 13 ein. Die gemessenen Konzentrationen an Am (2·10⁻¹⁰ mol·(kg H₂O)⁻¹) und Pu (≤ 2·10⁻⁹ mol·(kg H₂O)⁻¹) waren unabhängig vom Nuklidinventar der Proben (Vejmelka et al., 1989; Vejmelka et al., 1990; Vejmelka et al., 1991).

NaCl-Lösung / BFA-System: Zur Ermittlung von standortspezifischen Sorptionsdaten wurde im Rahmen des BfS-Projekts „Nuklidmigration im Deckgebirge des Endlagers für radioaktive Abfälle Morsleben (ERAM)“ Braunkohlefilterasche (BFA) mit 5 mol L⁻¹ NaCl-

⁻¹²⁻ In Abschnitt 5.2.1. werden die geochemischen Milieus der Sorptions- und Freisetzungsexperimente mit denjenigen der Einlagerungskammern miteinander verglichen, um die kammer-spezifische Pu-Sorption an Zementstein abzuschätzen. Die erwarteten geochemischen Bedingungen der Kammern 5/750, 8/750, 10/750 und 7/725Na2 sind gut vergleichbar mit denjenigen der Sorptions- und Freisetzungsexperimente des Systems Q-Lösung / Zement. Für die anderen Einlagerungskammern gibt es mehr oder minder starke Abweichungen vom geochemischen Milieu der Experimente.

Lösung equilibriert und anschließend wurden Pu-, Th-, Np- und U-Stammlösungen zugegeben. Nach Equilibrierung stellte sich im System NaCl-Lösung / BFA ein pH-Wert von $10 \leq \text{pH}_{\text{exp}} \leq 11$ ein. Die Konzentrationen an Pu lagen nach der Equilibrierung unterhalb der Nachweisgrenze (Vejmelka, 1999).

Im Hinblick auf den pH und die Chloridkonzentration sind die experimentellen Bedingungen der oben beschriebenen Arbeiten von Vejmelka et al. (1989, 1990, 1991) bis zu einem gewissen Grad vergleichbar mit den erwarteten Bedingungen in den Einlagerungskammern, die durch ein relativ hohes Verhältnis an Zementmasse zu Lösungsvolumen charakterisiert sind. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die oben beschriebenen Untersuchungen von Vejmelka et al. in NaCl-reichen Salzlösungen durchgeführt wurden, während bei großen Verhältnissen von Zementmasse zu Volumen an (anfänglich MgCl_2 -reicher) Lösung durch die Korrosion der eingelagerten Zementprodukte Salzlösungen mit hohem CaCl_2 -Gehalt erwartet werden. Hingegen ist die Ca-Konzentration in einem NaCl-System bei hohem pH-Wert recht niedrig, wie durch Modellrechnungen gezeigt werden kann (Kienzler et al., 2000). Die Ergebnisse der Untersuchungen von Vejmelka et al. können jedoch nicht belastbar auf die Bedingungen in diesen Kammern übertragen werden, da sich die Zusammensetzungen von Lösung und Festphasen deutlich unterscheiden. Bei der Bildung von Sekundärphasen sind außer Ca, Na und Cl auch Sulfat und Mg von Bedeutung.

3.5.4 Sorption von Am und Analoga an verschiedenen Zementphasen

Die Rückhaltung von Lanthan (La) an acht verschiedenen Zementphasen (Ettringit, Normal-Tobermorit, drei verschiedenen CSH-Phasen, Hydrogarnet, Monosulfat und Gehlenit-Hydrat) wurde in wässrigen Lösungen untersucht, deren Zusammensetzung jeweils dem Lösungsgleichgewicht der Festphase entsprach (Ewart et al., 1991). In diesen Experimenten wurden ein Lösungsfeststoffverhältnis von $V/m = 50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ und relativ kurze Equilibrierungszeiten (vier Wochen) gewählt. Aufgrund der geringen Kenntnisse hinsichtlich der experimentellen Bedingungen können die Ergebnisse dieser Sorptionsexperimente nur qualitativ und mit Einschränkungen für die Ermittlung des Radionuklidquellterms verwendet werden. In den Sorptionsexperimenten wurde bereits nach elf Tagen die La-Konzentration in Lösung soweit verringert, dass sie unterhalb der Nachweisgrenze lag. Für La wurde ein Verteilungskoeffizient von $> 2000 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ abgeleitet. Ähnliche Ergebnisse folgten aus zusätzlichen Versuchsreihen mit Am bei einem Lösungsfeststoffverhältnis von $V/m = 50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Hierbei verringerte sich die Am-Konzentration in Lösung auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze ($10^{-11} \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$). Versuche bei einem Lösungsfeststoffverhältnis von $V/m = 100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ergaben mittlere Verteilungskoeffizienten zwischen 10^3 und $10^5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Tits et al. (2003) und Stumpf et al. (2004) führten Laser-Fluoreszenz-spektroskopische

Untersuchungen zur Rückhaltung von Cm an ausgehärtetem Zementstein und CSH-Phasen in einem typischen Zementporenwasser niedriger Ionenstärke mit stark alkalischem pH durch. Die Interpretation der spektroskopischen Daten ergab, dass die Rückhaltung von Cm an der CSH-Phase durch mehrere Inkorporationsspezies kontrolliert wird, und dass die Rückhaltung von Cm am Zementstein durch zwei Inkorporationsspezies (Cm-CSH-Komplexe) sowie durch die Adsorption einer Cm-Spezies an Portlandit kontrolliert wird. Aus der Diskussion mit den Autoren dieser beiden Studien resultiert, dass diese Inkorporationsspezies bzw. Adsorptionskomplexe durchaus relevant für die Rückhaltung von Am in Asse-spezifischen Salzlösungen bei $\text{pH}_{\text{EQ36}} > 10$ sein können. Insbesondere können Inkorporationsspezies zur Erklärung der bei $\text{pH}_{\text{EQ36}} > 10$ in NaCl-reichen Salzlösungen und bei $\text{pH}_{\text{EQ36}} = 8$ in MgCl_2 -reichen Salzlösungen (Sorptionsexperimente des *Experimentellen Programms*) beobachteten Löslichkeitsphänomene herangezogen werden. Ähnlich wie die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Sorptionsexperimente können auch die experimentellen Ergebnisse zur Sorption von Am an Zementphasen aufgrund der Unterschiede in den geochemischen Bedingungen der Experimente und derjenigen der Einlagerungskammern nicht direkt zur Ableitung des Radionuklidquellterms verwendet werden. Andererseits zeigen die verschiedenen experimentellen Beobachtungen eine starke Rückhaltung dreiwertiger Actiniden bzw. Analoga an Zementphasen und unterstützen damit die Abschätzung konditioneller Am(III)- und Pu(III)-Konzentrationen, die unterhalb der jeweiligen Am(III)- und Pu(III)-Löslichkeiten liegen (siehe Abschnitt 5.2.1).

3.5.5 Sorptionsuntersuchungen im Zusammenhang mit WIPP

Im Rahmen des Untersuchungsprogramms für die Waste Isolation Pilot Plant (WIPP) wurden Schließungskonzepte untersucht, die für die Schachtanlage FB Asse Relevanz haben. Daher wurde recherchiert, ob für die WIPP-Sicherheitsanalyse entsprechende Sorptionsuntersuchungen durchgeführt wurden. Grundsätzlich sind hier auf die folgenden Aspekte zu verweisen:

- Derzeit wird für den Quellterm in der WIPP keine Sorption unterstellt.
- Im Dokument „Environmental Assessment for Actinide Chemistry und Repository Science Laboratory“ (DOE/EA-1404), S. 2-3, wird die potentielle Wechselwirkung von u.a. Pu und Am mit Umsatzprodukten von Periklas ($\text{MgO}(\text{s})$) und anderen potentiellen Versatzstoffen (u.a. Zementstein) als ein zukünftiges Forschungsthema genannt (Dokument <http://www.wipp.energy.gov/library/acrs/acrsl.htm> von 2002, Stand 2006,).

Es gibt verschiedene experimentelle Untersuchungen zur Rückhaltung von Pu an MgO-haltigen Puffer- / Versatzmaterialien, die im Folgenden kurz aufgeführt werden. Farr et al.

(2000) berichten, dass in Brucit-Suspensionen eine starke Immobilisierung von Pu(IV) in Gegenwart und Abwesenheit von Citrat zu beobachten ist (pH 8 bis 13). Sie interpretieren ihre Ergebnisse als einen Pu-Einbau in die Brucit-Struktur. Die Versuche wurden bei niedrigen Ionenstärken durchgeführt, sind daher nicht direkt auf die Verhältnisse von WIPP oder Verhältnisse in der Schachanlage Asse II übertragbar, deuten aber an, dass Pu(IV) signifikant an Brucit zurückgehalten werden kann. Lu et al. (2002) beobachteten eine starke Wechselwirkung von Pu(IV) mit MgO-Agglomeraten, die zuvor mit Mg-reichen Laugen umgesetzt wurden, und schließen, dass MgO(s) die Migration von Pu verzögert.

3.6 *Folgerungen aus den experimentellen Ergebnissen für die Anwendung kammerspezifischer Modellrechnungen*

Wegen der grundlegenden Bedeutung der geochemischen Randbedingungen (des geochemischen Milieus) für das Radionuklidverhalten in den Einlagerungskammern wird zunächst dargelegt, welche Schlussfolgerungen aus den Experimenten zum geochemischen Milieu und zur Wirksamkeit des Mg-Depots gezogen werden. Darauf aufbauend werden die Folgerungen aus den Löslichkeits- und Sorptionsexperimenten hinsichtlich der Ermittlung des kammerspezifischen Radionuklidquellterms erläutert.

3.6.1 Folgerungen für die Ermittlung des geochemischen Milieus im Nahfeld der Abfälle

In allen carbonatfreien Lösungsfeststoffsystemen mit Zementstein oder Mg(OH)₂-haltigen Puffer- / Versatzmaterialien wurde die Einstellung eines günstigen geochemischen Milieus in einem Bereich von $7 \leq \text{pH}_{\text{EQ3/6}} \leq 9$ beobachtet. Die Ergebnisse der Modellrechnungen zur Entwicklung des geochemischen Milieus in den Lösungsfeststoffsystemen aus Q-Lösung, Zement, Mg(OH)₂-haltigen Puffer- / Versatzmaterialien und Eisen werden durch die Experimente bestätigt. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die bei der Modellierung verwendete Methodik zur Beschreibung des zu erwartenden geochemischen Milieus in den Einlagerungskammern nach dem kontrollierten Einbringen von Schutzfluid geeignet ist und mit den experimentellen Befunden weitgehend übereinstimmt. Aus den Ergebnissen von Vergleichsrechnungen ergibt sich, dass sich die erwartete Entwicklung der Lösungszusammensetzung, des pH und des Bodenkörpers in den Einlagerungskammern bei Q- und R-Lösung als Schutzfluid nicht signifikant unterscheidet (Korthaus et al., 2005a). Daraus folgt wiederum, dass sich auch die Radionuklidlöslichkeiten im Falle der R-Lösung von den bisher unter der Annahme von Q-Lösung erwarteten nicht signifikant unterscheiden werden. Die Ergebnisse der von FZK-INE durchgeführten experimentellen Untersuchungen zur Absicherung der Modellrechnungen für die Einlagerungskammern sind für den Fall von R-Lösung weitgehend verwendbar.

Laborexperimente zur Zementkorrosion in Q-Lösung verdeutlichen, dass eine klare Abhängigkeit der Zementumsetzungsrate vom Lösungs- zu Feststoffverhältnis existiert. In den 1:1-Gebindeexperimenten wird beobachtet, dass die Zementprodukte bei direktem Kontakt mit MgCl_2 -reicher Lösung innerhalb von 10 bis 15 Jahren vollständig umgesetzt werden. Die in den Experimenten gemessenen Umsetzungsraten der $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -haltigen Puffer- / Versatzmaterialien können aufgrund der experimentellen Bedingungen (relativ hohe V/m-Verhältnisse) nur für einige Kammern direkt übertragen werden. Es ist jedoch zu erwarten, dass bei den Bedingungen der *Verfüllkonzepte G* und *MAW* in allen Einlagerungskammern die Reaktionen von Brucit-Granulat mit MgCl_2 -reicher Lösung innerhalb weniger Monate bis Jahre zum Gleichgewicht führen.

Die mittels thermodynamischer Modellrechnungen beschriebene Funktionalität der $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -haltigen Puffer- / Versatzmaterialien stimmt hinsichtlich der Pufferung des geochemischen Milieus in carbonatfreien Lösungsfeststoffsystemen sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Eine durch die Korrosion von eingelagerten Abfällen alterierte Salzlösung wird bei hinreichender Menge von Brucit bzw. Brucit-Granulat im Bereich von $8.0 \leq \text{pH}_{\text{EQ3/6}} \leq 9.0$ gepuffert. Die Experimente zeigen die Eignung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -haltigen Puffer- / Versatzmaterialien zur Begrenzung der Konzentration von gelösten anorganischen Kohlenstoffverbindungen auf $< 10^{-3} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$, wodurch eine Komplexierung von vierwertigen Actiniden drastisch verringert wird. Hinsichtlich der Carbonatkomplexierung sechswertiger Actiniden ist diese kurzfristige Begrenzung der DIC-Konzentration unzureichend. Langfristig wird durch die $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -haltigen Puffer- / Versatzmaterialien jedoch eine Fällung von Mg-Carbonat ermöglicht, die die DIC-Konzentration soweit begrenzt, dass es auch langfristig zu keiner signifikanten Carbonatkomplexierung sechswertiger Actiniden kommen kann. Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass in allen Einlagerungskammern durch die Zementkorrosion deutliche Mengen an Ca^{2+} gelöst sein werden, die bereits kurzfristig eine ausreichende Begrenzung der Carbonatkonzentration (auf $\leq 10^{-5} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$) durch die schnelle Fällung von Calcit ermöglichen.

3.6.2 Folgerungen für die Ermittlung von Radionuklidkonzentrationen im Nahfeld der Abfälle

In den Experimenten zur Bestimmung der Radionuklidlöslichkeiten in Asse-spezifischen Lösungen können die sich unter kammerspezifischen Bedingungen bildenden Radionuklidfestphasen nur bedingt untersucht werden. Analog zu den Modellrechnungen werden in den Löslichkeitsexperimenten „reine“ Radionuklidfestphasen, wie Oxide oder Hydroxide, verwendet. Für die Einlagerungskammern wird jedoch erwartet, dass sich durch Bildung von Mischphasen und festen Lösungen vergleichsweise niedrigere Radionuklidlöslichkeiten einstellen werden. Diese können derzeit aufgrund des Mangels an

abgesicherten thermodynamischen Daten nicht quantitativ berücksichtigt werden. In den Einlagerungskammern findet sich eine Vielzahl weiterer Festphasen (z.B. Zementstein, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -haltige Puffer- / Versatzmaterialien und Stahl (Eisen) sowie deren Korrosionsprodukte). An den Oberflächen dieser Feststoffe wird es zu Rückhalteprozessen - wie Adsorption, Oberflächenausfällung oder Mischkristallbildung - kommen. Dies wird zu Radionuklidkonzentrationen führen, die geringer als die Löslichkeiten der reinen Radionuklidfestphasen sind.

Aus dem Vergleich von thermodynamischen Berechnungen zur Löslichkeit von Am(III), Np(V), Pu(III/IV/V), Th(IV) und U(VI) mit Ergebnissen der Löslichkeitsexperimente in konditionierter Q-Lösung, unreaktiver Q-Lösung (nur Pu) sowie in reinen NaCl- und MgCl_2 -Lösungen werden folgende Schlüsse gezogen:

Americium-Löslichkeit: Americium liegt in natürlichen wässrigen Lösungen stets in der Oxidationsstufe (+III) vor (Hummel et al., 2002; Neck et al., 2001). Dies gilt für den gesamten Redoxbereich, der für das geochemische Milieu in den Einlagerungskammern über längere Zeiten erwartet wird. Die experimentellen Daten für Nd(III)-Hydroxid in NaCl-Lösungen und $2.67 \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ MgCl_2 -Lösungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den thermodynamisch berechneten Am(III)-Löslichkeiten. In Salzlösungen mit einer höheren MgCl_2 -Konzentration wandelt sich $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{cr})$ in eine weniger lösliche, chloridhaltige Festphase um. Daher sind die Nd-Konzentrationen in $5.15 \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ MgCl_2 -Lösung und in den konditionierten Q-Lösungen gleich oder geringer als die vorhergesagten Am(III)-Löslichkeiten. Im Unterschied zu den Beobachtungen für neutral bis schwach alkalische NaCl- und MgCl_2 -Lösungen zeigen Experimente in konzentrierten CaCl_2 -Lösungen mit alkalischerem pH-Wert ($3.9 \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ CaCl_2 -Lösung, $-\log(m_{\text{H}^+}) > 11$) Nd(III)-Konzentrationen, die deutlich über den berechneten Am(III)-Löslichkeiten liegen. Aus dem Vergleich der thermodynamisch vorhergesagten und gemessenen Löslichkeiten wird gefolgert, dass mit Ausnahme alkalischer CaCl_2 -Lösungen die verwendete Berechnungsmethode, insbesondere die thermodynamische Datenbasis, geeignet ist, um die Am(III)-Löslichkeit in kammerspezifischen Salzlösungen belastbar zu beschreiben. Dagegen sind für kammerspezifische Lösungen mit einer hohen CaCl_2 -Konzentration und hohem pH-Wert für den Am-Quellterm die experimentell bestimmten Löslichkeiten zu verwenden.

Neptunium-Löslichkeit: Unter den in den Einlagerungskammern erwarteten Bedingungen kann Neptunium in den Oxidationsstufen (+V) oder (+IV) vorkommen. In neutralen und alkalischen Salzlösungen ist die Löslichkeit des Np(IV)-Hydroxids $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{am})$ / $\text{NpO}_2(\text{s,hyd})$ im Gleichgewicht mit Np(IV)-Lösungsspezies um mehrere Größenordnungen geringer ($10^{-9} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ in $0.5 \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ NaCl-Lösung) als die Löslichkeit von

Np(V)-Festphasen. Aufgrund der Unsicherheit hinsichtlich der (zeitlichen) Entwicklung des Redoxpotentials ist die berechnete Np(V)-Löslichkeit als obere Abschätzung für den Np-Quellterm anzunehmen. Die in reinen NaCl- und MgCl₂-Lösungen gemessenen Löslichkeiten des amorphen Np(V)-Hydroxids NpO₂(OH)(am), je nach pH-Wert und Lösung von 10⁻⁵ bis 10⁻³ mol·(kg H₂O)⁻¹, stimmen hervorragend mit den thermodynamisch vorhergesagten Np(V)-Löslichkeiten überein. Die in den konditionierten Q-Lösungen gemessenen Np(IV/V)-Löslichkeiten (ca. 4·10⁻⁶ mol·(kg H₂O)⁻¹) liegen erwartungsgemäß zwischen den Löslichkeiten der Np(IV)- und der Np(V)-Festphasen. Für die Berechnung des Np-Quellterms wird geschlossen, dass die verwendete Berechnungsmethode, insbesondere die thermodynamische Datenbasis, geeignet ist, um die Np(V)-Löslichkeit in kammer-spezifischen Salzlösungen belastbar zu beschreiben.

Thorium-Löslichkeit: Thorium liegt in wässrigen Lösungen ausschließlich vierwertig vor. Im Unterschied zu allen anderen vierwertigen Actiniden sind Th(IV)-Lösungsspezies und Th(IV)-Festphasen stabil gegenüber Redoxreaktionen. Die berechnete Löslichkeit des Th(IV)-Hydroxids Th(OH)₄(am) / ThO₂(s,hyd) (10^{-8.5} mol (kg H₂O)⁻¹) ist geringer als die gemessene Th(IV)-Löslichkeit. Die Löslichkeitsexperimente in den konditionellen Q-Lösungen sowie in den reinen NaCl- und MgCl₂-Lösungen ergeben, dass die Löslichkeit von Th(IV) im neutralen und alkalischen Bereich (10^{-6.3±0.5} mol·(kg H₂O)⁻¹) keine nennenswerte Abhängigkeit von der Chlorid-Konzentration aufweist und durch die Bildung von Th(IV)-Eigenkolloiden dominiert wird. Daher wird der Kolloideffekt (die Bildung von potentiell mobilen Th-Eigenkolloiden) in der Ableitung des Quellterms für die Einlagerungskammern berücksichtigt.

Die Eigenkolloide der tetravalenten Actiniden, An(IV) (bspw. Np(IV), Pu(IV), Th(IV) und U(IV)), sind langzeitstabil und können nach derzeitigem Kenntnisstand als zusätzliche „gelöste“, mobile Actinidkomponenten betrachtet werden. Die Bildung von Eigenkolloiden führt zu einer Erhöhung der Elementlöslichkeit, die bei den geochemischen Modellrechnungen zu den Einlagerungskammern durch ein Reaktionsgleichgewicht zwischen An(OH)₄(am) und An(IV)_{coll} berücksichtigt wird. Die Eigenkolloide weisen jedoch eine hohe Tendenz zur Sorption an Feststoffoberflächen auf. In den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II stehen solche Oberflächen (Zementstein bzw. Zementkorrosionsprodukte) in großem Maße zur Verfügung. Daher ist davon auszugehen, dass in den Einlagerungskammern die Mobilität von Actinid-Eigenkolloiden durch konkurrierende Sorptionsreaktionen weitgehend eingeschränkt wird.

Plutonium-Löslichkeit: Bei Plutonium sind die Verhältnisse im Vergleich zu den anderen Actiniden ungleich komplizierter, da dessen aquatische Chemie maßgeblich vom

Redoxmilieu der Lösung abhängt. Charakteristisch für Pu ist die Möglichkeit einer Koexistenz der Oxidationsstufen (+III), (+IV), (+V) und (+VI) in wässriger Lösung (Cleveland, 1970; 1980; Choppin, 2003). Mit Ausnahme von stark oxidierenden Bedingungen (die für die Einlagerungskammern nicht relevant sind) dominieren im sauren pH-Bereich Pu(III)-Lösungsspezies und Pu(III)-Festphasen. Mit zunehmendem pH-Wert verringert sich der Anteil an Pu(III)-Spezies und im neutralen bis alkalischen pH-Bereich, der für die meisten Einlagerungskammern relevant ist, dominieren Pu(IV)- Pu(V)- und Pu(VI)-Lösungsspezies (Choppin, 2003; Choppin et al., 1997). Im alkalischen Milieu wird die Pu-Löslichkeit durch die Bildung von kolloidalen Pu(IV)-Lösungsspezies und von schwerlöslichen amorphen Festphasen ($\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$) begrenzt (Neck et al., 2006a; 2006b). Die Umwandlung von $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ in die Pu(III)-Festphase $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$ ist theoretisch für extrem reduzierende Bedingungen mit $(pe + pH) < -0.5$ (entsprechend einem H_2 -Partialdruck > 10 bar) möglich (Neck et al., 2006b). Hierbei ist zu beachten, dass eine Reduktion von Pu(IV)- zu Pu(III)-Lösungsspezies/-festphasen durch $\text{H}_2(\text{g})$ kinetisch gehemmt ist. Es wird davon ausgegangen, dass Prozesse an den Oberflächen Fe-haltiger Festphasen für diese Redoxreaktionen entscheidend sind. In einer Vielzahl experimenteller Studien mit Fe-Korrosionsphasen, wie Magnetit ($\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$), Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$) oder Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}(\text{s})$), wurde die oberflächen-kontrollierte Reduktion von Pu(V)- und Pu(VI)-Spezies und die nachfolgende Sorption von Pu(IV)-Spezies im sauren bis schwach alkalischen pH-Bereich nachgewiesen (Powell et al., 2004; 2005 und darin genannte Studien). Da diese Experimente in Abwesenheit von korrodierendem Eisen bzw. bei einem H_2 -Partialdruck < 1 bar durchgeführt wurden, können ihre Ergebnisse nicht direkt auf die Bedingungen der Einlagerungskammern übertragen werden. Im Abschnitt 4.2.3 wird ausführlich die Abhängigkeit der Pu-Löslichkeit vom kammer-spezifischen Redoxmilieu erläutert und es werden Pu-Löslichkeiten für verschiedene Redoxbedingungen aufgezeigt. Vor dem Hintergrund der Einstellung von reduzierenden Bedingungen innerhalb von wenigen Jahren nach Flutung der Einlagerungskammern mit Schutzfluid wird bei der Ermittlung des Pu-Quellterms berücksichtigt, dass die Pu-Löslichkeit durch Pu(IV)-Festphasen im Gleichgewicht mit Pu(III)-, Pu(IV)- und Pu(V)-Lösungsspezies bestimmt wird. Es zeigt sich, dass die Pu-Löslichkeitsgrenze über eine große Bandbreite von kammer-spezifischen Redoxbedingungen (von schwach reduzierend bzw. „redox neutral“ bis stark reduzierend) durch die Bildung von Pu(IV)-Eigenkolloiden begrenzt wird. Der in den thermodynamischen Rechnungen berücksichtigte Beitrag von kolloidal gelöstem $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{coll})$ ($10^{(-7.9 \pm 1.0)}$ mol·(kg $\text{H}_2\text{O})^{-1}$) wird durch die Messungen der Pu-Löslichkeit in Q-Lösung bestätigt. Die in den Löslichkeitsexperimenten mit $^{239}\text{PuO}_2(\text{s})$ gemessenen Pu-Konzentrationen sind aufgrund der hohen spezifischen Aktivität des Bodenkörpers und der damit verbundenen radiolytischen Oxidation für die Ermittlung des Pu-Quellterms nicht relevant.

Uran-Löslichkeit: Unter den in den Einlagerungskammern zu erwartenden Bedingungen kann Uran in den Oxidationsstufen (+IV) und (+VI) vorliegen. Dies gilt sowohl für die Löslichkeitsbestimmenden Festphasen als auch für die Lösungsspezies. In den Kammern wird U(VI) dominieren, solange nicht im Verlauf der Eisenkorrosion reduzierende Verhältnisse und Fe^{2+} -Konzentrationen auftreten, die eine Reduktion des U(VI) bewirken können. Eine Vielzahl von Veröffentlichungen zeigen, dass die Reduktion von U(VI)-Festphasen zu U(IV)-Festphasen kinetisch gehemmt ist, d.h. U(VI)-Festphasen können auch bei reduzierenden Bedingungen über lange Zeiten metastabil vorliegen. Da U(VI) in den kammer-spezifischen Salzlösungen besser löslich ist als U(IV), wurden die Rechnungen für U(VI) durchgeführt, um damit eine obere Abschätzung der U-Löslichkeit zu erhalten. Die gemessenen U(VI)-Löslichkeiten in reinen NaCl- und MgCl_2 -Lösungen weichen nicht signifikant von denen der Modellvorhersagen ab (± 1 Größenordnung). Die in den Löslichkeitsexperimenten mit konditionierten Q-Lösungen gemessenen U-Konzentrationen sind jedoch um das achtfache höher als die berechnete U-Festphasenlöslichkeit. Als Ursache für die relativ hohe U-Konzentration in den Laborexperimenten kommen Probleme bei der Abtrennung von Kolloiden oder eine kinetisch gehemmte Gleichgewichtseinstellung in Betracht. Bis zur Aufklärung der Diskrepanz zwischen der im Laborexperiment gemessenen und der thermodynamisch berechneten U-Konzentration sollte die höhere experimentelle Konzentration ($\leq 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$) als obere Abschätzung für die U-Festphasenlöslichkeit angenommen werden.

Sorption von Americium und Plutonium: Von den untersuchten Lösungsfeststoffsystemen Q-Lösung / Zement, Q-Lösung / Zement / „Rezeptur INE22“ und Q-Lösung / Eisen wird die stärkste Am- und Pu-Sorption im System mit Eisen beobachtet, d.h. in diesem System werden die geringsten Konzentrationen an Am bzw. Pu in Lösung gemessen. Die Sorptionsdaten in den Systemen Q-Lösung / Zement und Q-Lösung / Zement / „Rezeptur INE22“ unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Die Laboruntersuchungen im System Q-Lösung / Zement zur Pu-Freisetzung aus Pu-dotierten Zementprodukten bzw. zur Pu-Rückhaltung an Zementkorrosionsprodukten zeigen, dass aufgrund der hohen Sorptionskapazität der Zement(korrosions)phasen erst bei sehr hohem Pu-Inventar der Feststoffproben ($10^{-3} \text{ g Pu (2 g Zement)}^{-1}$) die Löslichkeit der relevanten Pu(IV)-Phase erreicht wird. Da eine Übertragung der experimentellen Sorptionsdaten auf die Einlagerungskammern daran gebunden ist, dass die geochemischen Bedingungen in den Experimenten und diejenigen im Nahbereich der Abfälle möglichst ähnlich sind, werden für die Ermittlung des Quellterms die Sorptionsdaten des Systems Q-Lösung / Zement verwendet. Für die Sorption von Am und Pu an Zement(korrosions)phasen liegen im

Vergleich zu den Mischsystemen Zement / „Rezeptur INE22“ und Zement / Eisen weitaus mehr Untersuchungsergebnisse für eine größere geochemische Bandbreite vor. Außerdem ist der größte Teil der Stoffmenge an Am und Pu in zementierten und betonierten Abfallbinden enthalten, weshalb eine Anwendung der Sorptionsdaten für Zement- (korrosions)phasen gut begründet ist. Für eine Übertragung der Sorptionsdaten der Systeme Q-Lösung / Zement / „Rezeptur INE22“ und Q-Lösung / Eisen auf die Einlagerungskammern ist neben dem Kontakt zwischen Radionuklidlösungsspezies und Zementkorrosionsprodukten auch der Kontakt mit $Mg(OH)_2$ -haltigem Versatzmaterial bzw. mit Eisen- (korrosionsphasen) plausibel.

Die experimentellen Ergebnisse zur Sorption von Am und Pu (Abschnitt 3.4.5 und Abschnitt 3.5.2 bis 3.5.5) werden nicht in Form von Verteilungskoeffizienten interpretiert, da aus den Beobachtungen nicht hervorgeht, ob eine Adsorption (bspw. Oberflächenkomplexierung oder Ionenaustausch), ein Einbau (in vorhandene oder sich bildende Feststoffe) oder die Ausfällung einer Am- bzw. Pu-Festphase für die beobachtete Immobilisierung der Actiniden verantwortlich ist. Stattdessen werden konditionelle Am- und Pu-Konzentrationen (maximal erwartete Radionuklidkonzentrationen) angegeben. Die Bilanz für jedes der beiden Actiniden, An, stellt sich wie folgt dar:

$$n(\text{Inventar}) = n_{aq} + n_{prec} + n_{inc} + n_{ads} \quad (3)$$

In Gleichung (3) bezeichnet $n(\text{Inventar})$ die Stoffmenge des Actinids An in einer Kammer, n_{aq} die gelöste Stoffmenge (Summe der Stoffmengen aller gelösten, mobilen Spezies, die das Actinid An enthalten), n_{prec} die in Form von Ausfällungen (z.B. $An(OH)_x(s)$) gebundene Stoffmenge von An, n_{inc} die in irgendeiner Form in einem anderen Feststoff inkorporierte Stoffmenge von An (z.B. Mitfällung von An bei Bildung einer Sekundärphase, bspw. Calcit) und n_{ads} die an Oberflächen adsorbierte Stoffmenge von An. Die gelöste Stoffmenge beinhaltet somit auch die kolloidalen Spezies, wie An(IV)-Eigenkolloide. Der Übergang von Festphasen, die zu n_{prec} und n_{inc} beitragen, wird graduell sein, d.h. es wird schwierig sein, zwischen diesen Beiträgen konsequent zu unterscheiden. Die Stoffmenge n_{ads} enthält in dieser Aufspaltung der Beiträge sowohl die an immobile Matrices oberflächlich gebundene Stoffmenge an An als auch die an Fremdkolloide gebundene. Gleiches gilt für n_{inc} . Mittels der Löslichkeitsrechnungen (Abschnitt 4.2) wurden Werte für n_{aq} und n_{prec} ermittelt. Bezüglich der sich einstellenden Gleichgewichtskonzentration $[n]_{aq}$ ist festzuhalten, dass diese, solange eine An-haltige Festphase vorhanden ist, über die Löslichkeitsgrenze dieser Festphase definiert wird. Es stellen sich Adsorptiongleichgewichte ein, die eben dieser Gleichgewichtskonzentration entsprechen. Für den Fall, dass die An-haltige Festphase in der kammer-spezifischen Lösung untersättigt ist, wird die Festphase aufgelöst und die

Gleichgewichtskonzentration $[n]_{\text{aq}}$ wird durch andere Gleichgewichte kontrolliert, bspw. durch Adsorptionsgleichgewichte.

Im Unterschied zu laserspektroskopischen Untersuchungen zur Sorption von Cm an Zementphasen in verdünnten Lösungen (Abschnitt 3.5.4) wurden in den oben beschriebenen Experimenten zum Verhalten von Am und Pu in Salzlösungen bei Anwesenheit von Zement(korrosions)-Phasen ausschließlich makroskopische Beobachtungen zur Am- und Pu-Rückhaltung gemacht. Aus den Konzentrationsmessungen in den Asse-spezifischen Sorptionsexperimenten lässt sich nicht ableiten, welche Actinidstoffmengen durch Adsorption, Inkorporation oder Ausfällung von Actinid(misch)-Phasen immobilisiert werden. Bei Anwendung eines Verteilungskoeffizienten auf experimentelle Beobachtungen, bei denen es sich tatsächlich um löslichkeitsbestimmte Konzentrationen handelt, wird über die Verwendung der sorptionswirksamen Masse (diese ist in einer Einlagerungskammer enorm, das Verhältnis von Feststoffmasse zu Lösungsvolumen ist in der Regel viel größer als in den Laborversuchen) in einer Sicherheitsanalyse eine Konzentration an gelösten Actiniden vorhergesagt, die weit unterhalb der maximal beobachteten Konzentration in den Sorptionsexperimenten liegt. Hinsichtlich des Radionuklidquellterms verhindert die Anwendung von konditionellen Radionuklidkonzentrationen, die in Sorptionsexperimenten gemessen wurden, die mögliche Fehlinterpretation experimentell bestimmter Verteilungskoeffizienten. Allerdings führt die Anwendung von konditionellen Radionuklidkonzentrationen zu Konzentrationswerten, die viel höher sein können als sie in den Einlagerungskammern zu erwarten sind. Für die Anwendung der konditionellen Am- und Pu-Konzentrationen werden das geochemische Milieu und die Radionuklid-dotierung (Radionuklidstoffmenge pro Zementsteinmasse) in den Experimenten mit dem Milieu und der Dotierung in den einzelnen Einlagerungskammern verglichen. Die Ableitung der konditionellen Am- und Pu-Konzentrationen wird im Abschnitt 5.2 dargelegt.

Einfluss von Komplexbildnern auf das Verhalten von Am, Np, Pu, Th und U: In den Löslichkeits- und Sorptionsexperimenten wurden bei einer Zugabe von $10^{-4} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ EDTA keine signifikanten Unterschiede zu den Ergebnissen der Systeme ohne EDTA beobachtet. Die Zugabe von $10^{-3} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ EDTA beeinflusste das Sorptionsverhalten von Am und Pu in Gegenwart von standortspezifischen Feststoffen. Durch diese hohe EDTA-Konzentration wurde die Konzentration dieser Actiniden um bis zu zwei Größenordnungen erhöht. In den Löslichkeitsexperimenten wurden bei einer EDTA-Konzentration von $10^{-3} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ signifikante Erhöhungen der Löslichkeiten von Nd (um ein bis zwei Größenordnungen) und Pu (um einen Faktor 4 bis 15) gemessen. In den Einlagerungskammern sind die Inventarkonzentrationen an EDTA (10^{-7} bis $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$) geringer als $10^{-4} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$, der Konzentration, bei der kein signifikanter EDTA-

Einfluss auf die Löslichkeit oder die Sorption der Actiniden beobachtet wird. Die Inventarkonzentrationen an Oxalaten, Citraten und Tartraten (10^{-8} bis $5 \cdot 10^{-2}$ mol $(\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$) übersteigen zwar die EDTA-Konzentration von 10^{-4} mol $(\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$. Jedoch wird im Vergleich zu EDTA der Einfluss von Oxalaten, Citraten und Tartraten auf die Löslichkeit oder die Sorption der Actiniden als geringer eingeschätzt. Der Einfluss von Oxalaten, Citraten und Tartraten auf das Verhalten der Actiniden kann auf Grund fehlender experimenteller Befunde, die den Bedingungen in den Einlagerungskammern entsprechen, und auf Grund fehlender thermodynamischer Daten für kammer-spezifische Salzlösungen nur qualitativ beurteilt werden. Im Anhang sind Ergebnisse von experimentellen Untersuchungen sowie von Modellrechnungen zur Actinidkomplexierung zusammengestellt. Die zur Verfügung stehenden Informationen zeigen, dass einerseits ein Einfluss von Citrat, Oxalat bzw. Tartrat im Vergleich zu EDTA in der Regel erheblich schwächer ist. Das heißt, dass bei gleichen Konzentrationen beispielsweise die Löslichkeitserhöhung durch EDTA um mindestens eine Größenordnung stärker ist. Andererseits sind die Ca- und Mg-Salze von Oxalat und Citrat nicht unbegrenzt löslich und Vergleichsrechnungen für Lösungen niedriger Ionenstärke haben gezeigt, dass eine Ausfällung dieser Salze die Komplexbildung bspw. von Am signifikant herabsetzt. Zusätzlich ist zu beachten, dass im Unterschied zu den Laborversuchen mit Komplexbildnern in den Einlagerungskammern eine Konkurrenz der Kationen (u.a. Ca^{2+} , Mg^{2+} und ggfs. Fe^{3+}) um die Komplexbildner stattfinden wird, wobei die Summe der Kationen einen Überschuss gegenüber der Summe der Komplexbildner aufweist. Daraus ergibt sich die Einschätzung, dass der Einfluss der anderen Komplexbildner auf die Actinidlöslichkeit oder die Actinidsorption in den Einlagerungskammern gering ist und nicht berücksichtigt werden muss.

4 Ergebnisse kammerspezifischer Modellrechnungen

4.1 Geochemisches Milieu in den Einlagerungskammern

Die kammerspezifischen Modellrechnungen zum geochemischen Milieu und den davon abhängigen Radionuklidlöslichkeiten beziehen sich auf die Verhältnisse nach Durchführung der geplanten Versatzmaßnahmen einschl. der Flutung mit Schutzfluid. Zur Berechnung des geochemischen Milieus in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II werden die Inventardaten, die anfängliche Zusammensetzungen der zutretenden Salzlösung (Schutzfluid) und der Feststoffen sowie der Rechencode und die thermodynamische Datenbasis verwendet, die in Kapitel 2 beschrieben sind. Die zugrundegelegten Annahmen und Beschränkungen für die Anwendung der berechneten Lösungszusammensetzungen auf die Einlagerungskammern sind in Abschnitt 2.3.1 beschrieben. Im Standardrechenfall wird die Umsetzung des stofflichen Inventars (Mittelwerte der Stoffmengen) im initialen Lösungsvolumen simuliert. Es wird das Inventar an anorganischen Kohlenstoffverbindungen mit der Stöchiometrie CO_2 berücksichtigt, was impliziert, dass die Lösungszusammensetzungen für eine bereits erfolgte Umsetzung von C_{org} zu anorganischen Kohlenstoffverbindungen gelten. Die berechneten pH-Werte und die Konzentrationen der Lösungsinhaltsstoffe, die das geochemische Milieu in den Kammern dominieren, sind in Tabelle 10 aufgeführt. Die kammerspezifischen pH-Werte werden als $\text{pH}_{\text{EQ3/6}}$, pH_{exp} und $\log(m_{\text{H}^+})$ angegeben. Die Bedeutung der drei pH-Skalen ist im Anhang erläutert.

Die Berechnungen ergeben, dass sich die Lösungszusammensetzungen nach Umsetzung des stofflichen Inventars im initialen Lösungsvolumen mit vier Gruppen sekundär gebildeter Festphasen im Gleichgewicht befinden. In den Einlagerungskammern wird der Festphasenbestand durch $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -haltige Phasen (Mg-Oxychlorid und / oder Brucit), Carbonatphasen (Calcit und / oder Mg-Hydroxocarbonate) und eine Ca-Sulfatphase dominiert. Als Nebenbestandteile treten Hydroxid-haltige Mg-Alumosilicate auf, die ebenso wie die $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -haltigen Phasen durch den Abbau der primären CSH-Phasen gebildet werden. In einigen der Einlagerungskammern treten in Anteilen von weniger als 10 Mol% des Festphasenbestands zusätzlich die Salzphasen Carnallit und Polyhalit, sekundäre Zementphasen wie Friedelsches Salz und Dawsonit ($\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$) sowie eine CSH-Phase (theoretisches Endglied $\text{Ca}_4\text{Si}_3\text{O}_{10,3} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$) auf.

Tabelle 10: Berechnete Lösungszusammensetzungen in den Einlagerungskammern nach Umsetzung des stofflichen Inventars im initialen Lösungsvolumen

	1/750	2/750	4/750	5/750	6/750	7/750	8/750
pH _{EQ3/6}	8.7	8.7	8.9	7.8	11.0	8.6	7.8
pH _{exp}	8	8	8	6	10	7	6
log(m _{H+})	-9.4	-9.4	-9.6	-8.7	-11.7	-9.3	-8.7
Ca / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	0.02	0.02	2.0	0.2	3.5	3.3	0.2
Cl / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	6.5	6.5	7.4	9.2	8.4	8.9	9.4
K / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	0.8	0.8	0.7	0.4	0.4	0.4	0.4
Mg / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	0.5	0.5	0.2	4.0	2e-05	0.5	4.1
Na / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	4.8	4.8	2.3	0.5	1.1	0.9	0.4
S / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	1e-01	1e-01	1e-03	2e-03	5e-04	4e-04	2e-03
CO ₃ ²⁻ / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	1e-05	1e-05	5e-07	1e-05	5e-07	5e-07	1e-05
HCO ₃ ⁻ / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	2e-05	2e-05	2e-08	2e-05	1e-11	3e-09	3e-05
C / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	2e-04	2e-04	8e-06	4e-04	8e-06	8e-06	4e-04
	10/750	11/750	12/750	2/750Na2	7/725Na2	8a/511	
pH _{EQ3/6}	7.7	11.0	8.7	5.1	7.8	8.7	
pH _{exp}	6	10	8	4	6	8	
log(m _{H+})	-8.7	-11.7	-9.4	-6.1	-8.7	-9.4	
Ca / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	0.05	3.4	0.02	0.01	2e-03	0.02	
Cl / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	9.4	8.3	6.6	9.4	9.1	7.2	
K / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	0.3	0.4	1.0	0.4	0.5	2.0	
Mg / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	4.3	5e-05	0.5	4.5	4.2	0.5	
Na / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	0.4	1.2	4.7	0.4	0.5	4.4	
S / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	6e-03	5e-04	1e-01	4e-02	2e-01	1e-01	
CO ₃ ²⁻ / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	1e-05	5e-07	1e-05	3e-04	1e-05	1e-05	
HCO ₃ ⁻ / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	3e-05	1e-11	2e-05	3e-01	3e-05	1e-05	
C / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	4e-04	1e-05	2e-04	6e-01	4e-04	2e-04	

Aus den Berechnungen zeigt sich, dass die Lösungszusammensetzungen in den Einlagerungskammern maßgeblich durch das kammer-spezifische Inventar an Zementstein bestimmt werden. In Abbildung 43 sind kammer-spezifische pH-Werte (als -log(m_{H+})) und die Konzentrationen an Mg, Ca und Carbonat (in mol (kg H₂O)⁻¹) als Funktion des normierten Zementinventars (in kg (kg H₂O)⁻¹) aufgetragen. Für die meisten Einlagerungskammern werden Lösungen erwartet, die ähnliche Zusammensetzungen aufweisen, wie diejenigen, die sich durch Korrosion von Zementstein in Q-Lösung ergeben (Abbildung 25). Allerdings werden für Einlagerungskammern mit einem hohen Zementinventar bezogen auf das Lösungsvolumen (> 1.25 kg (kg H₂O)⁻¹) hohe Ca-Konzentrationen und pH-Werte bei niedrigen Mg-Konzentrationen erwartet. Eine Ausnahme hiervon stellt das geochemische Milieu in der Kammer 8a/511 dar, das durch den umfangreichen Versatz mit Sorel-beton nur

wenig Porenvolumen für das Schutzfluid bietet. In dieser Kammer ist zwar ein sehr hohes Verhältnis von Zementinventar zu Lösungsvolumen gegeben, das geochemische Milieu wird aber durch die Reaktion mit Sorelbeton im schwach alkalischen pH-Bereich mit hoher Mg- und niedriger Ca-Konzentration gepuffert. Für Einlagerungskammern mit einem Verhältnis von Zementmasse zu Lösungsvolumen $< 1.25 \text{ kg (kg H}_2\text{O)}^{-1}$ werden schwach alkalische pH-Werte erwartet, sofern das TIC-Inventar nicht das Ca- und Mg-Inventar bei weitem übersteigt – letzteres trifft auf die Verhältnisse in Kammer 2/750Na2 zu. Die in Tabelle 10 angegebenen kammerspezifischen Lösungszusammensetzungen lassen sich wie folgt eingruppiieren:

1. Das berechnete geochemische Milieu von Einlagerungskammer 2/750Na2 unterscheidet sich erheblich von dem der anderen Einlagerungskammern. Für 2/750Na2 ergeben die Rechnungen ein geochemisches Milieu charakterisiert durch einen leicht sauren pH-Wert ($\text{pH}_{\text{EQ36}} = 5$, $-\log(m_{\text{H}^+}) = 6$) und eine sehr hohe Konzentration an gelösten anorganischen Kohlenstoffverbindungen ($0.5 \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$) bzw. eine hohe Carbonatkonzentration ($3 \cdot 10^{-4} \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$). Die Carbonatkonzentrationen in den anderen Kammern sind deutlich geringer als in 2/750Na2 ($\leq 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$) und daher für eine Carbonatkomplexierung der Actiniden vernachlässigbar. Im Unterschied zu den anderen Einlagerungskammern wird der berechnete Festphasenbestand in 2/750Na2 durch Calcit und Ca-Sulfat dominiert, während die Mg(OH)_2 -Festphasen in diesem geochemischen Milieu nicht auftreten. Ausschließlich im Festphasenbestand von 2/750Na2 tritt eine SiO_2 -Festphase in signifikanter Menge auf.
2. In vier der Einlagerungskammern, 5/750, 8/750, 10/750 und 7/725Na2, ergibt sich rechnerisch ein neutral bis schwach alkalisches geochemisches Milieu ($\text{pH}_{\text{EQ36}} \approx 7.8$, $-\log(m_{\text{H}^+}) \approx 8.7$) mit Mg- und Na-Konzentrationen vergleichbar denjenigen der zufließenden MgCl_2 -reichen Salzlösung ($\geq 4.0 \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$ bzw. $\approx 0.4 \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$). Der Festphasenbestand der Kammern 5/750 und 8/750 wird durch Calcit, Mg-Oxychlorid, Ca-Sulfat und Mg-Hydroxocarbonat dominiert, derjenige der Kammern 10/750 und 7/725Na2 durch Mg-Oxychlorid, Ca-Sulfat und Mg-Hydroxocarbonat. In den Kammern 10/750 und 7/725Na2 ist Calcit rechnerisch untersättigt. Für keine der Kammern 5/750, 8/750, 10/750 und 7/725Na2 ergeben die Rechnungen Brucit im Bodenkörper.
3. Das berechnete geochemische Milieu der Einlagerungskammern 6/750 und 11/750 ist charakterisiert durch einen relativ hohen pH-Wert ($\text{pH}_{\text{EQ36}} = 11.0$, $-\log(m_{\text{H}^+}) = 11.7$) und durch eine sehr hohe Ca-Konzentration ($\approx 3.5 \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$) sowie eine sehr niedrige Mg-Konzentration ($< 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$). Der Festphasenbestand der Kammern 6/750 und 11/750 wird durch Calcit, Brucit und Ca-Sulfat dominiert. Im geochemischen Milieu

der beiden Kammern sind nach Umsetzung des stofflichen Inventars im initialen Lösungsvolumen Mg-Oxychlorid und Mg-Hydroxocarbonat nicht stabil.

4. In den übrigen sechs Einlagerungskammern, 1/750, 2/750, 4/750, 7/750, 12/750 und 8a/511, ergibt sich rechnerisch ein schwach alkalisches geochemisches Milieu ($\text{pH}_{\text{EQ36}} \approx 8.7$, $-\log(m_{\text{H}^+}) \approx 9.4$) mit einer niedrigen Mg-Konzentration ($< 1 \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$) sowie hohen Ca- und / oder hohen Na-Konzentrationen. Die Rechnungen ergeben, dass der Festphasenbestand dieser Einlagerungskammern durch Mg-Oxychlorid, Brucit, Calcit und Ca-Sulfat dominiert wird. Rechnerisch wird Mg-Hydroxocarbonat als Nebenbestandteil in den Kammern 1/750, 2/750 und 12/750 gebildet.

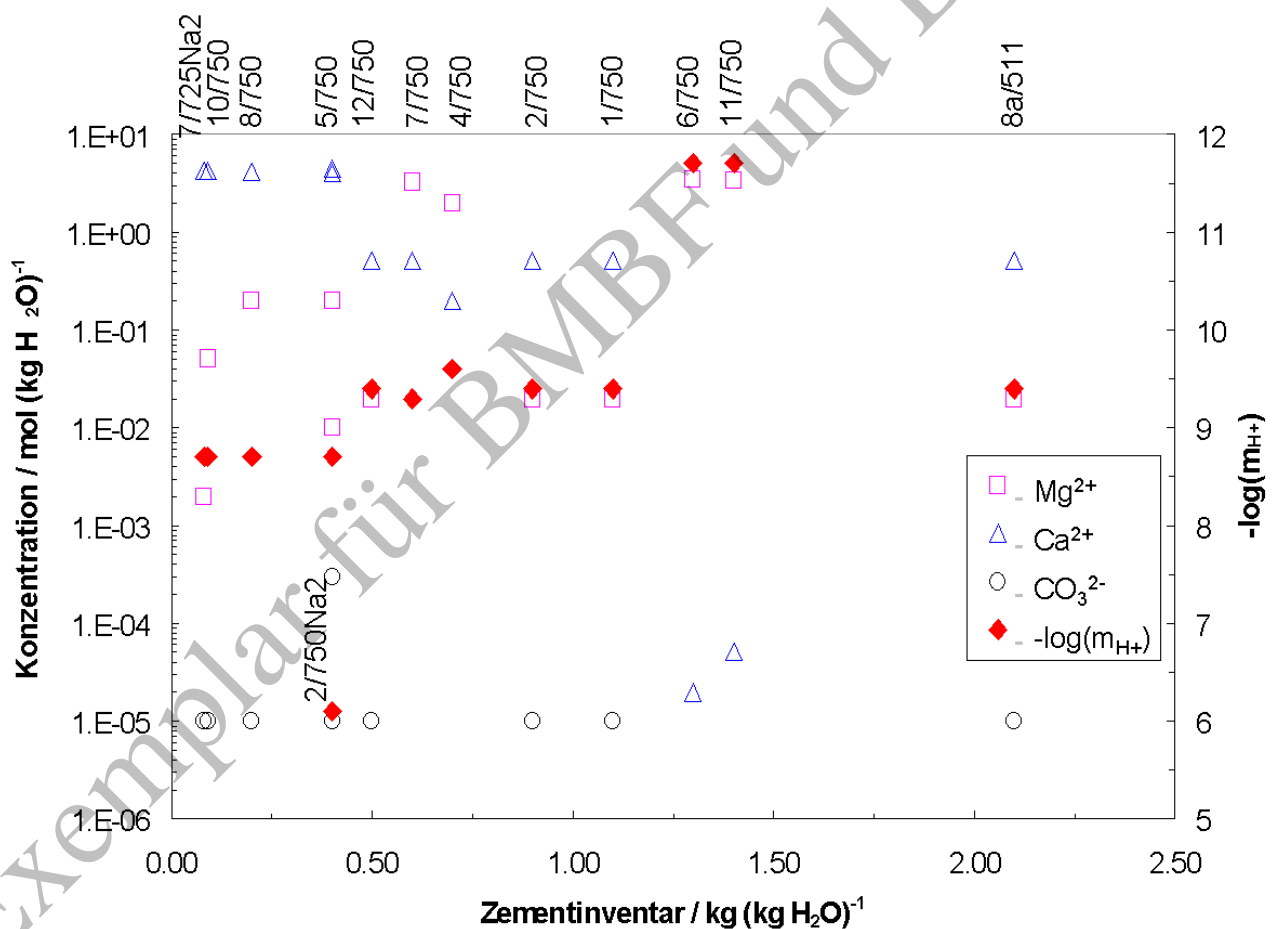


Abbildung 43: Kammerspezifische pH-Werte und Konzentrationen an Mg, Ca und Carbonat als Funktion Zementinventars pro kg Wasser des Schutzfluids.

4.2 Kammerspezifische Radionuklidlöslichkeiten

Die Berechnung der kammerspezifischen Löslichkeiten von Am, Np, Pu, Ra, Sr, Th und U basiert auf den in Tabelle 10 genannten Lösungszusammensetzungen. Tabelle 10 enthält keine Angaben zum erwarteten Redoxpotential, da dieses für die kammerspezifischen Lösungen nicht zuverlässig zu berechnen ist. In den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse werden das Redoxpotential und die damit verbundenen Oxidationsstufen der redoxsensitiven Actiniden Np, Pu und U vor allem durch die Korrosion von Eisen bestimmt. Es wird erwartet, dass sich in den Einlagerungskammern nach einer relativ kurzen aeroben Phase langfristig zunehmend reduzierende Bedingungen einstellen werden (Abschnitt 2.2.2.2). Bei der Ermittlung des Np-, Pu-, und U-Quellterms wurden diejenigen Oxidationsstufen berücksichtigt, für die im Redoxbereich von schwach reduzierend („redox-neutral“) bis stark reduzierend (Magnetit-Stabilitätsbereich) die höchsten Elementlöslichkeiten erwartet werden.

Radionuklidlöslichkeiten können gegenwärtig nur mit einer Ungenauigkeit von etwa einer Größenordnung (Faktor 10) durch geochemische Modellrechnungen abgeschätzt werden (Altmaier et al., 2004; Bundesamt für Strahlenschutz, 2005). Die Bandbreite von ± 1 Größenordnung ergibt sich ausschließlich aus der Ungenauigkeit der verwendeten thermodynamischen Daten. Unsicherheiten im geochemischen Milieu auf Grund der Bandbreiten der Inventarangaben werden hierbei nicht abgedeckt.

4.2.1 Kammerspezifische Am-Löslichkeiten

Die thermodynamischen Rechnungen ergeben, dass in den kammerspezifischen Lösungen die Am-Löslichkeiten durch Am(III)-Hydroxide oder Am(III)-Hydroxocarbonate begrenzt werden (Tabelle 11). Abbildung 44 zeigt die berechneten Mittelwerte der Am(III)-Löslichkeiten für *Verfüllkonzepte G* und *MAW* als Funktion des kammerspezifischen pH-Werts. In dieser Abbildung werden die kammerspezifischen Am(III)-Löslichkeiten mit experimentell bestimmten Nd(OH)_{3(am)}-Löslichkeiten verglichen. Ähnlich wie in den Löslichkeitsexperimenten in konzentrierten MgCl₂- und CaCl₂-Lösungen zeigen die Modellrechnungen, dass die Am-Löslichkeit in den kammerspezifischen Lösungen am stärksten durch die Variation des pH-Werts beeinflusst wird. Mit Ausnahme der Kammern 4/750, 6/750 und 11/750, die durch relativ geringe Carbonatkonzentrationen und hohe pH-Werte charakterisiert werden, wird die Am-Löslichkeit durch AmOH(CO₃)(cr,hyd) begrenzt, dessen Löslichkeit unter derjenigen des Am(OH)_{3(am)} bzw. Nd(OH)_{3(am)} liegt (Abbildung 44).

Tabelle 11: Mittelwerte der kammer-spezifischen Am-Löslichkeiten und löslichkeitsbegrenzende Am-Festphasen nach Umsetzung des stofflichen Inventars.

	1/750	2/750	4/750	5/750	6/750*	7/750	8/750
Am / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	6e-08	6e-08	9e-07	2e-07	1e-06	3e-06	2e-07
Festphase	AmOHCO ₃ (cr,hyd)	AmOHCO ₃ (cr,hyd)	Am(OH) ₃ (am)	AmOHCO ₃ (cr,hyd)	Am(OH) ₃ (am)	AmOHCO ₃ (cr,hyd)	AmOHCO ₃ (cr,hyd)
	10/750	11/750*	12/750	2/750Na2	7/725Na2	8a/511	
Am / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	2e-07	1e-06	6e-08	3e-05	6e-07	7e-08	
Festphase	AmOHCO ₃ (cr,hyd)	Am(OH) ₃ (am)	AmOHCO ₃ (cr,hyd)	AmOHCO ₃ (cr,hyd)	AmOHCO ₃ (cr,hyd)	AmOHCO ₃ (cr,hyd)	

*Für Kammern 6/750 und 11/750 sind experimentelle Ergebnisse angegeben.

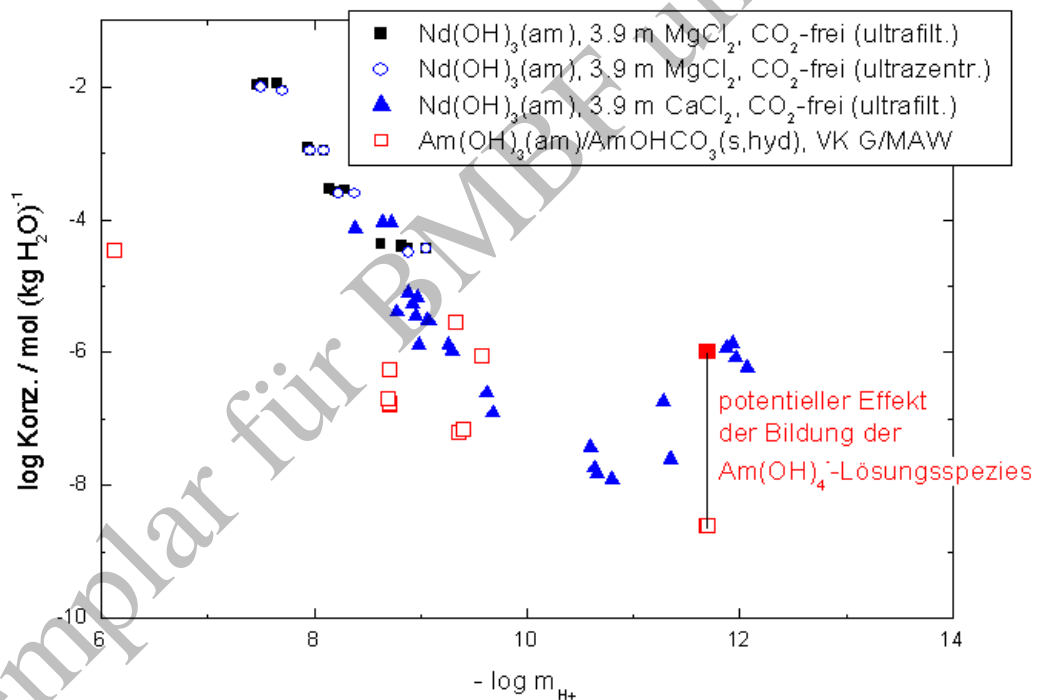


Abbildung 44: Vergleich der berechneten Am(III)-Löslichkeiten in kammer-spezifischen Lösungen (für Verfüllkonzepte G und MAW) mit experimentell bestimmten Löslichkeiten des Am(III)-Homologs Nd(III) in CO₂-freier CaCl₂- bzw. MgCl₂-Lösung (Altmaier, 2006).

Bei der Berechnung der Am-Speziation in der Lösung von Kammer 2/750Na2 wurde die Am(CO₃)₄⁽⁵⁻⁾-Spezies nicht berücksichtigt, da die Existenz dieser hochgeladenen Carbonatospezies experimentell nicht nachgewiesen wurde. Ebenso wurde die Am(CO₃)₃⁽³⁻⁾-Spezies nicht berücksichtigt, da aufgrund der notwendigen theoretischen Abschätzung der Pitzer-Parameter für diese Spezies ein unrealistischer Aktivitätskoeffizient berechnet wird (log γ = -6.8). Eine Löslichkeitserhöhung von Am(III) in alkalischen CaCl₂-reichen Lösungen (wie in den Lösungen der Kammern 6/750 und 11/750) durch die Bildung eines anionischen Tetrahydroxokomplexes (Am(OH)₄⁻) kann in den derzeitigen Rechnungen nicht

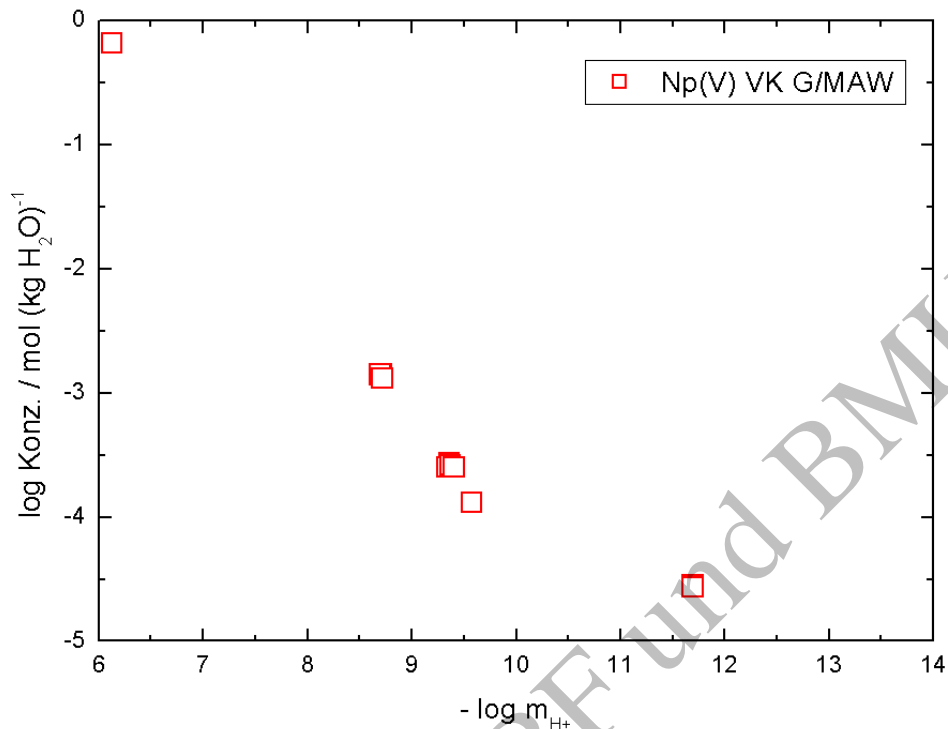


Abbildung 45: Berechnete Np(V)-Löslichkeiten für Verfüllkonzepte G und MAW als Funktion des kammerspezifischen pH-Werts ($-\log(m_{H^+})$).

4.2.3 Pu-Löslichkeiten

Die Löslichkeit von Pu in kammerspezifischen Lösungen wird vor Allem durch den pH-Wert und das Redoxpotential bestimmt. Im Unterschied zu anderen redoxsensitiven Actiniden, wie Np und U, kann Pu unter stark reduzierenden Bedingungen eine höhere Löslichkeit erreichen als unter schwach reduzierenden („redox-neutralen“) Bedingungen. In den Rechnungen werden daher die Löslichkeiten relevanter Pu(III)-, Pu(IV)- und Pu(V)-Festphasen berücksichtigt. Einzelheiten zu den thermodynamischen Daten dieser Pu(III)-, Pu(IV)- und Pu(V)-Festphasen finden sich im Anhang. Um für die Ermittlung der kammerspezifischen Pu-Löslichkeiten verschiedene vorstellbare Szenarien abzudecken, werden zunächst drei Etappen in der Entwicklung des Redoxmilieus unterschieden, die die Bandbreite an relevanten Redoxbedingungen definieren (Abschnitt 4.2.3.1 – Abschnitt 4.2.3.3). Diese Etappen werden durch verschiedene Fe-haltige Festphasen sowie Fe(II)- und Fe(III)-Lösungskonzentrationen charakterisiert. Für jede dieser Etappen werden kammerspezifische Pu-Löslichkeiten berechnet (Abschnitt 4.2.3.4 – Abschnitt 4.2.3.6), miteinander verglichen und die höchsten Pu-Löslichkeiten für den Quellterm ausgewählt (Abschnitt 4.2.3.7).

4.2.3.1 „Redox-neutrales“ Milieu

Die höchsten Konzentrationen an gelöstem Sauerstoff und damit die höchsten Redoxpotentiale werden sich bei Flutung einer Einlagerungskammer mit MgCl_2 -reicher

Salzlösung durch den Kontakt mit residualer Grubenluft einstellen. Allerdings ist dieses Redoxpotential ohne Bedeutung für das Radionuklidverhalten, da die Umsetzung des gelösten Sauerstoffs durch die einsetzende Eisenkorrosion viel schneller - innerhalb eines Jahres (Bracke und Müller, 2005) - als die Radionuklidfreisetzung aus den Abfallprodukten erfolgt (Abschnitt 2.2.2.2). Die Obergrenze für das Redoxpotential, die für das Radionuklidverhalten von Bedeutung ist, wird wie folgt definiert: Ausgehend von anfangs oxidierenden Verhältnissen erfolgt ein Absinken des Redoxpotentials dadurch, dass der anfängliche O_2 -Gehalt der zufließenden $MgCl_2$ -reichen Lösung (Schutzfluid) sowohl bei der Fe-Korrosion direkt (aerobe Korrosion) als auch durch Oxidation des gelösten Fe(II) zu Fe(III) - und anschließender Fällung als $Fe(OH)_3(am)$ verbraucht wird. Dieser durch das Verschwinden des Sauerstoffs (hypothetischer Partialdruck $P(O_2) \approx 10^{-30}$ bar), die Fe^{3+} -Pufferung durch $Fe(OH)_3(am)$ und noch sehr niedrige Fe(II)-Konzentrationen ($\approx 10^{-12}$ mol $(kg\ H_2O)^{-1}$) definierte Zustand zeichnet sich durch ein Redoxpotential von $pH + pe \approx 13$ aus und ist damit als etwa „redox-neutral“ zu bezeichnen. Das Redoxpotential wird dabei durch das Fe^{3+}/Fe^{2+} -Verhältnis bestimmt. In diesem Extremfall wird angenommen, dass sich ausschließlich dreiwertige Eisenkorrosionsprodukte bilden können. Hierbei wird $Fe(OH)_3(am)$ als relevante Fe(III)-Festphase erwartet. In den Berechnungen wird eine Löslichkeitsbegrenzung durch $Pu(OH)_4(am)$ / $PuO_2(s,hyd)$ berücksichtigt und eine Bildung von ideal kristallinem $PuO_2(cr)$ ausgeschlossen.

4.2.3.2 Mäßig reduzierendes Milieu

Durch anaerobe Korrosion des verbleibenden Eisens (unter H_2 -Bildung) findet ein Anstieg der Fe^{2+} -Konzentration statt, bis durch Fällung einer Fe(II)-Festphase ($Fe(OH)_2(am)$, $FeCO_3(s)$ (Siderit) o.a.) eine Fe^{2+} -Pufferung erreicht wird. Im Falle von $Fe(OH)_2(am)$ als bestimmender Fe(II)-Festphase ergibt sich damit ein Redoxpotential von $pH + pe \approx 3.5$, was als schwach reduzierend zu bezeichnen ist. Wird die Konzentration des Fe^{2+} durch andere schwerlöslichere Fe(II)-Festphasen niedriger gehalten, können sich entsprechend höhere Werte für $pH + pe$ bzw. etwas weniger reduzierende Verhältnisse ergeben. Das Redoxpotential wird ausschließlich durch das Verhältnis der Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Konzentrationen in Lösung bestimmt, die wiederum durch die Koexistenz von Fe(II)- und Fe(III)-Festphasen festgelegt ist. In den Berechnungen wird eine Löslichkeitsbegrenzung durch $Pu(OH)_4(am)$ / $PuO_2(s,hyd)$ berücksichtigt und eine Bildung von ideal kristallinem $PuO_2(cr)$ wird ausgeschlossen.

4.2.3.3 Extrem reduzierendes Milieu

Die Bildung von molekularem Wasserstoff, $H_2(g)$, aus dem bei der Fe-Korrosion gebildeten atomaren Wasserstoff läuft quasi instantan ab. Es wird angenommen, dass sich Korrosionswasserstoff inert verhält. Daher wird das Redoxpotential weiterhin durch das

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis bestimmt. Das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis wird sich bei der Transformation des $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{am})$ -Bodenkörpers in Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}(\text{s})$), Hämatit ($\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$) oder Magnetit ($\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$) weiter vergrößern. Damit letztlich verbunden ist eine weitere Absenkung der Fe^{3+} -Konzentration und des Redoxpotentials in der Lösung, d.h. das Redoxmilieu wird reduzierender. Allerdings führt eine Abnahme der Fe^{2+} -Konzentration durch evtl. entstehende schwerlösliche $\text{Fe}(\text{II})$ -Festphasen zu einer Verringerung des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses, was eine gegenläufige Wirkung auf das Redoxmilieu hätte. In den hier zu betrachtenden Lösungen mit hoher Chloridkonzentration ist außerdem mit dem Auftreten von Grünem Rost, d.h. mit metastabilen $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ -Festphasen, zu rechnen. Die Transformation des $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{am})$ in Goethit oder Hämatit kann unter Umständen schnell erfolgen (Baltpurvins et al., 1997, Schwertmann et al., 1983; 2004), während die Bildung des sehr schwer löslichen Magnetits auf diesem Wege kinetisch stark gehemmt ist. Letzteres steht nicht im Widerspruch zu der ausgiebigen Bildung von Magnetit bei der anaeroben Fe-Korrosion direkt an der Metalloberfläche ("Aufwachsen" von Oxidschichten). Dieser Vorgang hat aber kaum Auswirkungen auf das Redoxmilieu, da dabei neben dem Wasserverbrauch nur noch die H_2 -Bildung stattfindet.

Die obigen Prozesse werden wie folgt in einem konzeptuellen Modell umgesetzt: Wird Hämatit und $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{am})$ als Bodenkörper im Gleichgewicht mit der Lösung angenommen, so ergibt sich für $\text{pH} + \text{pe}$ ein Wert von etwa 0.2, d.h. die Stabilitätsgrenze des Wassers (für 1 bar Wasserstoff-Partialdruck) wird nahezu erreicht. Wird sogar die Ausfällung von Magnetit (unter Verbrauch von gelösten $\text{Fe}(\text{III})$ -Spezies) bis zum Gleichgewicht angenommen, so resultieren daraus noch niedrigere Redoxpotentiale, die der Stabilitätsgrenze des Wassers bei hohen Wasserstoff-Partialdrücken entsprechen, es sei denn, die Fe^{2+} -Konzentration wird durch schwerlösliche $\text{Fe}(\text{II})$ -Festphasen deutlich abgesenkt (was nicht unwahrscheinlich aber schwer zu quantifizieren ist). Da keine kinetischen Daten zur Ausfällung von Magnetit unter derartigen Bedingungen verfügbar sind, lässt sich nicht belastbar abschätzen, in welchen Zeiträumen eine Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht erfolgen wird. Im Hinblick auf eine mögliche Pu-Reduktion stellt sich jedoch die Frage, ob dieser letzte Schritt, bei dem praktisch keine Änderung der Fe^{2+} -Konzentration mehr erfolgt, überhaupt noch von Bedeutung ist. In den Berechnungen wird der Extremfall angenommen, in dem das Redoxmilieu durch ein thermodynamisches Gleichgewicht mit ideal kristallinem Magnetit ($\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$) und Wasserstoffgas ($P(\text{H}_2) > 10 \text{ bar}$) kontrolliert wird. Diese strikt thermodynamischen Stabilitätsbetrachtungen implizieren, dass korrosiv-gebildeter Wasserstoff bzw. der Magnetit mit den Radionukliden reagieren können. Bei einer strikt thermodynamischen Betrachtungsweise muss allerdings aus Gründen der Konsistenz angenommen werden, dass die Löslichkeit von Plutonium - je nach pH-Wert und

Carbonatkonzentration - nicht nur durch Pu(III)-Festphasen (bspw. $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$ oder $\text{PuOHCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$), sondern auch durch $\text{PuO}_2(\text{cr})$ begrenzt werden kann.

4.2.3.4 Pu-Löslichkeiten bei extrem reduzierendem Milieu

Um die Pu-Löslichkeit unter extrem reduzierenden Bedingungen abzuschätzen, wurden zunächst Berechnungen unter Berücksichtigung von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$ sowie $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ und bei Ausschluss der Bildung von $\text{PuO}_2(\text{cr})$ und $\text{PuOHCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ durchgeführt. Wie erwartet ergibt diese Rechenvariante relativ hohe Pu-Löslichkeiten ($> 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$) in den vier Einlagerungskammern 5/750, 8/750, 10/750 und 7/725Na2 mit einem neutralen bis schwach alkalischen geochemischen Milieu sowie in der Einlagerungskammer 2/750Na2 mit einem sauren geochemischen Milieu. Selbst für diese Rechenvariante ergeben sich rechnerisch für die übrigen sechs Einlagerungskammern, die alle ein alkalisches Milieu mit $9 < -\log(m_{\text{H}^+}) < 12$ aufweisen, Pu-Löslichkeiten, die um nicht mehr als anderthalb Größenordnungen über der Löslichkeit von $\text{Pu}(\text{OH})_4$ -Eigenkolloiden liegen. Die Ergebnisse dieser hypothetischen Rechenvariante - in der zwar ein Gleichgewicht mit $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ angenommen, jedoch ein Gleichgewicht mit $\text{PuO}_2(\text{cr})$ ausgeschlossen wird, sind in Abbildung 46 dargestellt.

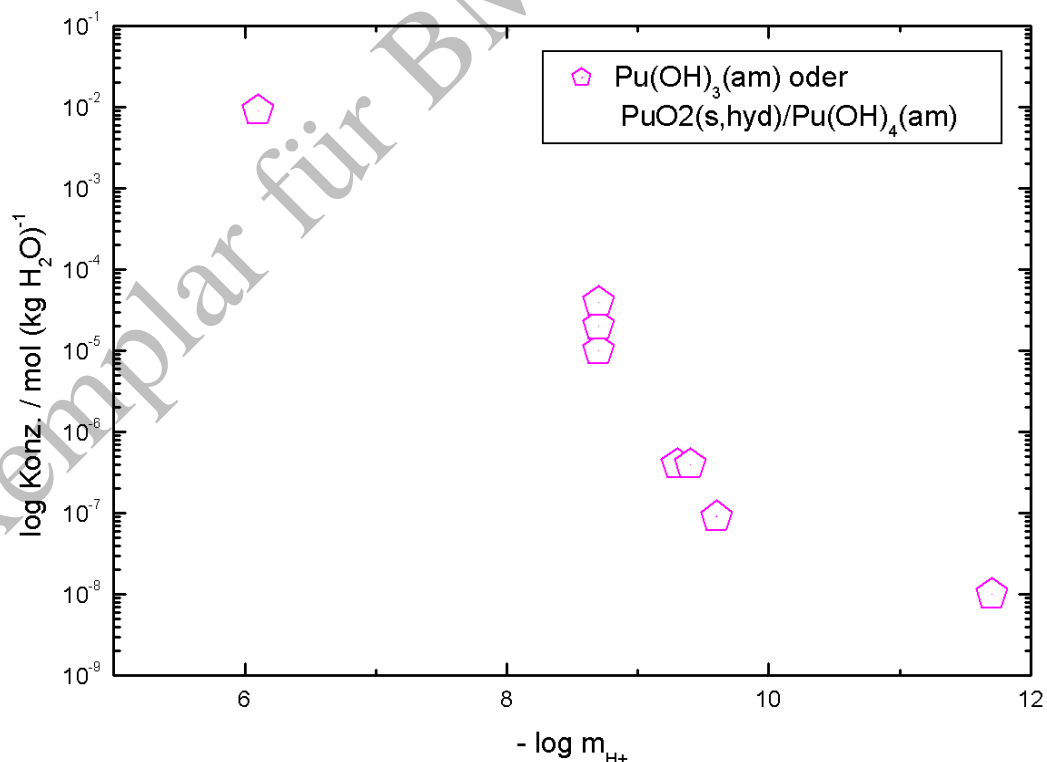


Abbildung 46: Hypothetische Pu-Löslichkeiten nach Ausbildung eines extrem reduzierenden Redoxmilieus – unter Vernachlässigung der Bildung von $\text{PuO}_2(\text{cr})$ und $\text{PuOHCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$.

Bei strikt thermodynamischer Betrachtungsweise ist allerdings auch eine Gleichgewichtseinstellung mit $\text{PuO}_2(\text{cr})$ zu berücksichtigen. Berechnungen für extrem reduzierende

Bedingungen unter Berücksichtigung von $\text{PuO}_2(\text{cr})$ ergeben für zwölf der Kammern eine Löslichkeitsbegrenzung durch $\text{PuO}_2(\text{cr})$ und damit sehr niedrige Plutoniumkonzentrationen in der Lösung ($< 10^{-10} \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$). In Abbildung 47 werden die berechneten $\text{PuO}_2(\text{cr})$ -Löslichkeiten der Einlagerungskammern 2/750Na2, 5/750, 8/750, 10/750 und 7/725Na2 dargestellt. Nur für Kammer 2/750Na2 ergeben die Berechnungen eine $\text{PuO}_2(\text{cr})$ -Löslichkeit, die oberhalb der Löslichkeit von $\text{PuOHCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ liegt.

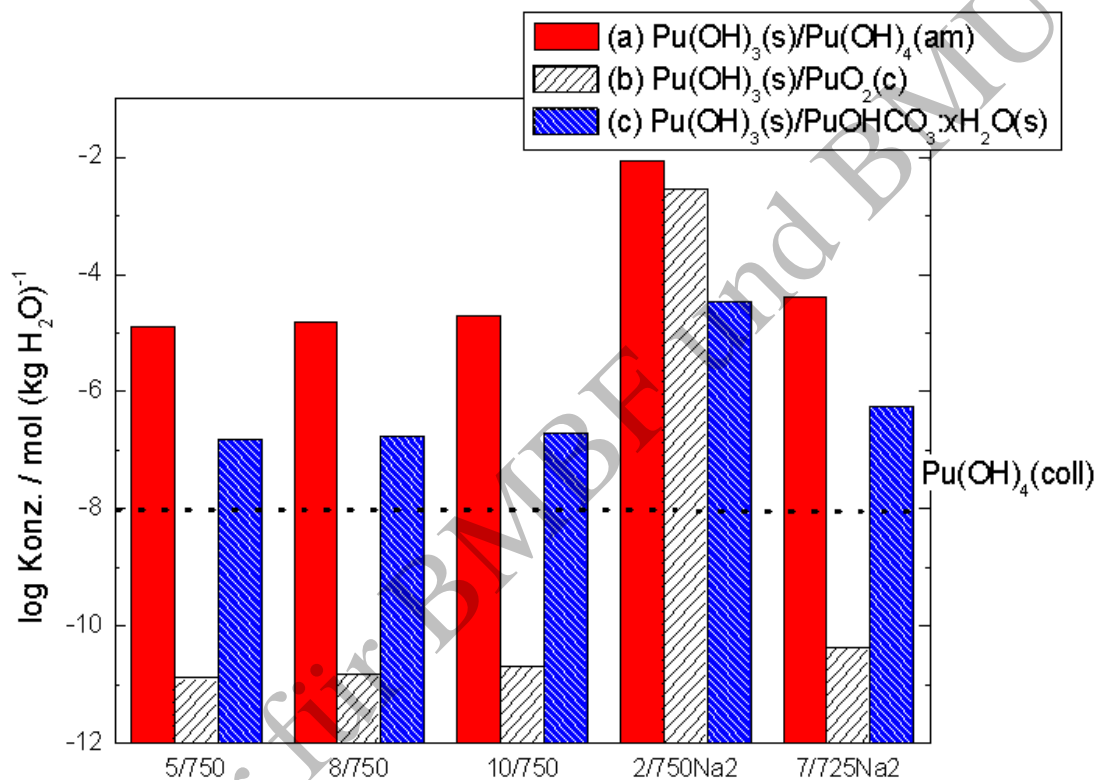


Abbildung 47: Vergleich der berechneten Pu-Löslichkeiten für extrem reduzierende Bedingungen in den Einlagerungskammern 5/750, 8/750, 10/750, 2/750Na2 und 7/725Na2 unter (a) Ausschluss von $\text{PuO}_2(\text{cr})$, (b) unter Berücksichtigung von $\text{PuO}_2(\text{cr})$ und (c) unter Berücksichtigung von $\text{PuOHCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ und Ausschluss von $\text{PuO}_2(\text{cr})$.

Inwieweit die $\text{PuO}_2(\text{cr})$ -Löslichkeit für die zu betrachtenden Zeiträume in realen Systemen relevant ist, entzieht sich einer Beurteilung (Neck und Kim, 2001)⁻¹³⁻. Andererseits betreffen die Grenzen der Anwendbarkeit des strikt thermodynamischen Ansatzes zur geochemischen Modellierung natürlich auch die im Abschnitt 4.2.3.3 beschriebenen Eisenfestphasen und die kinetisch gehemmte Redoxreaktion von Wasserstoffgas ($\text{H}_2(\text{g}) = \text{H}^+ + \text{e}^-$). Wenn einerseits eine Löslichkeitsbegrenzung durch ideal kristallines $\text{PuO}_2(\text{cr})$ ausgeschlossen wird, ist andererseits auch nicht davon auszugehen, dass ideal kristallines $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ und $\text{H}_2(\text{g})$ zu extrem niedrigen Redoxpotentialen und hohen Löslichkeiten von $\text{Pu(OH)}_3(\text{s})$ führt. Darüber

⁻¹³⁻ Für chemische Reaktion in wässrigen Systemen sollten die Modellrechnungen auf zuverlässigen (das aquatische System abbildenden) experimentellen Beobachtungen basieren statt ausschließlich auf strikt thermodynamischen Stabilitätsbetrachtungen, die wiederum auf ideal-kristallinen Festphasen basieren (unter Vernachlässigung jeglicher kinetischer Effekte).

hinaus ist zu betrachten, dass in einem strikt thermodynamisch kontrollierten Modellsystem der gesamte anorganische Kohlenstoff (sowohl gelöste anorganische Kohlenstoffverbindungen als auch in Carbonatfestphasen gebundener Kohlenstoff) zu Methan umgewandelt würde, wodurch die Lösungszusammensetzung Carbonat-frei und alkalischer würde (dies würde zu einer Verringerung der Pu -Löslichkeit führen). Ebenso wie die Umwandlung zu Methan werden in den Berechnungen eine Umsetzung des Sulfats zu Sulfid und des Nitrats zu Stickstoff vernachlässigt.

4.2.3.5 Pu-Löslichkeiten bei mäßig bis stärker reduzierendem Milieu

Die Löslichkeitsrechnungen für ein langfristig vorherrschendes schwach reduzierendes Milieu basieren nicht auf einem strikt thermodynamischen Ansatz. Vielmehr wird davon ausgegangen, dass sich auch langfristig kein Gleichgewicht mit ideal kristallinen $\text{PuO}_2(\text{cr})$ und $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ einstellen wird. Für das in Abschnitt 4.2.3.2 beschriebene mäßig reduzierende Redoxmilieu ($p_e + p\text{H} \approx 3.5$) ergeben die Rechnungen, dass die Pu-Löslichkeit in allen Einlagerungskammern durch $\text{Pu}(\text{OH})_4$ -Eigenkolloide auf eine Konzentration von $10^{-7.9}$ mol $(\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ begrenzt wird (in Abbildung 48 dargestellt als Rechtecke). Unter diesen Bedingungen wird das kammerspezifische Redoxmilieu durch eine Paragenese der Fe(III)-Festphase $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{am})$ mit den Fe(II)-Festphasen $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{am})$ oder Siderit ($\text{FeCO}_3(\text{s})$) bestimmt.

Eine Verringerung des Redoxpotentials führt theoretisch zu den bei extrem reduzierenden Bedingungen auftretenden Pu-Löslichkeiten. Es ist allerdings davon auszugehen, dass das tatsächlich auftretende minimale Redoxpotential nicht durch ideal kristallines $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$, sondern durch hydratisierte Fe(II)- und Fe(III)-Festphasen, insbesondere durch $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s,hyd})$, bei einem Wert von $(p_e + p\text{H}) \approx 2$ gepuffert wird (Neck et al., 2006b). Eine Berechnung unter Berücksichtigung dieses stärker reduzierendem Milieus und unter Ausschluss einer Löslichkeitsbegrenzung durch $\text{PuO}_2(\text{cr})$ und $\text{PuOHCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ergibt die in Abbildung 49 gezeigten Pu-Löslichkeiten. Das bedeutet, dass bei einem stärker reduzierenden Redoxpotential die kammerspezifischen Pu-Löslichkeiten entweder durch $\text{Pu}(\text{OH})_4$ -Eigenkolloide oder im sauren bis schwach-alkalischen pH-Bereich durch $\text{PuOHCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ begrenzt werden (Abbildung 48). In den Einlagerungskammern 5/750, 8/750, 10/750, 2/750Na2 und 7/725Na2 liegen die Pu-Löslichkeiten bei einem stärker reduzierenden Redoxpotential ($p_e + p\text{H} \approx 2$) über denjenigen bei mäßig reduzierendem Redoxpotential ($p_e + p\text{H} \approx 3.5$). Für diese Kammern werden die höheren Pu-Löslichkeiten als obere Abschätzung verwendet. In den übrigen Einlagerungskammern unterscheiden sich die Pu-Löslichkeiten bei stärker reduzierenden Redoxpotential nicht von denjenigen bei mäßig reduzierendem Redoxpotential.

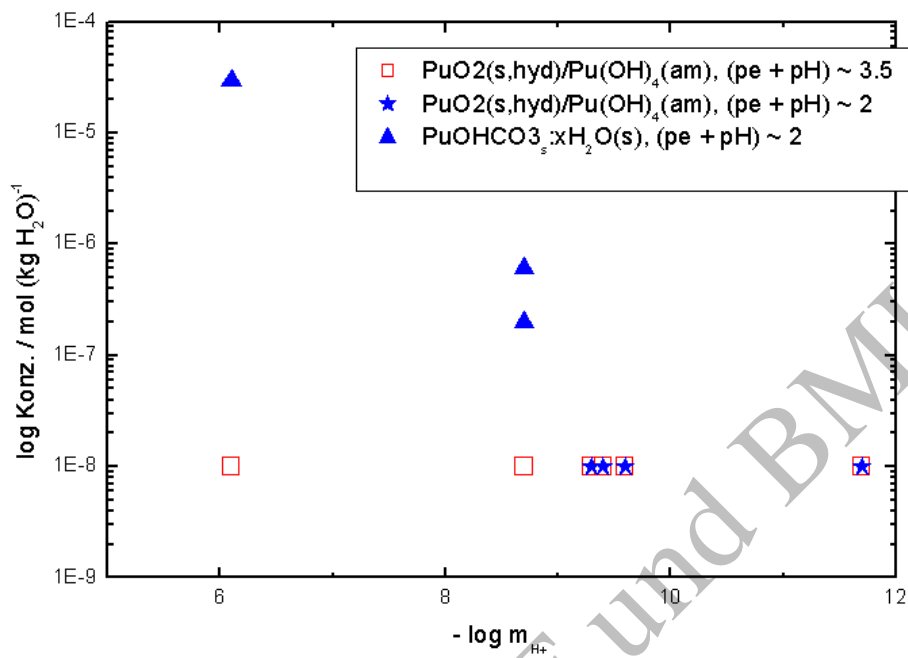


Abbildung 48: Vergleich der berechneten Pu-Löslichkeiten für mäßig reduzierende Bedingungen (pe + pH ≈ 3.5) und stärker reduzierende Bedingungen (pe + pH ≈ 2) unter Berücksichtigung von PuOHCO₃·xH₂O(s) und Vernachlässigung der Bildung von PuO₂(cr).

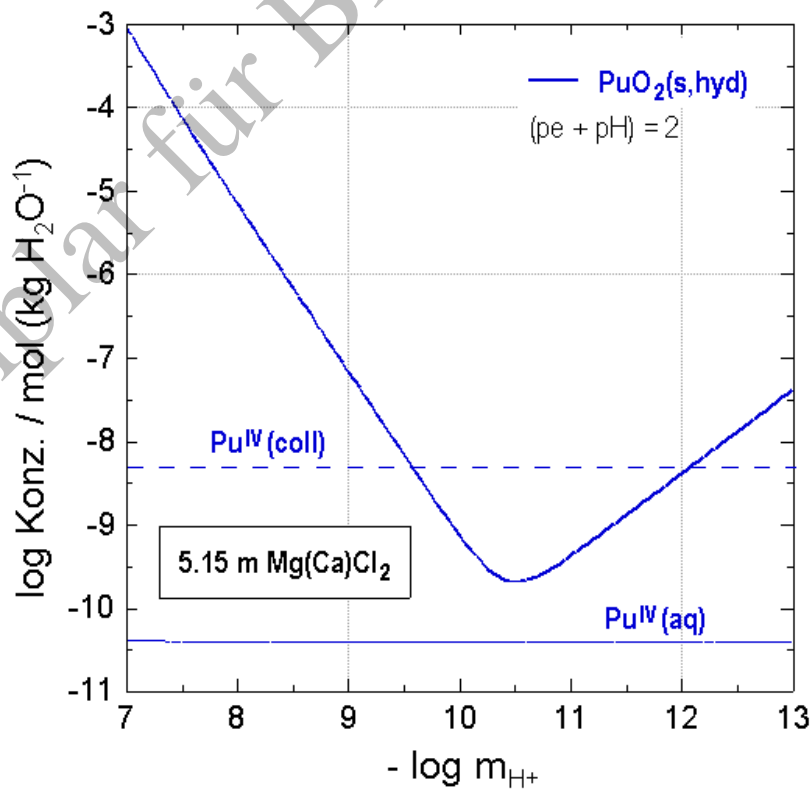


Abbildung 49: Pu-Löslichkeiten in 5.15 m MgCl₂- oder CaCl₂-Lösung bei stärker reduzierenden Bedingungen (pe + pH ~ 2) unter Ausschluss von PuOHCO₃·xH₂O(s) und PuO₂(cr) (nach Neck et al., 2006b).

4.2.3.6 Pu-Löslichkeiten bei „redox-neutralem“ Milieu

Die Berechnungen für die Bedingungen mit dem maximalen zu betrachtenden Redoxpotential (schwach reduzierendes / „redox-neutrales“ Milieu) ergeben, dass in Lösung Pu(V)-Spezies, wie $\text{PuO}_2\text{OH}(\text{aq})$ und PuO_2^+ , dominieren, die im Gleichgewicht mit den Festphasen $\text{PuO}_{2.5}(\text{s,hyd})$ in einem $\text{PuO}_{2+x}(\text{s})$ -Mischkristall oder $\text{PuO}_2(\text{s,hyd}) / \text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ stehen. Die Pu-Löslichkeit wird in allen Einlagerungskammern durch $\text{Pu}(\text{OH})_4$ -Eigenkolloide auf eine Konzentration von $10^{-8} \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$ begrenzt.

4.2.3.7 Für den Pu-Quellterm zu verwendende kammer-spezifische Pu-Löslichkeiten

Aus dem Vergleich der Rechnungen für „redox neutrale“, mäßig bis stark reduzierende sowie extrem reduzierende Bedingungen folgt, dass sich bei einem stark reduzierenden Redoxmilieu (charakterisiert durch ein Gleichgewicht mit $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s,hyd})$ bzw. einen Wert von $(\text{pe} + \text{pH}) \approx 2$) die höchsten Pu-Löslichkeiten einstellen werden. Unter diesen Redoxbedingungen wird die Pu-Löslichkeit in Abhängigkeit vom kammer-spezifischen pH und von der CO_3^{2-} -Konzentration durch die Pu(III)-Festphase $\text{PuOHCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ oder die Pu(IV)-Festphase $\text{PuO}_2(\text{s,hyd}) / \text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ begrenzt (Tabelle 13). Abbildung 48 zeigt die berechneten Mittelwerte der Pu(III/IV)-Löslichkeiten für Verfüllkonzept G/MAW (blaue Symbole) als Funktion des kammer-spezifischen pH-Werts.

Tabelle 13: Mittelwerte der kammer-spezifischen Pu-Löslichkeiten und löslichkeitsbegrenzende Pu-Festphasen / Pu-Kolloidspezies nach Umsetzung des stofflichen Inventars.

	1/750	2/750	4/750	5/750	6/750	7/750	8/750
Pu / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	1E-08	1E-08	1E-08	2E-07	1E-08	1E-08	2E-07
Festphase / Kolloide	$\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{coll})$	$\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{coll})$	$\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{coll})$	$\text{PuOHCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{coll})$	$\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{coll})$	$\text{PuOHCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$
	10/750	11/750	12/750	2/750Na2	7/725Na2	8a/511	
Pu / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	2E-07	1E-08	1E-08	3E-05	6E-07	1E-08	
Festphase / Kolloide	$\text{PuOHCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{coll})$	$\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{coll})$	$\text{PuOHCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{PuOHCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{coll})$	

4.2.4 Kammer-spezifische Ra-Löslichkeiten

Radium liegt in wässrigen Lösungen ausschließlich zweiwertig vor. Gleichgewichtskonstanten für Festphasen und aquatische Spezies von Radium liegen nur im begrenzten Umfang vor. In den kammer-spezifischen Salzlösungen kommt die Bildung der Ra(II)-Festphasen $\text{RaCO}_3(\text{s})$ und $\text{RaSO}_4(\text{s})$ in Betracht. Da außer den Pitzer-Parametern für die Wechselwirkungen von Ra^{2+} mit SO_4^{2-} und HSO_4^- (Paige et al., 1998) keine abgesicherten Pitzer-Parameter für die Wechselwirkung von Ra^{2+} im Mg-Ca-Na-K-Fe-Si-Al-Cl-SO₂-CO₂-H-OH-H₂O-System vorliegen, wurden in Metz et al. (2003b) die kammer-spezifischen

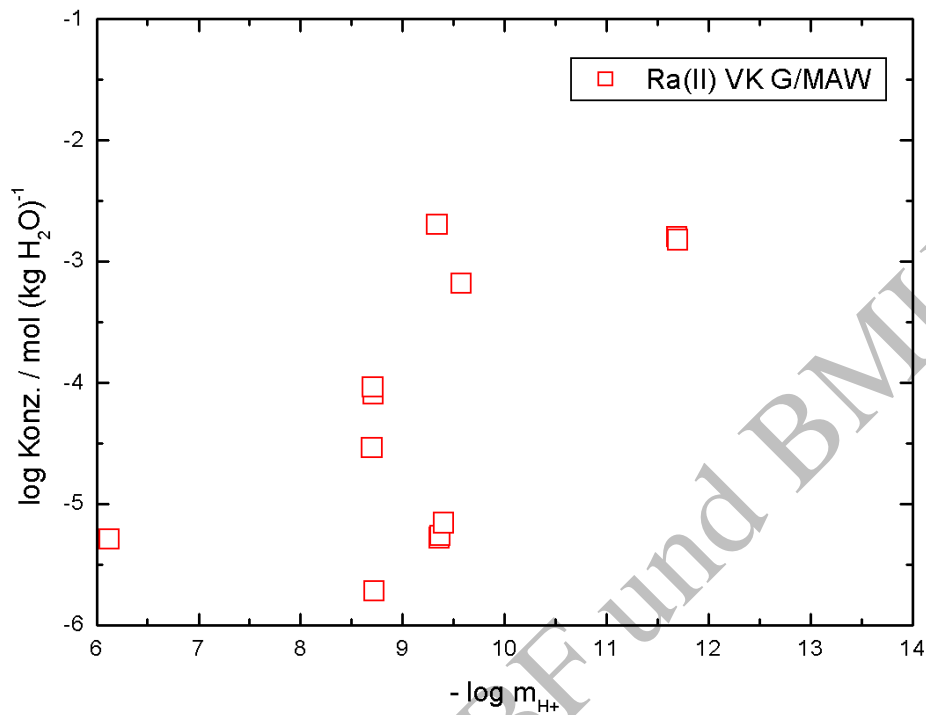


Abbildung 50: Berechnete Ra(II)-Löslichkeiten für die Verfüllkonzepte G und MAW als Funktion des kammerspezifischen pH-Werts ($-\log(m_{H^+})$).

4.2.5 Kammer-spezifische Sr-Löslichkeiten

Strontium liegt in wässrigen Lösungen ausschließlich zweiwertig vor. In den kammer-spezifischen Salzlösungen wird die Sr(II)-Löslichkeit durch die Festphasen $\text{SrCO}_3(\text{s})$ (Strontianit) bzw. $\text{SrSO}_4(\text{s})$ (Coelestin) begrenzt (Tabelle 15). Abbildung 51 zeigt die berechneten Mittelwerte der Sr(II)-Löslichkeiten für Verfüllkonzept G/MAW als Funktion des kammer-spezifischen pH-Werts.

Tabelle 15: Mittelwerte der kammer-spezifischen Sr-Löslichkeiten und löslichkeitsbegrenzende Sr-Festphasen nach Umsetzung des stofflichen Inventars.

	1/750	2/750	4/750	5/750	6/750	7/750	8/750
Sr / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	2E-04	2E-04	2E-02	2E-03	4E-02	4E-02	2E-03
Festphase	SrCO ₃	SrCO ₃	SrCO ₃	SrCO ₃	SrCO ₃	SrCO ₃	SrCO ₃
	10/750	11/750	12/750	2/750Na2	7/725Na2	8a/511	
Sr / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	2E-03	4E-02	2E-04	8E-05	3E-04	2E-04	
Festphase	SrCO ₃	SrCO ₃	SrCO ₃	SrCO ₃	SrSO ₄	SrCO ₃	

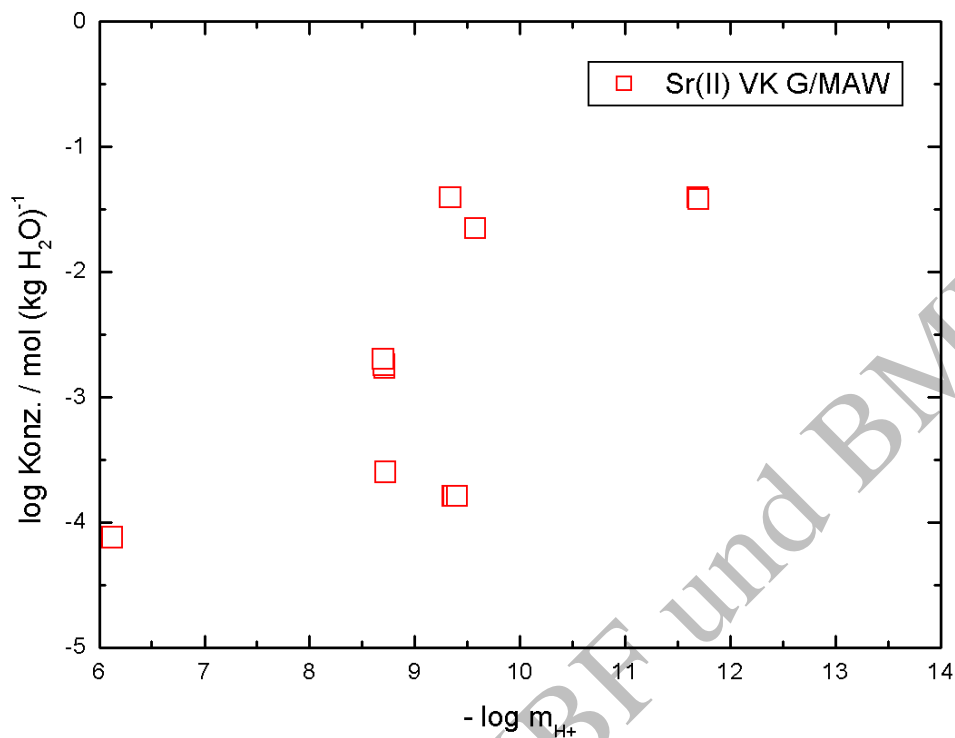


Abbildung 51: Berechnete Sr(II)-Löslichkeiten für *Verfüllkonzepte G* und *MAW* als Funktion des kammerspezifischen pH-Werts ($-\log(m_{H^+})$).

4.2.6 Kammer-spezifische Th-Löslichkeiten

Die berechnete $\text{Th(OH)}_4(\text{am})$ -Festphasenlöslichkeit liegt in allen Einlagerungskammern bei $10^{-8.5} \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$. Als ionische und neutrale Lösungsspezies treten Th(IV)-Hydroxokomplexe auf, wobei unter den für die *Verfüllkonzepte G* und *MAW* in allen Einlagerungskammern vorherrschenden geochemischen Bedingungen $\text{Th(OH)}_4(\text{aq})$ die Hauptspezies ist. Allerdings wird erwartet, dass die Löslichkeit von Th(IV) aufgrund der Beiträge von $\text{Th(OH)}_4(\text{coll})$, d.h. der Bildung von Th(IV)-Eigenkolloiden, in neutraler und schwach alkalischer Lösung eine Th-Gesamtkonzentration von $10^{-6.3} \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$ erreichen kann. Abbildung 52 zeigt die berechneten Mittelwerte der Th(IV)-Löslichkeiten (unter Berücksichtigung von Eigenkolloiden) für die *Verfüllkonzepte G* und *MAW* als Funktion des kammer-spezifischen pH-Werts.

Hinsichtlich der Einlagerungskammern 6/750 und 11/750 müssen vorläufige experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von Th(IV) in alkalischen CaCl_2 -reichen Lösungen berücksichtigt werden, die von FZK-INE außerhalb der Auftragsarbeiten für GSF FB Asse durchgeführt wurden. Es wurde in mehreren Experimentserien erstmalig die Th(IV)-Löslichkeit als Funktion der Ionenstärke bzw. der Konzentration der CaCl_2 -Matrixlösung untersucht (Altmaier, 2006). Die Ergebnisse dieser Experimente zeigen, dass in konzentrierter CaCl_2 -Lösung und $-\log(m_{H^+}) > 11$ die Löslichkeit von Th(IV) gegenüber der

Konzentration in neutral bis schwach alkalischen Chloridlösungen um Größenordnungen ansteigt. Eine Löslichkeitserhöhung von Th(IV) in alkalischen CaCl₂-reichen Lösungen (wie in den Lösungen der Kammern 6/750 und 11/750) durch die Bildung einer Ca-Th-OH-Spezies wird in den derzeitigen Rechnungen nicht berücksichtigt. Daher wird die Th(IV)-Löslichkeit für die Kammern 6/750 und 11/750 von Messwerten in konzentrierter CaCl₂-Lösung abgeleitet (Tabelle 16).

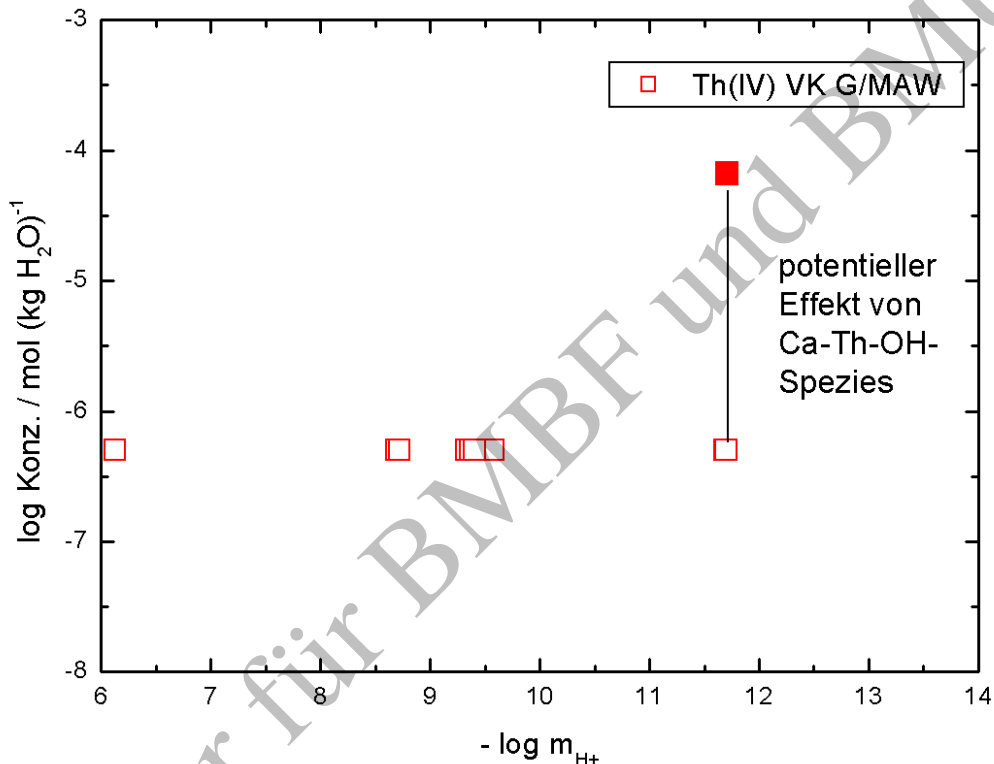


Abbildung 52: Berechnete Th(IV)-Löslichkeiten für die Verfüllkonzepte G und MAW als Funktion des kammer-spezifischen pH-Werts (-log(m_{H+})).

Tabelle 16: Mittelwerte der kammer-spezifischen Th-Löslichkeiten und löslichkeitsbegrenzende Th-Kolloidspezies nach Umsetzung des stofflichen Inventars.

	1/750	2/750	4/750	5/750	6/750*	7/750	8/750
Th / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	5E-07	5E-07	5E-07	5E-07	1E-04	5E-07	5E-07
Kolloide	Th(OH) ₄ (coll)	Th(OH) ₄ (coll)	Th(OH) ₄ (coll)	Th(OH) ₄ (coll)	nicht kolloidal begrenzt	Th(OH) ₄ (coll)	Th(OH) ₄ (coll)
	10/750	11/750*	12/750	2/750Na2	7/725Na2	8a/511	
Th / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	5E-07	1E-04	5E-07	5E-07	5E-07	5E-07	
Kolloide	Th(OH) ₄ (coll)	nicht kolloidal begrenzt	Th(OH) ₄ (coll)	Th(OH) ₄ (coll)	Th(OH) ₄ (coll)	Th(OH) ₄ (coll)	Th(OH) ₄ (coll)

*Für die Kammern 6/750 und 11/750 sind experimentelle Ergebnisse angegeben.

4.2.7 Kammer-spezifische U-Löslichkeiten

Für die Berechnung von U-Löslichkeiten in den kammer-spezifischen Lösungen werden die Löslichkeitsprodukte von oxidischen, hydroxidhaltigen und carbonathaltigen U(VI)-Festphasen berücksichtigt. Abbildung 53 zeigt die berechneten Mittelwerte der U(VI)-Löslichkeiten für die *Verfüllkonzepte G* und *MAW* als Funktion des kammer-spezifischen pH-Werts. In den kammer-spezifischen Lösungen werden die niedrigsten Löslichkeiten für die U(VI)-Festphasen $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7(\text{cr})\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ (Kammern 1/750, 2/750, 4/750, 6/750, 11/750, 12/750 und 8a/511), $\text{K}_{0,33}\text{UO}_{3,166}\cdot 1,8\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ (Kammern 5/750, 7/750, 8/750, 10/750 und 7/725Na2) und $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{s})$ (Kammer 2/750Na2) berechnet. Die für Einlagerungskammern mit einem schwach alkalischen geochemischen Milieu berechneten Mittelwerte der U(VI)-Löslichkeiten sind um bis zu zwei Größenordnungen geringer als die in Asse-spezifischen Löslichkeits- und Freisetzungsexperimenten gemessenen U(VI)-Konzentrationen ($\leq 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$; Abbildung 54). Daher werden für den kammer-spezifischen U-Quellterm nicht die berechneten U(VI)-Löslichkeiten eingesetzt, sondern es wird der Langzeitmesswert verwendet (Tabelle 17).

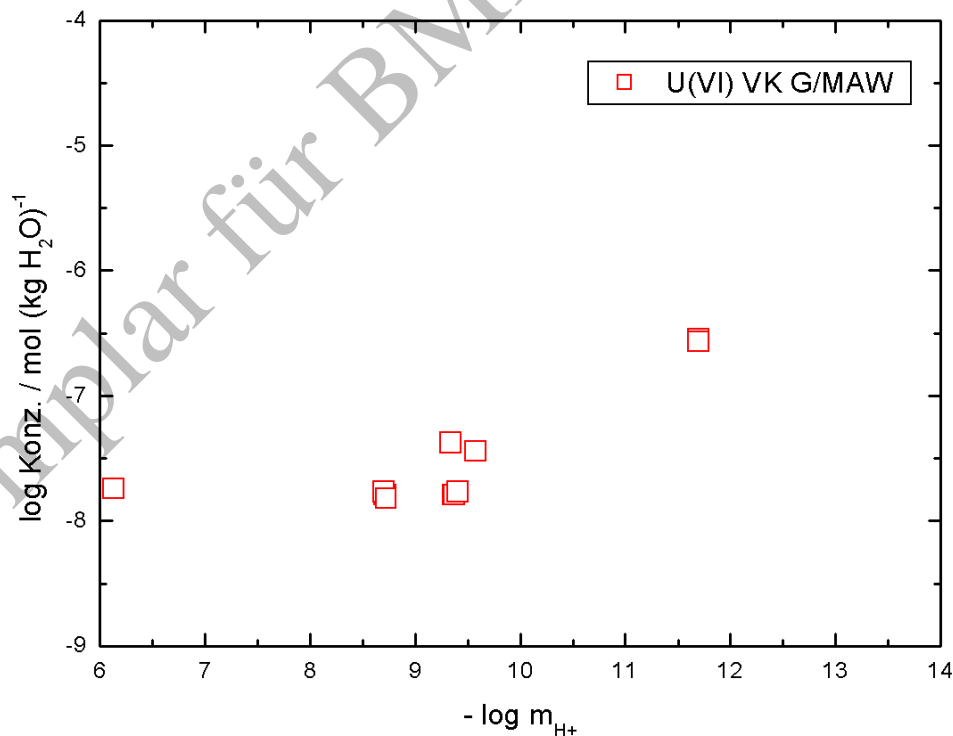


Abbildung 53: Berechnete U(VI)-Löslichkeiten für die *Verfüllkonzepte G* und *MAW* als Funktion des kammer-spezifischen pH-Werts ($-\log(m_{\text{H}^+})$).

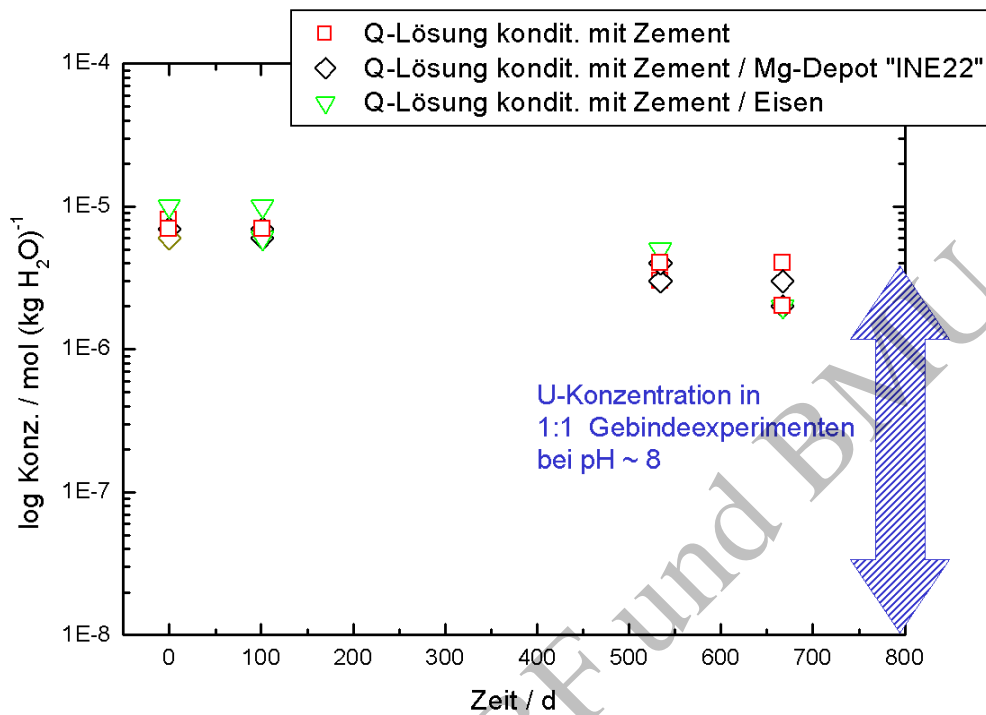


Abbildung 54: Gemessene U-Konzentrationen in Q-Lösung konditioniert mit Zement, Zement / „Rezeptur INE22“ oder Zement / Eisen sowie in 1:1-Gebindeexperimenten.

Tabelle 17: Mittelwerte der kammer-spezifischen U-Löslichkeiten*) und dominierende U-Lösungsspezies nach Umsetzung des stofflichen Inventars.

	1/750	2/750	4/750	5/750	6/750	7/750	8/750
U / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	4E-06	4E-06	4E-06	4E-06	4E-06	4E-06	4E-06
aquat. Spezies	UO ₂ (OH) ₃ ⁻ UO ₂ (OH) ₂	UO ₂ (OH) ₃ ⁻ UO ₂ (OH) ₂	UO ₂ (OH) ₃ ⁻	UO ₂ (OH) ₃ ⁻ UO ₂ (OH) ₂	UO ₂ (OH) ₄ ⁻ UO ₂ (OH) ₃ ⁻	UO ₂ (OH) ₃ ⁻ UO ₂ (OH) ₂	UO ₂ (OH) ₃ ⁻ UO ₂ (OH) ₂
	10/750	11/750	12/750	2/750Na2	7/725Na2	8a/511	
U / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	4E-06	4E-06	4E-06	4E-06	4E-06	4E-06	
aquat. Spezies	UO ₂ (OH) ₃ ⁻ UO ₂ (OH) ₂	UO ₂ (OH) ₄ ⁻ UO ₂ (OH) ₃ ⁻	UO ₂ (OH) ₃ ⁻ UO ₂ (OH) ₂	UO ₂ OH ⁺ UO ₂ ⁺⁺	UO ₂ (OH) ₃ ⁻ UO ₂ (OH) ₂	UO ₂ (OH) ₃ ⁻ UO ₂ (OH) ₂	

*)Für alle Kammern sind experimentelle Ergebnisse angegeben.

5 Kammerspezifischer Radionuklidquellterm

5.1 Kammerspezifischer Quellterm für Np, Ra, Sr, Th und U unter Berücksichtigung von Inventarkonzentrationen und Löslichkeitsgrenzen

Zur Ermittlung der kammerspezifischen Np-, Ra-, Sr-, Th- und U-Quellterme für den Standardrechenfall wurden die Inventarkonzentrationen (Tabelle 4) mit den Löslichkeitsgrenzen der Elemente (Tabelle 12 und Tabelle 14 bis Tabelle 17) miteinander verglichen. Für die Elemente Np, Ra und Sr zeigt ein Vergleich der jeweiligen kammerspezifischen Inventarkonzentrationen mit den Löslichkeitsgrenzen, dass die Radionuklidinventare zu gering sind, um die Löslichkeitsgrenzen überhaupt zu erreichen (Abbildung 55 bis Abbildung 57). Da keine kammerspezifischen Sorptionsdaten für diese drei Elemente abgeleitet wurden, ist davon auszugehen, dass die Maximalkonzentrationen von Np, Ra und Sr in den Einlagerungskammern inventarbestimmt sind. Daher definieren die in Tabelle 4 angegebenen Np-, Ra- und Sr-Inventarkonzentrationen den kammerspezifischen Quellterm dieser Elemente.

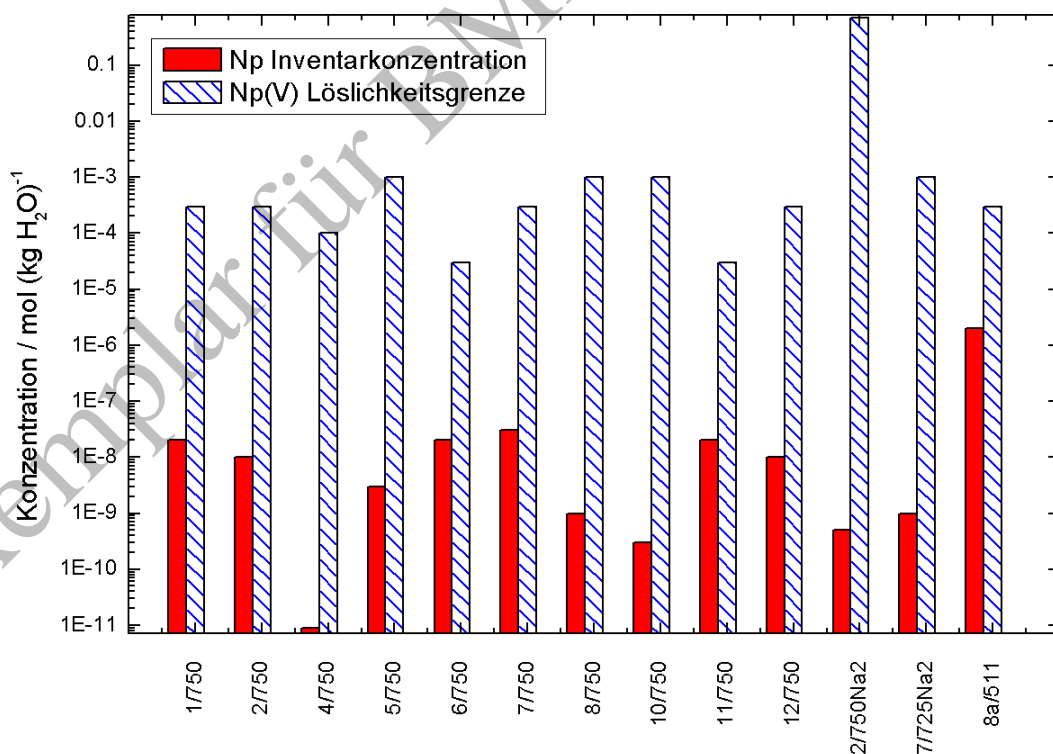


Abbildung 55: Vergleich der kammerspezifischen Np-Inventarkonzentrationen mit Np(V)-Löslichkeitsgrenzen.

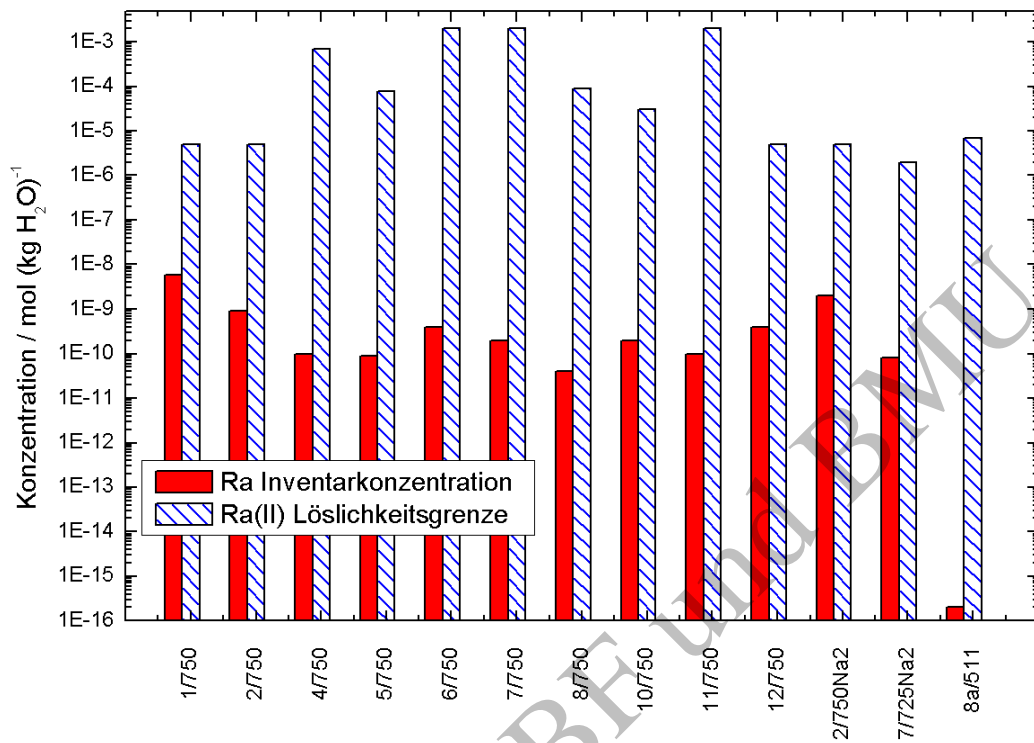


Abbildung 56: Vergleich der kammerspezifischen Ra-Inventarkonzentrationen mit Ra(II)-Löslichkeitsgrenzen.

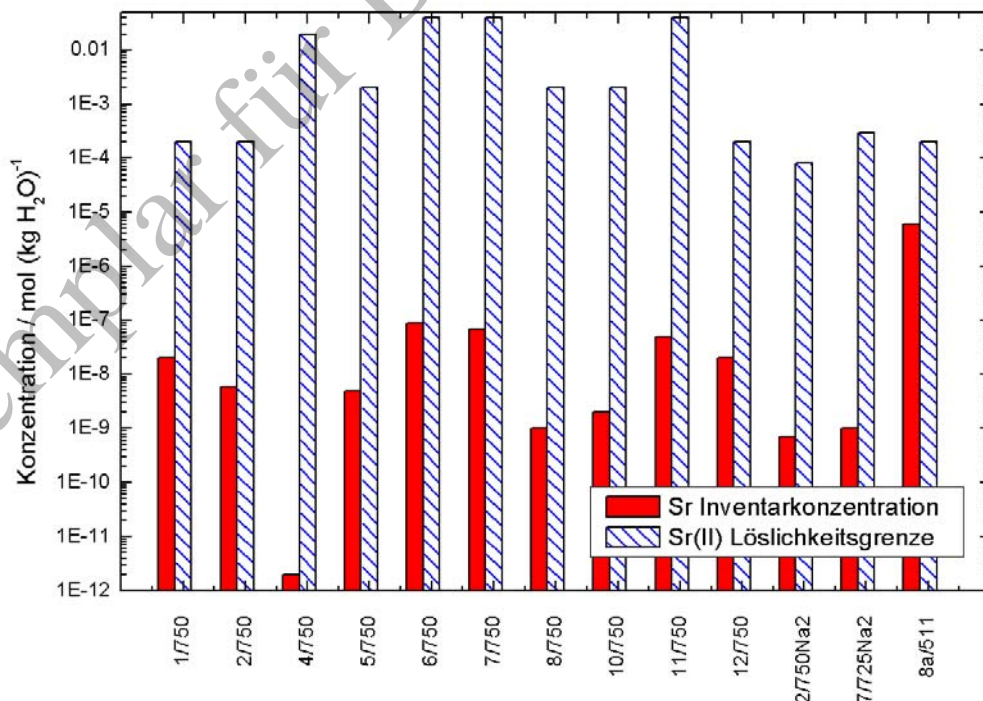


Abbildung 57: Vergleich der kammerspezifischen Sr-Inventarkonzentrationen mit Sr(II)-Löslichkeitsgrenzen.

Im Unterschied zu Np, Ra und Sr sind die kammerspezifischen Inventarkonzentrationen von Th und U um Größenordnungen höher als die Löslichkeitsgrenzen von Th(IV) und U(VI). Die maximalen Konzentrationen von Th und U werden durch Gleichgewichte mit Th- und U-haltigen Eigenkolloiden oder Festphasen begrenzt. Daher kann nicht das gesamte Inventar sondern nur ein geringer Anteil von Th und U mobilisiert werden. Die in Tabelle 16 und Tabelle 17 angegebenen Th(IV)- und U(VI)-Löslichkeiten definieren den kammerspezifischen Quellterm der beiden Actiniden.

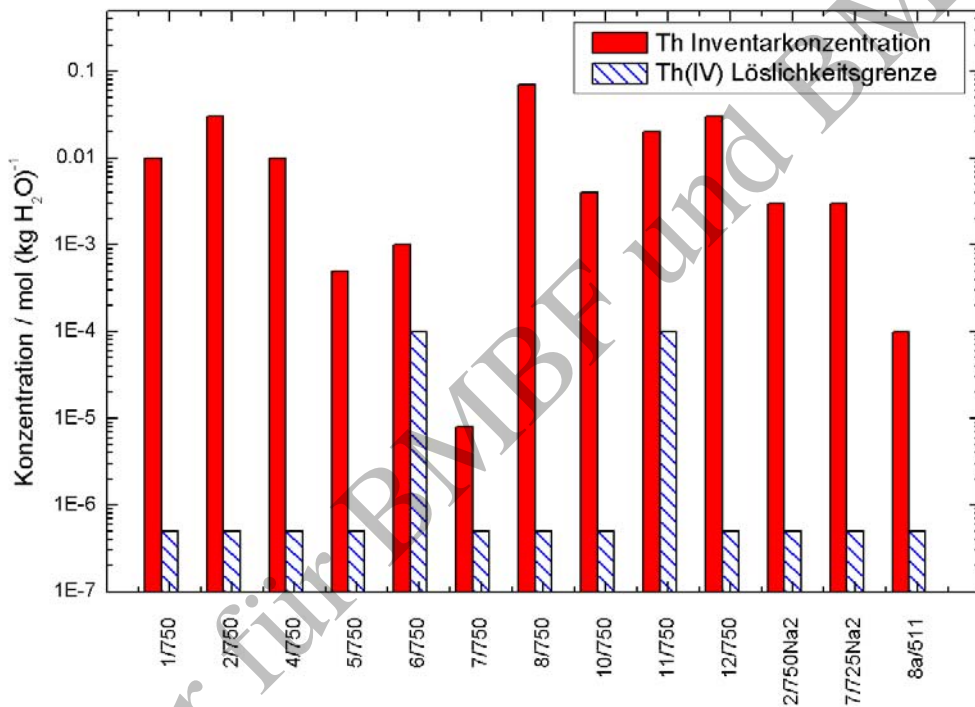


Abbildung 58: Vergleich der kammerspezifischen Th-Inventarkonzentrationen mit Th(IV)-Löslichkeitsgrenzen.

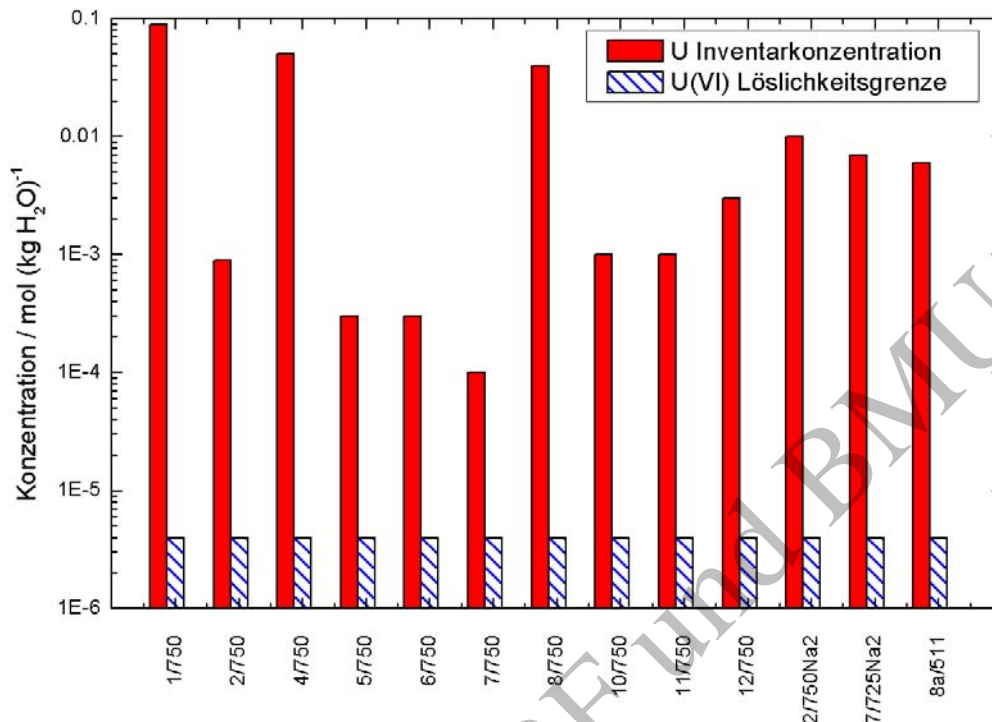


Abbildung 59: Vergleich der kammerspezifischen U-Inventarkonzentrationen mit U(VI)-Löslichkeitsgrenzen.

5.2 Kammerspezifischer Quellterm für Am und Pu unter Berücksichtigung von Inventarkonzentrationen, Löslichkeitsgrenzen und Sorptionsdaten

5.2.1 Vorgehensweise zur Ermittlung konditioneller Am- und Pu-Konzentrationen

Zur Ermittlung der kammerspezifischen Quellterme für Am und Pu wurden die Inventarkonzentrationen (Tabelle 4) und die Löslichkeitsgrenzen der beiden Actiniden (Tabelle 11 und Tabelle 13) sowie die aus Sorptionsdaten abgeschätzten Am- und Pu-Konzentrationen miteinander verglichen. Im Unterschied zu den Berechnungen der kammerspezifischen Am- und Pu-Löslichkeiten, die mittels etablierter thermodynamischer Modelle und Konstanten für Salzlösungen durchgeführt und durch Asse-spezifische Löslichkeitsexperimente stichpunktartig überprüft wurden, erfolgte die Ableitung von konditionellen Am- und Pu-Konzentrationen im Rahmen einer Expertenschätzung. Unter dem Begriff „Expertenschätzung“ wird hier verstanden, dass aus den Ergebnissen von Sorptionsexperimenten plausible kammerspezifische Radionuklidkonzentrationen unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Randbedingungen geschätzt wurden. Die Am- und Pu-Sorptionsdaten wurden nicht in Form von Verteilungskoeffizienten interpretiert, da aus den experimentellen Ergebnissen nicht hervorgeht, ob ein Adsorptionsgleichgewicht (bspw. Oberflächenkomplexierung oder Ionenaustausch), ein Einbau (in vorhandene oder sich bildende Feststoffe) oder eine begrenzte Löslichkeit für die beobachtete Immobilisierung

verantwortlich war. Stattdessen wurden maximal erwartete Radionuklidkonzentrationen, d.h. konditionelle Radionuklidkonzentrationen abgeleitet. Für die Anwendung der konditionellen Am- und Pu-Konzentrationen wurden das geochemische Milieu und die Radionuklid-dotierung (Radionuklidstoffmenge pro Zementsteinmasse) in den Experimenten mit dem Milieu und der Dotierung in den einzelnen Einlagerungskammern verglichen. Im Rahmen der Expertenschätzung wurden konkret folgende Informationen verwendet:

- Daten zum Radionuklidinventar und Inventar an Zementstein in den Einlagerungskammern (Abschnitt 2.1).
- Ergebnisse der Experimente und Modellrechnungen zum geochemischen Milieu in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II (Abschnitt 3.4.2 und Abschnitt 4.1).
- Ergebnisse der Experimente und Modellrechnungen zu Löslichkeiten von drei- und vierwertigen Actiniden (und deren Analoga) in $MgCl_2$ -, $CaCl_2$ - und $NaCl$ -reichen Lösungen (Abschnitte 3.4.1, 3.4.4 und Abschnitt 4.2).
- Ergebnisse der Experimente zur Rückhaltung von drei- und vierwertigen Actiniden (und deren Analoga) in $MgCl_2$ - und $NaCl$ -reichen Lösungen in Anwesenheit von Zement(korrosions)-Phasen (Abschnitt 3.4.5 und Abschnitt 3.5).

Hinsichtlich des Pu-Quellterms wurden Abschätzungen für Pu(III)-Lösungsspezies (für stärker reduzierende Bedingungen) und für Pu(IV)-Lösungsspezies (für „redox-neutrale“ bis stark reduzierende Bedingungen) vorgenommen. Die kammerspezifische Dotierung (d.h. die Stoffmenge an potentiell drei- bzw. vierwertigen Actiniden bezogen auf die Masse Zementstein) in den Einlagerungskammern wurde mit der entsprechenden Dotierung in relevanten Sorptionsuntersuchungen verglichen. Bei Dotierungen in Kammern, die höher als die Dotierungen in den Sorptionsuntersuchungen sind, musste eine Extrapolation der experimentellen Befunde auf die Einlagerungskammern durchgeführt werden. In Abhängigkeit von den geochemischen Bedingungen der verschiedenen Experimente zur An(III)- und An(IV)-Rückhaltung und den berechneten geochemischen Milieus in den Einlagerungskammern wurden relevante übertragbare An(III)- und An(IV)-Sorptionsdaten für die einzelnen Kammern verwendet. Für diejenigen Kammern, deren berechnete Lösungszusammensetzungen sich signifikant von denjenigen der Sorptionsexperimente unterscheiden, konnten keine konditionellen Radionuklidkonzentrationen abgeleitet werden. Dies betrifft die Kammern 6/750, 11/750 und 2/750Na2. Im Vergleich zu den Lösungszusammensetzungen der betrachteten Sorptionsexperimente haben die berechneten Lösungszusammensetzungen der Kammern 6/750 und 11/750 einen zu hohen pH-Wert bei einer relativ hohen $CaCl_2$ -reiche Konzentration, während in der Kammer 2/750Na2 nach Umsetzung des stofflichen Inventars im Schutzfluid eine relativ saure Lösungszusammensetzung erwartet wird. Außerdem wurden keine Sorptionsdaten für die

Kammern 1/750 und 2/750 abgeleitet. Zwar werden für beide Kammern nach Umsetzung des stofflichen Inventars im Schutzfluid schwach alkalische Ca-arme Lösungszusammensetzungen erwartet. Jedoch werden für den Fall einer nur geringfügigen Umsetzung des C_{org} - bzw. TIC-Inventars geochemische Bedingungen erwartet, die denjenigen der Kammern 6/750 und 11/750 ähneln. Statt konditioneller Konzentrationen wurden für die Kammern 1/750, 2/750, 6/750, 11/750 und 2/750Na₂ die kammerspezifischen Am- und Pu-Löslichkeitsgrenzen angegeben. Im Unterschied zu diesen fünf Einlagerungskammern gleichen innerhalb der experimentellen Ungenauigkeit die berechneten Lösungszusammensetzungen der Kammern 5/750, 8/750, 10/750 und 7/725Na₂ denjenigen der Sorptions- und Freisetzungsexperimente des Systems Q-Lösung / Zement. Daher ist die Anwendbarkeit von konditionellen Am- und Pu-Konzentrationen auf die vier letztgenannten Einlagerungskammern als gut begründet zu bewerten. Für die Kammern 4/750, 7/750, 12/750 und 8a/511, für die schwach alkalische Mg-arme Lösungen erwartet werden, ist die Übertragung von konditionellen Am- und Pu-Konzentrationen aus dem System Q-Lösung / Zement mit einer höheren Unsicherheit behaftet. Vor dem Hintergrund der Freisetzungsexperimente zur Rückhaltung von Am und Pu an Zementkorrosionsprodukten in NaCl-CaCl₂-Lösungen ist allerdings eine Anwendung der konditionellen Am- und Pu-Konzentrationen plausibel.

5.2.2 Kammerspezifischer Am- und Pu-Quellterm auf Grundlage von Löslichkeitsgrenzen und konditionellen Konzentrationen

Eine kammerspezifische Überprüfung der Am- und Pu-Dotierungen in den Sorptions- und Freisetzungsexperimenten im Vergleich zu den Dotierungen in den Einlagerungskammern sowie die darauf basierende Abschätzung der konditionellen Am(III)-, Pu(III)- und Pu(IV)-Konzentrationen für die einzelnen Einlagerungskammern wurde von Lützenkirchen et al. (2006b) durchgeführt. Abbildung 60 und zeigen die konditionellen Am- und Pu-Konzentrationen unter Berücksichtigung von Sorptionseffekten im Vergleich zu berechneten Am- und Pu-Löslichkeiten. Den abgeschätzten Am- und Pu-Konzentrationen wurden Qualitätsmerkmale zugeordnet und in den Abbildungen mit Symbolen gekennzeichnet - grüne Sterne für eine hohe Qualität der Anwendung von Sorptionsdaten auf die Einlagerungskammern, orange-farbige Kreise für eine geringe Qualität und rote Dreiecke für eine unsichere Anwendung der Sorptionsdaten. Bei der Auswertung der Am(III)- und Pu(III)-Sorptionsdaten wurde festgestellt, dass die Dotierung von Am(III) und Pu(III) in den Experimenten u.U. deutlich unter den Dotierungen der dreiwertigen Radionuklide in den untersuchten Einlagerungskammern liegen kann.

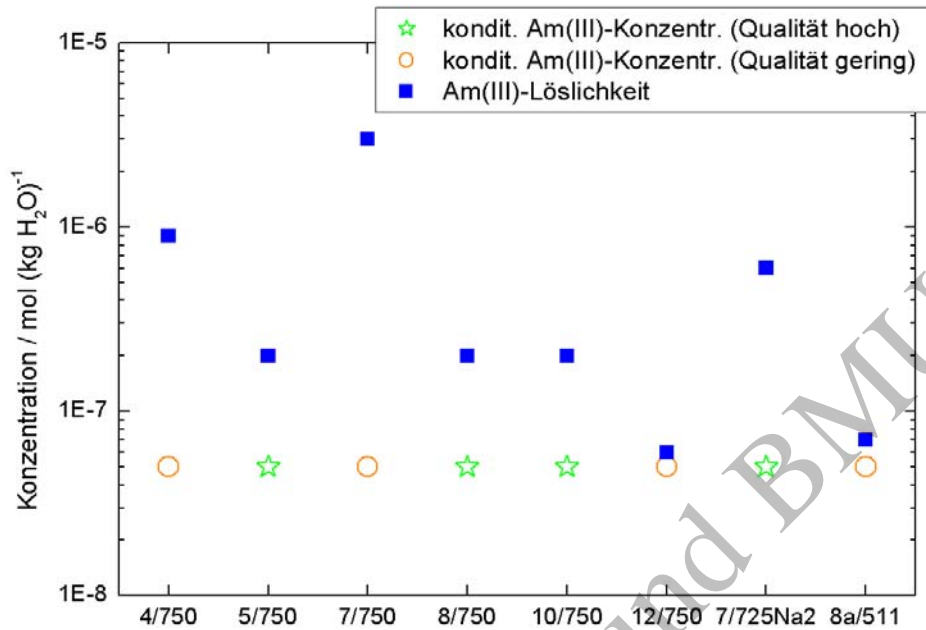


Abbildung 60: Konditionelle Am-Konzentrationen unter Berücksichtigung von Sorptionseffekten im Vergleich zu berechneten Am-Löslichkeiten.

Die Expertenschätzungen der konditionellen Am(III)-Konzentrationen für die Kammern 4/750, 7/750, 12/750 und 8a/511 werden einem geringen Qualitätsmerkmal, diejenigen für die Kammern 5/750, 8/750, 10/750 und 7/725Na2 einem hohen Qualitätsmerkmal zugeordnet.

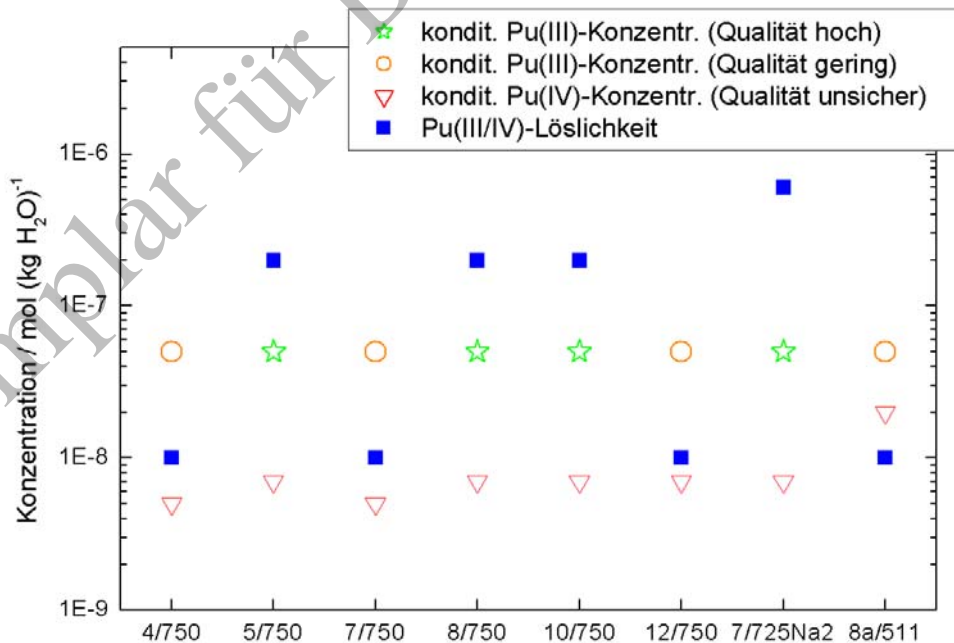


Abbildung 61: Konditionelle Pu-Konzentrationen unter Berücksichtigung von Sorptionseffekten im Vergleich zu berechneten Pu-Löslichkeiten.

Die Expertenschätzungen der konditionellen Pu(III)-Konzentrationen für die Kammern 4/750, 7/750, 12/750 und 8a/511 werden einem geringen Qualitätsmerkmal, die der konditionellen Pu(III)-Konzentrationen für die Kammern 5/750, 8/750, 10/750 und 7/725Na2 einem hohen Qualitätsmerkmal zugeordnet. Die Expertenschätzung der konditionellen Pu(IV)-Konzentrationen ist für alle Einlagerungskammern unsicher.

Die konditionellen Am(III)- und Pu(III)-Konzentrationen der Kammern 5/750, 8/750, 10/750 und 7/725Na2 wurden mit einer hohen Qualität bewertet, diejenigen der Kammern 4/750, 7/750, 12/750 und 8a/511 mit einer geringeren Qualität (Abbildung 60 und). Im Unterschied zur Anwendung der Am(III)- und Pu(III)-Sorptionsdaten ist die Anwendung der Pu(IV)-Sorptionsdaten unsicher, da die Dotierungen vierwertiger Radionuklide in den Einlagerungskammern im Vergleich zu den Pu(IV)-Dotierungen in den Experimenten sehr hoch sind (). Bei den Werten zur kammerspezifischen Dotierung von vierwertigen Radionukliden wurden neben den Pu- und Th-Inventaren auch die Inventare von Np und U berücksichtigt, die in den Einlagerungskammern langfristig als Np(IV) und U(IV) vorhanden sein können.

Aus dem Vergleich der konditionellen Am-Konzentrationen mit den berechneten Am-Löslichkeiten der Einlagerungskammern wird deutlich, dass mit Ausnahme der Kammern 12/750 und 8a/511 die konditionellen Konzentrationen um einen Faktor 5 bis 60 unter den berechneten Löslichkeiten liegen, wobei lediglich die konditionellen Am-Konzentrationen der Kammern 4/750, 7/750 und 7/725Na2 sich um mehr als eine Größenordnung von den berechneten Löslichkeiten unterscheiden (Abbildung 60). In Tabelle 18 werden die Mittelwerte der konditionellen Am-Konzentrationen unter Berücksichtigung von Sorptionseffekten angegeben sowie die Mittelwerte der Am-Löslichkeiten für diejenigen Kammern, für die keine konditionelle Konzentration unterhalb der Löslichkeit abgeschätzt wurde.

Tabelle 18: Mittelwerte der kammerspezifischen Am-Löslichkeiten bzw. der konditionellen Am-Konzentrationen unter Berücksichtigung von Sorptionseffekten.

	1/750	2/750	4/750	5/750	6/750	7/750	8/750
Am / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	6.E-08	6.E-08	5.E-08	5.E-08	1.E-06	5.E-08	5.E-08
aquat. Spezies	Löslichkeits- grenze	Löslichkeits- grenze	konditionelle Konzentration	konditionelle Konzentration	Löslichkeits- grenze	konditionelle Konzentration	konditionelle Konzentration
	10/750	11/750	12/750	2/750Na2	7/725Na2	8a/511	
Am / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	5E-08	1E-06	6E-08	3E-05	5E-08	7E-08	
aquat. Spezies	konditionelle Konzentration	Löslichkeits- grenze	Löslichkeits- grenze	Löslichkeits- grenze	konditionelle Konzentration	Löslichkeits- grenze	

Der Vergleich der konditionellen Pu(III)- und Pu(IV)-Konzentrationen mit den Pu(III/IV)-Löslichkeiten der Einlagerungskammern zeigt, dass die Löslichkeitsgrenzen in den Kammern 4/750, 7/750, 12/750 und 8a/511 nahezu gleich oder geringer als die abgeschätzten konditionellen Konzentrationen sind (). Für die Kammern 5/750, 8/750 und 10//50 werden signifikante Unterschiede zwischen den Pu(III/IV)-Löslichkeitsgrenzen und den konditionellen

Pu(IV)-Konzentrationen erwartet, während die Unterschiede zwischen den Löslichkeitsgrenzen und den konditionellen Pu(III)-Konzentrationen nicht signifikant sind. Lediglich die für Kammer 7/725Na2 abgeschätzten konditionellen Pu(III)- und Pu(IV)-Konzentrationen sind mehr als eine Größenordnung geringer als die kammerspezifische Löslichkeitsgrenze. In Tabelle 19 werden die Mittelwerte der konditionellen Pu-Konzentrationen unter Berücksichtigung von Sorptionseffekten angegeben sowie die Mittelwerte der Pu-Löslichkeiten für diejenigen Kammern, für die keine konditionelle Konzentration unterhalb der Löslichkeit abgeschätzt wurde.

Tabelle 19: Mittelwerte der kammerspezifischen Pu-Löslichkeiten bzw. der konditionellen Pu-Konzentrationen unter Berücksichtigung von Sorptionseffekten.

	1/750	2/750	4/750	5/750	6/750	7/750	8/750
Pu / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	1.E-08	1.E-08	5.E-09	7.E-09	1.E-08	5.E-09	7.E-09
	Löslichkeits- grenze	Löslichkeits- grenze	konditionelle Konzentration	konditionelle Konzentration	Löslichkeits- grenze	konditionelle Konzentration	konditionelle Konzentration
	10/750	11/750	12/750	2/750Na2	7/725Na2	8a/511	
Pu / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	7E-09	1E-08	7E-09	3E-05	7E-09	1E-08	
	konditionelle Konzentration	Löslichkeits- grenze	konditionelle Konzentration	Löslichkeits- grenze	konditionelle Konzentration	Löslichkeits- grenze	

Für die Ermittlung des kammerspezifischen Am-Quellterms wurden die Am(III)-Löslichkeitsgrenzen der Kammern 1/750, 2/750, 6/750, 11/750, 12/750, 2/750Na2 und 8a/511 und die konditionellen Am(III)-Konzentrationen der Kammern 4/750, 5/750, 7/750, 8/750, 10/750 und 7/725Na2 mit den Am-Inventarkonzentrationen verglichen. Abbildung 63 zeigt, dass lediglich in der Kammer 8a/511 die Am(III)-Löslichkeitsgrenze signifikant (mehr als eine Größenordnung) unter der kammerspezifischen Am-Inventarkonzentration liegt. In den anderen Kammern ist die Am-Inventarkonzentration entweder geringer oder ähnlich der kammerspezifischen Am(III)-Löslichkeitsgrenze bzw. der konditionellen Am(III)-Konzentration. Das bedeutet, dass für alle LAW-Kammern eine inventarbestimmte Am-Konzentration und für die MAW-Kammer eine löslichkeitsbestimmte Am-Konzentration erwartet wird.

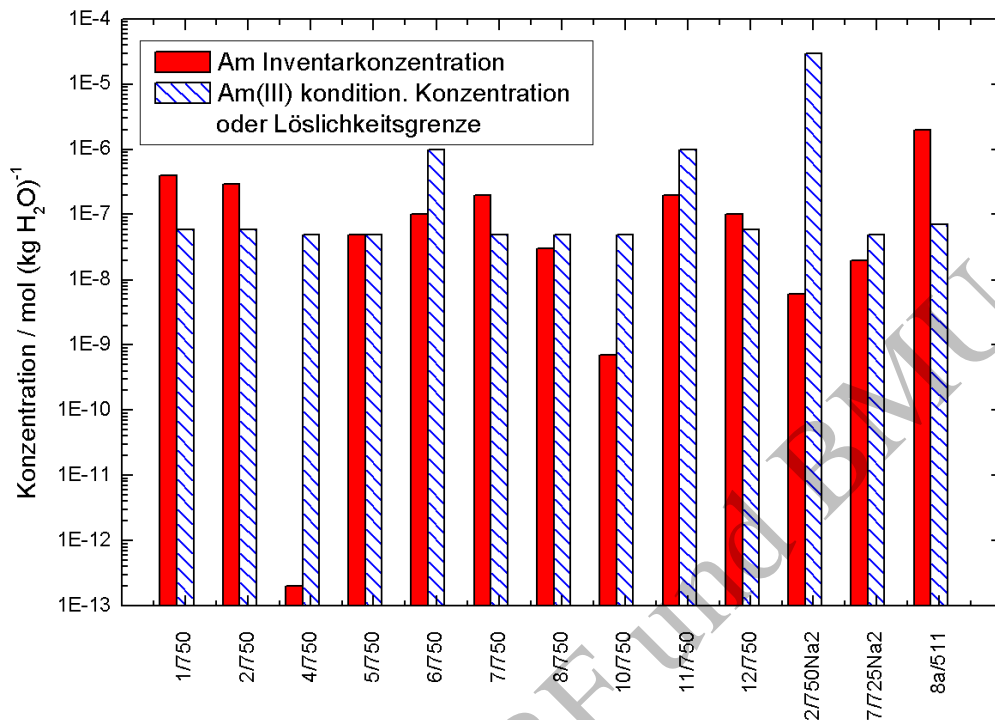


Abbildung 63: Vergleich der kammerspezifischen Am-Inventarkonzentrationen mit Am(III)-Konzentrationen, die durch Sorptionsprozesse oder Ausfällungen von Am(III)-Festphasen begrenzt werden.

Für die Ermittlung des kammerspezifischen Pu-Quellterms wurden die Pu(III)-Löslichkeitsgrenzen der Kammern 1/750, 2/750, 4/750, 6/750, 7/750, 11/750, 12/750, 2/750Na₂ und 8a/511 und die konditionellen Pu(IV)-Konzentrationen der übrigen Einlagerungskammern mit den Pu-Inventarkonzentrationen verglichen. In den Kammern 4/750, 10/750 und 2/750Na₂ ist die Pu-Inventarkonzentration entweder geringer oder ähnlich der jeweiligen kammerspezifischen Pu(III/IV)-Löslichkeitsgrenze bzw. der konditionellen Pu(III)- und Pu(IV)-Konzentrationen (Abbildung 64). Im Unterschied zu den inventarbestimmten Pu-Konzentrationen dieser drei Einlagerungskammern sind die Pu-Konzentrationen der meisten Einlagerungskammern (1/750, 2/750, 5/750, 6/750, 7/750, 8/750, 11/750, 12/750 und 8a/511) löslichkeitsbestimmt. Die für die Kammer 7/725Na₂ berechnete Pu(III)-Löslichkeitsgrenze ($6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$) übersteigt geringfügig die kammerspezifische Pu-Inventarkonzentration ($3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$). Es wird erwartet, dass die maximale Pu-Konzentration durch Sorptionsprozesse begrenzt wird. Für die Kammer 7/725Na₂ wurde eine konditionelle Pu(III)-Konzentration von $5 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ und eine konditionelle Pu(IV)-Konzentration von $7 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ abgeschätzt.

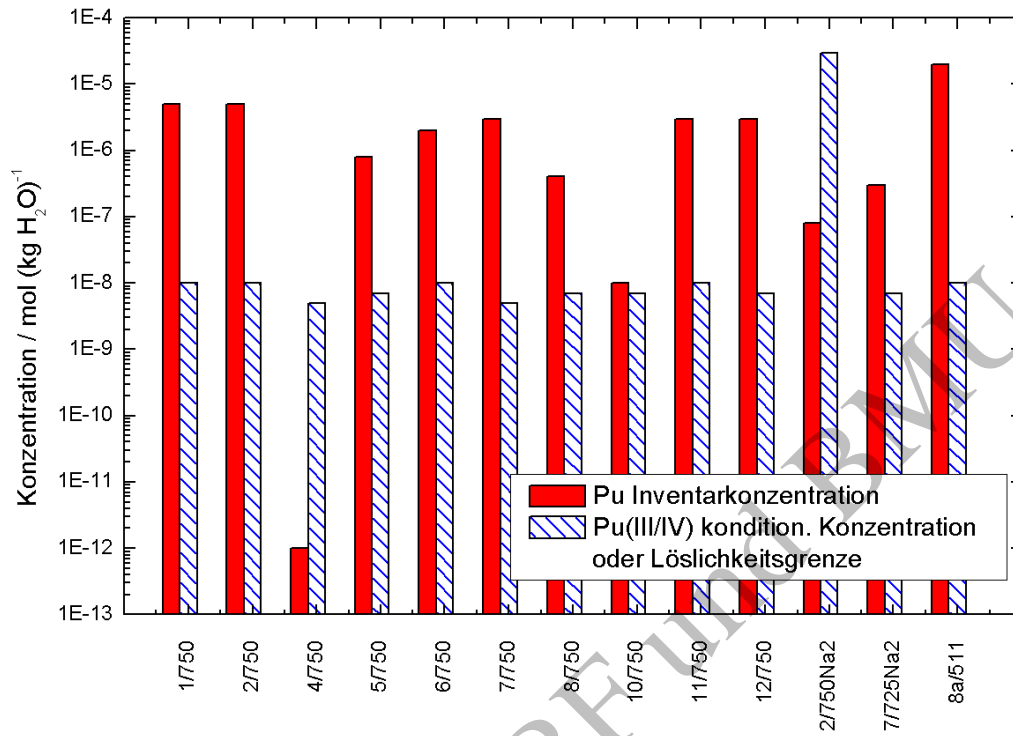


Abbildung 64: Vergleich der kammer-spezifischen Pu-Inventarkonzentrationen mit Pu(III/IV)-Konzentrationen, die durch Sorptionsprozesse oder Ausfällungen von Pu(III/IV)-Festphasen begrenzt werden.

6 Quellen und Literatur

- Altmaier M. (2006) unveröffentlichte Ergebnisse. Forschungszentrum Karlsruhe.
- Altmaier M., Metz V., Neck V., Müller R., und Fanghänel T. (2003) Solid-liquid equilibria of $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{cr})$ und $\text{Mg}(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in the system $\text{Mg-Na-OH-Cl-H}_2\text{O}$ at 25°C . *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 3595-3601.
- Altmaier M., Brendler V., Bosbach D., Kienzler B., Marquardt C., Neck V., und Richter A. (2004a) Geochemische Prozesse bei der Ausbreitung von Schadstoffen aus einem Endlager für radioaktive Abfälle: Sichtung, Zusammenstellung von Daten zur geochemischen Modellierung. FZK-INE 002/04, Forschungszentrum Karlsruhe.
- Altmaier M., Neck V., und Fanghänel T. (2004b) Solubility und colloid formation of $\text{Th}(\text{IV})$ in concentrated NaCl und MgCl_2 solutions. *Radiochimica Acta* 92, 537-543.
- Altmaier M., Neck V., Denecke M. A., Yin R., and Fanghänel T. (2006) Solubility of $\text{ThO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ and the formation of ternary $\text{Th}(\text{IV})$ hydroxide-carbonate complexes in $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ solutions containing 0-4 M NaCl . *Radiochimica Acta* 94, 495-500.
- Atkins M. und Glasser F. P. (1992) Application of Portland cement-based materials to radioactive waste immobilization. *Waste Management* 12, 105-131.
- Autenrieth H. (1955) Neue, für die Kalirohsalzverarbeitung wichtige Untersuchungen am quinären NaCl -gesättigten System der Salze ozeanischer Salzablagerungen. *Kali und Steinsalz* 1, 18-32.
- Baltpurvins, K. A., Burns, R. C., Lawrance, G. A. (1997) Effect of Ca, Mg, und anion type on the aging of iron(III) hydroxide precipitates, *Environmental Science und Technology* 31, 1024-1032
- Borkowski M., Lis S., und Choppin G. R. (1996) Complexation study of NpO_2^+ und UO_2^+ ions with several organic ligands in aqueous solutions of high ionic strength. *Radiochimica Acta* 74(117-121).
- Borkowski M., Moore R. C., Bronikowski M. G., Chen J., Pokrovsky O. S., Xia Y., und Choppin G. R. (2001) Thermodynamic modeling of actinide complexation with oxalate at high ionic strength. *Journal of Radioanalytical und Nuclear Chemistry* 248, 467-471.
- Bracke G. und Müller W. (2005a) Abbaubarkeit von organischem Kohlenstoff unter salinaren Bedingungen – Darstellung der stöchiometrischen Berechnung einer sicherheitsorientierten kammer-spezifischen CO_2 -Bildung, ISTec-A-947, Februar 2005. ISTec, D-Köln.

- Bracke G. und Müller W. (2005b) Realistische und maximale Gasbildung in der Schachtanlage Asse, ISTec-A-979, Juli 2005, ISTec, D-Köln.
- Braitsch O. (1971) Salt deposits, their origin und composition. Springer Verlag.
- Bronikowski M. G., Pokrovsky O. S., Borkowski M., und Choppin G. R. (1999) UO_2^{++} und NpO_2^+ complexation with citrate in brine solutions. In Actinide speciation in high ionic strength media. (ed. Reed), pp. 177-185. Kluwer Academic, Plenum Publisher.
- Buchheim B., Meyer H., Marggraf G., Tholen M. (2005) Bestimmung eines Quellterms für chemische und chemotoxische Stoffe in den Einlagerungsbereichen der Schachtanlage Asse mit radioaktiven Abfällen und Versatzstoffen. Abschlussbericht. Buchheim Engineering - GSF FB Asse - DBE Technology, D-Remlingen.
- Bundesamt-für-Strahlenschutz, 2005. Konzeptionelle und sicherheitstechnische Fragen der Endlagerung radioaktiver Abfälle - Wirtsgesteine im Vergleich. Synthesebericht des Bundesamtes für Strahlenschutz, BfS, D-Salzgitter.
- Busenberg E. und Plummer L. N. (1986) The solubility of $\text{BaCO}_3(\text{cr})$ (witherite) in $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ solutions between 0 und 90°C , evaluation of the association constants of $\text{BaHCO}_3^+(\text{aq})$ und $\text{BaCO}_3^0(\text{aq})$ between 5 und 80°C , und a preliminary evaluation of the thermodynamic properties of $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 2225.
- Cera E., Grive M., Bruno J., und Eriksen T. (2006) Modelling experimental results on radiolytic processes at the spent fuel water interface. II. Radionuclides release. Proceedings of the 29th International Symposium Basis for Nuclear Waste Management, Mat. Res. Symp. Proc. Vol. 809: 537-545.
- Choppin G. R. (2003) Actinide speciation in the environment. *Radiochimica Acta* 91, 645-549.
- Choppin G. R., Bond A. H., Hromadka P. M. (1997) Redox speciation of plutonium. *Journal of Radioanalytical und Nuclear Chemistry* 219, 203-210.
- Cleveland J. M. (1970) The chemistry of plutonium. Gordon und Breach Science Publishers.
- Cleveland J. M. (1980) Solution chemistry of plutonium. In *Plutonium handbook - a guide to the technology*. (ed. O. J. Wick). American Nuclear Society.
- D'Ans J. (1933) Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen. Verlag Gesellschaft für Ackerbau.
- Deelman J. C. (2001) Breaking Ostwald's rule. *Geochemistry / Chemie der Erde* 61, 224-235.
- Diem W. (1985) Feinstratigraphie und Petrofazies des Staßfurt-Steinsalzes (Zechstein 2) im Aufschlussbereich des Salzbergwerkes Asse II bei Braunschweig. GSF-Bericht 29/85. GSF, D-Braunschweig, pp. 206.

- Ding M., Conca J.L., den Auwer C., Gabitov R.I., Hess N.J., Paviet-Hartmann P., Palmer P.D., LoPresti V., und Conradson S.D. (2006) Chemical speciation of heterogeneously reduced Pu in synthetic brines, *Radiochimica Acta*, 94, 249-259.
- DOE/CAO. (2000) Prospectus on waste management und repository development collaborations with the U.S. Department of Energy Carlsbad Area Office. DOE/CAO-00-1000, pp. 12. U.S. Department of Energy Carlsbad Area Office.
- Eikmeier V., Förster B., Hensel G., Kappei G., Stockmann N., und Teichmann L. (2006) Herleitung und Beschreibung des Konzepts zur Schließung der Schachtanlage Asse - Revision 05, Stand Oktober 2006., pp. 24. GSF FB Asse.
- Ewart F.T., McChrohon R., Glasser F., Jappy T., Groves G., und Moseley P.T. (1991) Mechanisms of sorption in the near field, Task 3: Characterisation of radioactive waste forms. A series of final reports. Report EUR 13665 EN.
- Farr J.D., Schulze P.K., und Honeyman B.D. (2000) Aqueous Pu(IV) sorption on brucite, *Radiochimica Acta*, 88, 675-679.
- Fanghänel, T. und Neck, V., 2002. Aquatic chemistry und solubility phenomena of actinide oxides/hydroxides. *Pure und Applied Chemistry / Chimie Pure et Appliquee*, 74: 1895-1907.
- Fanghänel T., Neck V., und Kim J. I. (1996) The ion product of H₂O, dissociation constant of H₂CO₃ und Pitzer parameters in the system Na⁺/H⁺/OH⁻/HCO₃⁻/CO₃²⁻/ClO₄⁻/H₂O at 25°C. *Journal of Solution Chemistry* 25, 327-343.
- Fanghänel T., Weger H., Schubert G., und Kim J. I. (1998) Bicarbonate complexes of trivalent actinides - stable or unstable? *Radiochimica Acta* 82, 55-57.
- Felmy A. R., Rai D., und Mason M. J. (1991) The solubility of hydrous thorium(IV) oxide in chloride media: Development of an aqueous ion-interaction model. *Radiochimica Acta* 55, 177.
- Flambard A. R., Keiling C., Fusban H.-U., und Marx G. (1986) Die Auslaugung von Actiniden und Spaltprodukten aus in Zement und Bitumen verfestigtem ILW und deren Mobilität durch natürliches Steinsalz. In *Chemie und Migrationsverhalten der Aktinoide und Spaltprodukte in natürlichen aquatischen Systemen. Vorträge des 66. PTB-Seminars.* (ed. J. I. Kim and E. Warnecke), Bericht SE-14, pp. 28-40. Physikalisch-Technische Bundesanstalt, D-Braunschweig.
- Förster B. und Marggraf G. (2004) Arbeitsunterlage für die geochemische Milieustudie in den Einlagerungskammern: Verfüllkonzeption für die Einlagerungskammern der 750-m und 725-m Sohle für den Fall der Beeinflussung des geochemischen Milieus durch Brucit. FB Asse, D-Remlingen, Stand Juli 2004.
- Förster B. und Marggraf G. (2005) Arbeitsunterlage für die geochemische Milieustudie in den Einlagerungskammern: Verfüllkonzeption für die Einlagerungskammern der 750-m

- und 725-m Sohle für den Fall der Beeinflussung des geochemischen Milieus durch Brucit (Verfüllkonzept G). MS Excel Datei \Milieu_Stand_21.04.05_G.xls\ FB Asse, D-Remlingen, Stand April 2005.
- Förster, B. und Marggraf, G., 2006. Konzeptionelles Modell für die Verfüllung der Einlagerungsbereiche., GSF FB Asse, Remlingen.
- Förster B., Marggraf G., und Teichmann L. (2005) Arbeitsunterlage für die geochemische Milieustudie in den Einlagerungskammern: Verfüllkonzeption für die Einlagerungskammer 8a/511 (MAW). MS Excel Datei \Milieu_Stand_10.02.05_MAW.xls\ FB Asse, D-Remlingen, Stand April 2005.
- Förster B., Schüßler W., und Marggraf G. (2003) Arbeitsunterlage für die geochemische Milieustudie in den Einlagerungskammern: Verfüllkonzeptionen für die Einlagerungskammern bzw. -bereiche für den Fall der Beeinflussung des geochemischen Milieus durch Mg-Depot (INE 22). GSF Forschungsbergwerk Asse, D-Remlingen.
- Fox J. R., Mortimer R. J. G., Beadle I. R., Humphreys P., Morris K. (2004) Biogeochemical reduction of U(VI) in a low-level radioactive repository. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, A500.
- Fox J.R., Morris, K., Mortimer, R.J.G., Lear G., Lloyd J.R., Beadle I.R. (2006) The biogeochemical behaviour of U(VI) in the simulated near-field of a low-level radioactive waste repository. *Applied Geochemistry*, 21: 1539-1550.
- Francis A. J., Gillow J. B., und Giles M. R. (1997) Microbial gas generation under expected Waste Isolation Pilot Plant repository conditions. SAND96-2582, pp. 78. Sandia National Laboratories / Brookhaven National Laboratories.
- Garrick B. J., Abkowitz M. D., Grella A. W., Hardy M. P., Kaplan S., Kingston H. M., Lee W. J., Levenson M., Lutze W. F., Ogden K., Scott M. R., Sharp J. M., Shewmon P. G., Watson J. E., und Yew C. H. (2001) Improving operations und long-term safety of the Waste Isolation Pilot Plant. Final Report of the Committee on the Waste Isolation Pilot Plant. National Research Council. National Academy Press, Washington, D.C., USA.
- Gerstmann U. (2002) Nuklidspezifisches Aktivitätsinventar der Schachanlage Asse. Abschlussbericht. GSF Institut für Strahlenschutz, D-Neuherberg. GSF.
- Gillow J. B. und Francis A. J. (2002a) Re-evaluation of microbial gas generation under expected Waste Isolation Pilot Plant conditions. Data summary und progress report, January 22, 2002., pp. 11. Brookhaven National Laboratory.
- Gillow J. B. und Francis A. J. (2002b) Re-evaluation of microbial gas generation under expected Waste Isolation Pilot Plant conditions. Data summary und progress report, July 18, 2002., pp. 12. Brookhaven National Laboratory.

- Grant W. (2004) Life at low water activity. *Philosophical Transactions*, Royal Society London, B 359, 1249-1267.
- GSF-Forschungsbergwerk-Asse. (1975) Bedingungen für die Lagerung von schwachradioaktiven Abfällen im Salzbergwerk Asse. Stand Dezember 1975, GSF Forschungsbergwerk Asse, D-Remlingen.
- Guillaumont R., Fanghänel T., Fuger J., Grenthe I., Neck V., Palmer P. D., und Rand M. H. (2003) Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium und technetium. Elsevier Science Publ., North Holland.
- Hagan P. G., Navratil J. D., Cichorz R. S. (1981) Characterization of Pu(III) carbonate. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry* 43, 1054-1055.
- Harvie C. E., Møller N., und Weare J. H. (1984) The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system from zero to high concentration at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 723-751.
- Hauser, W., Smailos, E., Köster, R. (1983) Long-term corrosion behaviour of metallic drums for low- und medium level waste forms. In: *Conditioning of radioactive wastes for storage und disposal*. IAEA-SM-261/9, International Atomic Energy Agency, Wien.
- Hauser, W., Fiehn, B., Drobnik, S., Wiume, D. (1988) Korrosionsverhalten lackbeschichteter Normalstahlbehälter bei der Zwischen- und Endlagerung schwachradioaktiver Abfälle. KfK 4300, Kernforschungszentrum Karlsruhe.
- Hummel, W., Berner, U.R., Curti, E., Pearson, F.J., Thoenen, T. (2002) Nagra / PSI chemical thermodynamic data base 01/01. Universal Publishers, Parkland, USA, 564 pp.
- Jordan G., Higgins S. R., Eggleston C. M., Knauss K. G., und Schmahl W. W. (2001) Dissolution kinetics of magnesite in acidic aqueous solution, a hydrothermal atomic force microscopy (HAFM) study: Step orientation und kink dynamics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 4257-4266.
- Koelzer W. (2001) Lexikon zur Kernenergie. Forschungszentrum Karlsruhe.
- Kienzler, B. (2003) Langzeitverhalten von verlorenen Betonabschirmungen (VBA) - Design, Eigenschaften, Korrosionsverhalten. Vortrag im GSF FB Asse am 30. Januar 2003.
- Kienzler B. und Metz V. (2001) Status of source term modeling for radioactive wastes in Germany. *The International High-Level Radioactive Waste Management Conference, IHLRWMC 2001*, 2.1/1-4.
- Kienzler B., Metz V., Bauer A., und Meyer H. (2005) Mechanism of uranium mobilisation in the cement brine system., *International Workshop Mechanisms und modelling of waste/cement interactions*, CH-Meiringen, pp. 42.
- Kienzler B., Schlieker M., Bauer A., Metz V., und Meyer H. (2004) Langzeit Auslaug- und Korrosionsexperimente an zementierten 1:1 Gebinden in der Schachthanlage Asse.

- Probennahme und Auswertung 2003. Forschungszentrum Karlsruhe Wissenschaftliche Berichte; FZKA 7059, 38.
- Kienzler B., Schlieker M., Schüßler W., Metz V., Hentschel D., Nies C., Kerner N., Seither A., Meyer H., und Bracke G. (2002) Langzeit Auslaug- und Korrosionsexperimente an zementierten 1:1 Gebinden in der Schachanlage Asse. Forschungszentrum Karlsruhe Wissenschaftliche Berichte; FZKA 6716, 43.
- Kienzler B., Schüßler W., Fanghänel T., Bauer A., und Vejmelka P. (2000a) Bewertung der Sorption und Desorption von Radionukliden an zusätzlich einzubringenden Versatzstoffen im Grubengebäude des Forschungsbergwerks Asse sowie die Beschreibung des geochemischen Milieus im Versatz: (A) Bewertung der Radionuklidrückhaltung in den Einlagerungskammern und verfüllten Zugangsstrecken anhand einer Literaturstudie., pp. 80. Forschungszentrum Karlsruhe. FZK-INE 04/99.
- Kienzler B., Schüßler W., Wilhelm S., und Klink A. (2000b) Bewertung der Sorption und Desorption von Radionukliden an zusätzlich einzubringenden Versatzstoffen im Grubengebäude des Forschungsbergwerks Asse sowie die Beschreibung des geochemischen Milieus im Versatz: (B) Modellierung der Veränderung des geochemischen Milieus in den Einlagerungskammern und ihren Zugangsstrecken durch zusätzlich einzubringende Versatzstoffe., pp. 95. Forschungszentrum Karlsruhe. FZK-INE 10/99.
- Kienzler B., Vejmelka P., Herbert H. J., Meyer H., und Altenhein-Haese C. (2000d) Long-term leaching experiments of full-scale cemented waste forms: experiments und modeling. Nuclear Technology 129, 101-118.
- Kim, J.I., Gompper, K. und Geckeis, H., 2001. Forschung zur Langzeitsicherheit der Endlagerung hochradioaktiver Abfälle. In: B. Kuczera (Editor), Radioaktivität und Kernenergie. Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, pp. 118-129.
- Klenze, R., Rabung, T., Neck, V. und Fanghänel, T., 2004. Aquatische Chemie und Thermodynamik von Actinide., Nachrichten des Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe, pp. 115-121.
- Kluger W., Götz R., und Dirks F. (1980) Experimentelle Untersuchungen zur Barrierenwirkung von Blechfässern und verlorenen Betonabschirmungen im Hinblick auf die Auslaugung von 200 I-Zementgebinden in quinärer Lauge. 1. Zwischenbericht., pp. 11. Kernforschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe.
- Kluger W., Hild W., Köster R., Meier G., und Krause H. (1980) Bituminierung radioaktiver Abfallkonzentrate aus Wiederaufarbeitung, Kernforschungseinrichtungen und Kernkraftwerken. KfK 2975, pp. 169. Kernforschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe.
- Korthaus E., Metz V., und Kienzler B. (2004) Experimentelles Programm zur Bestätigung der Ergebnisse von standortspezifischen Modellrechnungen für das FB Asse:

Abschlussbericht Teil 10, Geochemische Modellrechnungen zur Robustheit des geochemischen Milieus mit Mg-Depot. FZK-INE 004/04., pp. 31. Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe.

Korthaus E., Metz V., Kienzler B., und Schüßler W. (2003) Experimentelles Programm zur Bestätigung der Ergebnisse von standortspezifischen Modellrechnungen für das FB Asse: Abschlussbericht Teil 9, Geochemische Modellrechnungen für die Schachanlage Asse ohne Mg-Depot. FZK-INE 013/03., pp. 53. Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe.

Korthaus E., Metz V., und Kienzler B. (2005a) Bewertung der Verfüllung der Grubenbaue von der 775-m-Sohle bis zur 700-m-Sohle mit R-Lösung hinsichtlich der Übertragbarkeit bisheriger Modellrechnungen und experimenteller Ergebnisse des FZK-INE und des Einflusses auf das geochemische Milieu in den Einlagerungskammern sowie die Freisetzung von Radionukliden. FZK-INE 005/05. D-Karlsruhe, pp. 8.

Korthaus E., Metz V., Lützenkirchen J., und Kienzler B. (2005b) Experimentelles Programm zur Bestätigung der Ergebnisse von standortspezifischen Modellrechnungen für die Schachanlage Asse: Teil 12, Geochemische Modellrechnungen zu Einlagerungskammern der Schachanlage Asse ohne Mg-Depot auf Grundlage einer reduzierten Bildung von organischen Kohlenstoff. FZK-INE 002/04., pp. 18. Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe.

Korthaus E., Metz V., Lützenkirchen J., und Kienzler B. (2006a) Bestimmung des maximal zulässigen Lösungsaustauschs zwischen den Einlagerungskammern – Ergebnisse der Untersuchungen zum einmaligen Lösungsaustausch. FZK-INE 010/05. Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe.

Korthaus E., Metz V., Lützenkirchen J., und Kienzler B. (2006b) Thermodynamische Rechnungen zum Einfluss eines Lösungsaustausches zwischen den Einlagerungskammern auf das kammer-spezifische geochemische Milieu. FZK-INE 003/06. Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe, pp. 41. (Entwurf August 2006).

Kim J. I. und Grambow B. (1999) Geochemical assesment of actinide isolation in a German salt repository environment. *Engineering Geology* 52, 221-230.

Krauke W. (2002) Kennwerte Mg-Depot-Granulat, Fax vom 7. Nov. 2002, K-UTEC, Sondershausen.

K-UTEC. (2000) Produktinformation zur Zusammensetzung des Mg-Depots Rezeptur INE 22. K-UTEC Sondershausen GmbH, D-Sondershausen, Stand Dezember 2000.

K-UTEC. (2004) Feststoffuntersuchungen an Brucit und Brucit-Granulat. Prüfbericht Nr. 04-0529 K-UTEC Sondershausen GmbH, D-Sondershausen, Stand Juli 2004.

- Langmuir, D. und Riese, A.C., 1985. The thermodynamic properties of radium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 1593-1601.
- Lemire R. J., Fuger J., Nitsche H., Potter P., Rand M. H., Rydberg J., Spahiu K., Sullivan J. C., Ullman W. J., Vitorge P., und Wanner H. (2001) Thermodynamics of neptunium und plutonium. Elsevier Science Publ., North Holland.
- Lind S. C., Underwood J. E., und Whittemore C. F. (1918) The solubility of pure radium sulfate. *Journal of the American Chemical Society* 40, 465-472.
- Lindberg R. D. und Runnells D. D. (1984) Ground water redox reactions: An analysis of equilibrium state applied to Eh measurements und geochemical modeling. *Science* 225, 925-927.
- Lloyd J. R., Renshaw J. C., May I., Livens F. R., Burke I. T., Mortimer R. J. G., und Morris K. (2005) Biotransformation of radioactive waste: Microbial reduction of actinides und fission products. *Journal of Nuclear und Radiochemical Sciences* 6, 17-20.
- Lu N.P., Hartmann T., Conca J., Paviet-Hartmann P., Palmer P., Parker G., Martinez B., und Strietelmeier B. (2002) Solution chemistry und plutonium-239 behavior in synthetic brines after exposure to magnesium oxide backfill. Abstracts of papers of the American Chemical Society, 224: 082-NUCL Part 2.
- Lützenkirchen J. (2006) Einfluss von Komplexbildnern auf das Radionuklidverhalten: Thermodynamische Rechnungen für verdünnte Lösungen. FZK-INE 006/06. Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe, Entwurf August 2006.
- Lützenkirchen J., Korthaus E., Metz V., und Kienzler B. (2006a) Experimentelles Programm zur Bestätigung der Ergebnisse von standortspezifischen Modellrechnungen für die Schachanlage Asse: Überprüfung der Gültigkeit thermodynamischer Rechnungen für die Einlagerungskammern bei Lösungsaustausch. FZK-INE 007/06. Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe.
- Lützenkirchen J., Metz V., und Kienzler B. (2006b) Abschätzung der kammerspezifischen Pu- und Am-Konzentrationen für Verfüllkonzept G unter Berücksichtigung von Löslichkeits- und Sorptionsprozessen. FZK-INE 005/06. Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe, Entwurf August 2006.
- Lützenkirchen J., Vejmelka P., Kienzler B., Lösch G., Schlieker M., und Metz V. (2004) Experimentelles Programm zur Bestätigung der Ergebnisse von standortspezifischen Modellrechnungen für das FB Asse: Abschlussbericht Teil 4, Standortspezifische Sorptionskoeffizienten. FZK-INE 015/03., pp. 57. Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe.
- Marggraf G. und Förster B. (2005) Bilanzierung der benötigten Mengen an Brucit-Granulat. Notiz 17, Revision 01, GSF FB Asse, D-Remlingen, Stand März 2005.

- Metz V., Bauer A., Vejmelka P., Schlieker M., Soballa E., Rabung S., Kerner N., Kisely T., Hilpp S., Seither A., Hentschel D., Lützenkirchen J., und Kienzler B. (2004a) Fachliche Begleitung des Projekts Langzeitsicherheit Asse: Abschlussbericht - Nachweis der geochemischen Wirksamkeit von Versatzstoffen aus Mg-Hydroxid / Mg-Oxychlorid in Q-Lösung. FZK-INE 006/04, pp. 48. Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe.
- Metz V., Kienzler B., Lützenkirchen J., und Vejmelka P. (2005a) Interaction of Np with cement corrosion products in Q-brine. International Workshop Mechanisms und modelling of waste/cement interactions, 54.
- Metz V., Kienzler B., und Schüßler W. (2003a) Geochemical evaluation of different groundwater – host rock systems for radioactive waste disposal. Journal of Contaminant Hydrology 61, 265-279.
- Metz V., Korthaus E., Kienzler B., und Fanghänel T. (2004b) Effect of organic matter degradation in chloride brine on the geochemical environment und actinide solubility. Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beiheft zu European Journal of Mineralogy 16, 88.
- Metz V., Korthaus E., Lützenkirchen J., und Kienzler B. (2006a) Abschätzung der kammer-spezifischen Pu- und Am-Löslichkeiten für Verfüllkonzepte G/MAW. FZK-INE 002/06. Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe, pp. 36.
- Metz V., Korthaus E., Lützenkirchen J., und Kienzler B. (2006b) Berechnung des Radionuklidquellterms für die Verfüllkonzepte G und MAW. FZK-INE 004/06. Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe, pp. 19.
- Metz V., Lützenkirchen J., Korthaus E., und Kienzler B. (2005b) Experimentelles Programm zur Bestätigung der Ergebnisse von standortspezifischen Modellrechnungen für die Schachtanlage Asse: Zusammenfassender Abschlussbericht Teil 6, Experimentelle Untersuchungen und thermodynamische Modellrechnungen zur Entwicklung des geochemischen Milieus und der daraus resultierenden Radionuklidkonzentrationen. FZK-INE 001/05., pp. 106. Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe.
- Metz V., Schüßler W., und Kienzler B. (2003b) Experimentelles Programm zur Bestätigung der Ergebnisse von standortspezifischen Modellrechnungen für das FB Asse: Abschlussbericht Teil 7, Geochemische Modellrechnungen für die Schachtanlage Asse. FZK-INE 011/03., pp. 97. Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe.
- Metz V., Schüßler W., Vejmelka P., Hofmann H., Bauer A., und Kienzler B. (2002) Experimentelles Programm zur Bestätigung der Ergebnisse von standortspezifischen Modellrechnungen für das FB Asse: Abschlussbericht Teil 5, Wirksamkeit eines Mg-Depots zur Kontrolle des Karbonatgehaltes in den Lösungen sowie Einflüsse

- resultierender Fällungsprozesse. FZK-INE 003/02., pp. 36. Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe.
- Neck V. (2003) Solubility of tetravalent actinides - general trends, specific phenomena und experimental studies with thorium (IV). 9th International Conference on Chemistry und Migration Behaviour of Actinides und Fission Products in the Geosphere, Migration '03, Gyeongju, Korea.
- Neck V., Altmaier M., Fanghänel T. (2006a) Solubility und redox reactions of plutonium(IV) hydrous oxide in the presence of oxygen. Recent Advances in Actinide Science, The Royal Society of Chemistry (zur Publikation angenommen).
- Neck, V., Altmaier, M., Metz, V. (2006b) Stellungnahme zum Kenntnisstand zu Redoxpotentialen und Löslichkeit von Plutonium bei Anwesenheit von korrodiertem Eisen. FZK-INE 001/06, Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe.
- Neck V., Altmaier M., Müller R., Bauer A., Fanghänel T., und Kim J. I. (2003a) Solubility of crystalline thorium dioxide. *Radiochimica Acta* 91, 253-262.
- Neck V., Altmaier M., Müller R., Metz V., und Kienzler B. (2003b) Experimentelles Programm zur Bestätigung der Ergebnisse von standortspezifischen Modellrechnungen für das FB Asse: Abschlussbericht Teil 3, Löslichkeitsexperimente zur Absicherung der thermodynamischen Datenbasis., FZK-INE 001/01. pp. 103. Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe.
- Neck V., Fanghänel T., Metz V., und Kienzler B. (2001) Kenntnisstand zur aquatischen Chemie und thermodynamischen Datenbasis von Actiniden und Technetium. Bericht BfS-Projekt 9G213532100 (FZK-INE 001/01).
- Neck V., Fanghänel T., Kim J. I. (1998) Aquatische Chemie und thermodynamische Modellierung von trivalenten Actiniden. Forschungszentrum Karlsruhe Wissenschaftliche Berichte FZKA 6110, 108.
- Neck V. und Kim J. I. (2001) Solubility und hydrolysis of tetravalent actinides. *Radiochimica Acta* 89, 1-16.
- Nikitin B. und Tolmatscheff P. (1933) Ein Beitrag zur Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes. II. Quantitative Bestimmung der Löslichkeit des Radiumsulfats in Natriumsulfatlösungen und in Wasser. *Z. phys. Chem.* A167, 260-272.
- Östhols E., Bruno J., und Grenthe I. (1994) On the influence of carbonate on mineral dissolution: III. The solubility of microcrystalline ThO₂ in CO₂-H₂O media. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 613.
- Paige C. R., Kornicker W. A., Hileman O. E., und Snodgrass W. J. (1998) Solution equilibria for uranium ore processing: The BaSO₄-H₂SO₄-H₂O system und the RaSO₄-H₂SO₄-H₂O system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 15-23.

- Pitzer K. S. (1979) Theory: Ion interaction approach. In Activity coefficients in electrolyte solutions. (ed. R. M. Pytkowicz), pp. 157-208. CRC Press, USA-Boca Raton.
- Pitzer K. S. (1987) A thermodynamic model for aqueous solutions of liquid-like density. In Thermodynamic modeling of geological materials: Minerals, fluids und melts., Vol. 17 (ed. I. S. E. Carmichael und H. P. Eugster), pp. 97-142. Mineralogical Society of America.
- Pokrovsky O. S., Bronikowski M. G., Moore R. C., und Choppin G. R. (1998) Interaction of neptunyl(V) und uranyl(VI) with EDTA in NaCl media: experimental study und Pitzer modeling. *Radiochimica Acta* 80, 23-29.
- Pokrovsky O. S., Schott J., und Fabien T. (1999) Processes at the magnesium-bearing carbonate/solution interface. I. A surface speciation model for magnesite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 863-880.
- Poppei, J., Resele, G., Mayer, G., Hubschwerlen, N. (2006): Lösungs- und Gasbewegung beim Einlagerungsbereich MAW in der Betriebs- und frühen Nachbetriebsphase, Modellrechnungen mit dem Programm TOUGH2, Bericht 3331/76, Revision 03, Colenco Power Engineering AG, CH-Baden.
- Powell B. A., Fjeld R. A., Kaplan D. I., Coates J. T., Serkiz S. M. (2004) Pu(V)O₂⁺ adsorption und reduction by synthetic magnetite (Fe₃O₄). *Environmental Science & Technology* 38, 6016-6024.
- Powell B. A., Fjeld R. A., Kaplan D. I., Coates J. T., Serkiz S. M. (2005) Pu(V)O₂⁺ adsorption und reduction by synthetic hematite und goethite. *Environmental Science & Technology* 39, 2107-2114.
- Reed D. T., Rittmann B. E., Songkasiri W., und Lucchini J. F. (2005) Bioreduction of plutonyl und neptunyl by *Shewanella* alga. 10th International Conference on Chemistry und Migration Behaviour of Actinides und Fission Products in the Geosphere, Migration '05, 191.
- Remmler F. und Schulte-Ebbert U. (2003) Entwicklung des Systemverständnisses zur natürlichen Selbstreinigung des Grundwassers. Development of the understanding of natural self-purification processes in groundwater. *Vom Wasser* 101, 77-90.
- Runde, W., Meinrath, G., Kim, J.I. (1992) A study of solid-liquid phase equilibria of trivalent lanthanide und actinide ions in carbonate systems. *Radiochimica Acta* 58/59, 93.
- Rusin P. A., Quintana L., Brainard J. R., Strietelmeier B. A., Tait C. D., Ekberg S. A., Palmer P. D., Newton T. W., und Clark D. L. (1994) Solubilization of plutonium hydrous oxide by iron-reducing bacteria. *Environmental Science & Technology* 28, 1686-1690.
- Schwertmann, U., Murad, E. (1983) Effect of pH on the formation of goethite und hematite from ferrihydrite. *Clays und Clay Minerals*, 31, 277-284.

- Schwertmann, U., Stanjek, H., Becher, H.-H. (2004) Long-term in vitro transformation of 2-line ferrihydrite to goethite/hematite at 4, 10, 15 und 25°C. *Clay Minerals*, 39, 433-438.
- Schüßler W. und Kienzler B. (2000) Bewertung der Sorption und Desorption von Radionukliden an zusätzlich einzubringenden Versatzstoffen im Grubengebäude des Forschungsbergwerks Asse sowie die Beschreibung des geochemischen Milieus im Versatz., pp. 36. Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe. FZK-INE 004/00.
- Schüßler W., Kienzler B., und Wilhelm S. (2000) Bewertung der Sorption und Desorption von Radionukliden an zusätzlich einzubringenden Versatzstoffen im Grubengebäude des Forschungsbergwerks Asse sowie die Beschreibung des geochemischen Milieus im Versatz: (C) Modellierung der Elementlöslichkeiten in den ausgewählten versetzten Einlagerungskammern bzw. Zugangsstrecken, pp. 132. Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe. FZK-INE 13/99.
- Schüßler W., Vejmelka P., Hofmann H., Bauer A., Hentschel D., Bäurer S., Kisely T., Nies C., Metz V., und Kienzler B. (2002) Experimentelles Programm zur Bestätigung der Ergebnisse von standortspezifischen Modellrechnungen für das FB Asse: Abschlussbericht Teil 1, Geochemisches Milieu. FZK-INE 001/02, pp. 60. Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe.
- Schüßler W., Vejmelka P., Metz V., und Kienzler B. (2003a) Experimentelles Programm zur Bestätigung der Ergebnisse von standortspezifischen Modellrechnungen für das FB Asse: Abschlussbericht Teil 1 Anhang C, Zeitliche Umsetzungsraten. FZK-INE 003/03., pp. 19. Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe.
- Schüßler W., Vejmelka P., Neck V., Altmaier M., Marquardt C., Seibert A., Metz V., und Kienzler B. (2003b) Experimentelles Programm zur Bestätigung der Ergebnisse von standortspezifischen Modellrechnungen für das FB Asse: Abschlussbericht Teil 2, Elementlöslichkeiten unter standortspezifischen Bedingungen. FZK-INE 008/03., pp. 59. Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe.
- Silva M. K. (2001) Revisiting magnesium oxide as the engineered barrier for disposal of transuranic waste at the WIPP. 8th International Conference on Chemistry und Migration Behaviour of Actinides und Fission Products in the Geosphere, Migration '01, 107-108.
- Small J. S., Nykyri M., Paaso N., Hovi U., Itävaara M., und Sarlin T. (2006) Testing of a near-field biogeochemical model against data from a large-scale gas generation experiment. *Proceedings of the 29th International Symposium Basis for Nuclear Waste Management Mat. Res. Symp. Proc. Vol. 809*, 111-118.
- Stan-Lottner H., Radax C., McGenity T. J., Legat A., Pfaffenhuemer M., Wieland H., Gruber C., und Denner E. B. M. (2004) From intraterrestrials to extraterrestrials - viable

- haloarchea in ancient salt deposits. In *Halophilic Microorganisms* (ed. A. Ventossa), pp. 89-102. Springer Verlag.
- Stumm, W. und Morgan, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. John Wiley & Sons, New York.
- Stumpf T., Tits J., Walther C., Wieland E., und Fanghänel T. (2004) Uptake of trivalent actinides (curium(III)) by hardened cement paste: a time-resolved laser fluorescence spectroscopy study. *Journal of Colloid und Interface Science* 276, 118-124.
- Su C. und Puls R. W. (2004) Nitrate reduction by zerovalent iron: Effects of formate, oxalate, citrate, chloride, sulfate, borate und phosphate. *Environmental Science & Technology* 38, 2715-2720.
- Sunder, S. und Christensen, H. (1993) Gamma Radiolysis of Water Solutions Relevant to the Nuclear Fuel Waste Management Program. *Nuclear Technology* 104, 403.
- Teichmann L., Marggraf G., Förster B., und Stockmann N. (2004) Schutzfluidkonzept, pp. 32. GSF FB Asse, DBE Tec.
- Tholen M. und Meyer H. (2002) Nuklidspezifisches Aktivitätsinventar der Schachanlage Asse für die Langzeitsicherheit auf Grundlage ASSEKAT ISS 8. MS Excel Datei Vkt.Inv._fuer LZS_01.01.2005.xls\ FB Asse, D-Remlingen, Stand Juli 2002.
- Tits J., Stumpf T., Rabung T., Wieland E., und Fanghänel T. (2003) Uptake of Cm(III) und Eu(III) by calcium silicate hydrates: A solution chemistry und time-resolved laser fluorescence spectroscopy study. *Environmental Science & Technology* 37, 3568-3573.
- van der Wielen P. W. J. J., Bolhuis H., Borin S., Daffonchio D., Corselli C., Giuliano L., D'Auria G., de Lange G. J., Huebner A., Varnavas S. P., Thomson J., Tamburini C., Marty D., McGenity T. J., und Timmis K. N. (2005) The enigma of prokaryotic life in deep hypersaline anoxic basins. *Science* 307, 121-123.
- Vejmelka, P., Rudolph, G., Kluger, W. (1989) Untersuchung von schwach- und mittelaktiven Zementprodukten aus der Wiederaufarbeitung. Primärbericht 05*01*01P18D. Primärbericht 05*01*01P18D, Kernforschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe.
- Vejmelka, P., Rudolph, G., Kluger, W., Köster, R. (1990) Die Konditionierung radioaktiver Abfallösungen durch Zementierung. KfK 4800, Kernforschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe.
- Vejmelka, P., Rudolph, G., Kluger, W. (1991) Investigations of low und medium-level cemented waste forms from reprocessing Task 3 Characterization of radioactive waste forms A series of final reports (1985-89), No. 4. EUR 13544.
- Vejmelka, P., 1999. Nuklidmigration im Deckgebirge des Endlagers für radioaktive Abfälle Morsleben (ERAM). FZK-INE 20/98. FZK-INE 20/98, Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe.

- Verein-deutscher-Zementwerke, 1984. Zement Taschenbuch. Bauverlag, Wiesbaden-Berlin.
- Wagman D. D., Evans W. H., Parker V. B., Schumm R. H., Halow I., Bailey S. M., Churney K. L., und Nuttall R. L. (1982) The NBS tables of chemical thermodynamic properties. J. Phys. Chem. Ref. Data 11, Suppl. No. 2, 289.
- Wagner H. und Krauke W. (2003) Untersuchungen zur Anpassung einer modifizierten Sorelbeton-Rezeptur an die Anforderungen der Schachanlage Asse. K-UTEC, Sondershausen, Stand Juni 2003 (mitgeteilt von GSF FB Asse).
- Wang Y. (2002) Experimental study of microbial gas generation under WIPP-relevant humid conditions. TP 02-06 (revision 1). pp. 18. Sandia National Laboratories.
- Wang Y. und Francis A. J. (2005) Evaluation of microbial activity for long-term performance assessments of deep geologic nuclear waste repositories. Journal of Nuclear und Radiochemical Sciences 6, 43-50.
- Wolery T. J. (1992a) EQ3/6, a software package for geochemical modeling of aqueous systems: package overview und installation guide. UCRL-MA-110662 PT I.
- Wolery T. J. (1992b) EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: theoretical manual, UCRL-MA-110662 PT III.
- Wolery T. J. und Daveler S. A. (1992) EQ6, a computer program for reaction path modeling of aqueous systems: theoretical manual, user's guide, und related documentation. UCRL-MA-110662 PT IV.
- Zuidema P. (1993) Conceptual models: The performance assessment point of view. NEA workshop "The role of conceptual models in demonstrating repository post-closure safety.", Paris, NEA OECD, 27-36.

ANHANG**Inhaltsverzeichnis**

1	Zusammensetzungen von Zementstein und Mg(OH) ₂ -haltigen Puffer- / Versatzmaterialien.....	3
1.1	Zementstein.....	3
1.2	Brucit-Granulat und Sorelbeton A1.....	3
2	Redoxreaktionen und mikrobielle Prozesse im Nahbereich der radioaktiven Abfälle.....	5
2.1	Allgemeiner Kenntnisstand zur Bestimmung des Redoxpotentials.....	5
2.2	Inventare an redoxbestimmenden Kammerinhaltsstoffen.....	6
2.3	Redoxreaktionen mit Eisen.....	6
2.4	Biotische Redoxreaktionen mit Makrokomponenten sowie mit Radionukliden.....	8
3	Beschreibung des für die Modellrechnungen verwendeten Programmpakets.....	11
4	Temperaturabhängigkeit thermodynamischer Daten.....	13
5	Details zu den experimentellen Arbeiten.....	14
5.1	Charakterisierung der Ausgangslösungen.....	14
5.2	Charakterisierung der inaktiven Feststoffe.....	15
5.3	Analytische Methoden.....	22
5.3.1	Lösungsanalytik.....	22
5.3.2	pH-Messmethode.....	23
5.3.3	Feststoffanalytik.....	24
6	Berechnung empfohlener Mengen an Mg-Depot für ausgewählte Einlagerungskammern.....	25
7	Abschätzung des Einflusses von Komplexbildnern auf das Radionuklidverhalten in den Einlagerungskammern.....	28
7.1.1	Experimentelle Untersuchungen zum Einfluss von Komplexbildnern.....	28
7.1.2	Modellrechnungen zum Einfluss von Komplexbildnern.....	29
7.1.3	Fazit aus den experimentellen und numerischen Untersuchungen zum Einfluss der Komplexbildner.....	34
8	Löslichkeitsprodukte relevanter Pu-Festphasen.....	35

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Gehalte an chemischen Hauptkomponenten CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ und Fe ₂ O ₃ in der Zementzusammensetzung, die in den Modellrechnungen verwendet wurde, in verschiedenen Portlandzementklinkern (Bandbreite) sowie in der Zementprobe, die für die experimentellen Studien verwendet wurde.....	4
Abbildung 2:	Inventarkonzentrationen der Kammerinhaltsstoffe, die mengenmäßig das Redoxmilieu dominieren.....	7
Abbildung 3:	EQ3/6-Rechnung zum Einfluss der Temperatur auf den pH-Wert in 5.6 M NaCl-Lösung und in Q-Lösung unter Verwendung der Datenbasis data0.pit.R22a.....	13
Abbildung 4:	Röntgendiffraktogramm des verwendeten Zementsteins.....	16
Abbildung 5:	Röntgendiffraktogramm der Probe Brucit (p.a.).....	17
Abbildung 6:	Röntgendiffraktogramm der natürlichen Brucit-Probe.....	18
Abbildung 7:	Röntgendiffraktogramm des Brucit-Granulats.....	19
Abbildung 8:	Das Röntgendiffraktogramm des Mg-Depots „Rezeptur INE22“ zeigt die Hauptbestandteile Brucit, Halit und Mg-Oxychlorid (Sorelphase).....	20
Abbildung 9:	Röntgendiffraktogramm des Sorelbetons A1.....	21
Abbildung 10:	Aggregate aus Mg-Oxychlorid um reliktschen Periklas.....	21
Abbildung 11:	Löslichkeit von Am(OH) ₃ (cr) in verdünnten Lösungen bei Anwesenheit von 10 ⁻⁴ mol (kg H ₂ O) ⁻¹ EDTA als Funktion des pH-Wertes.....	31

ANHANG

Abbildung 12: Löslichkeit von $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$ in verdünnten Lösungen bei Anwesenheit von $10^{-4} \text{ mol}(\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ EDTA und $10^{-4} \text{ mol}(\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ Citrat als Funktion des pH-Wertes... 32	
Abbildung 13: Bindung von Am an die Liganden Oxalat, Citrat und EDTA in einer schwach alkalischen $0.15 \text{ mol}(\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ Mg-Lösung. 33	

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung der in den Experimenten eingesetzten Q-Lösung im Vergleich zu Literaturdaten und der in den geo-chemischen Modellrechnungen verwendeten Zusammensetzung. 15	
Tabelle 2: Wahl der kammerspezifischen Zement- und TIC-Mengen im Rahmen der Unsicherheiten für Rechenvariante „Cal / TIC _{red} abdeckend“. 26	
Tabelle 3: Benötigte Mengen an Brucit-Granulat für die Einstellung einer neutral bis schwach-alkalischen Lösungszusammensetzung in den Kammern 8/750, 10/750 und 2/750Na ₂ 27	
Tabelle 4: Durchschnittliche Zusammensetzung der Verdampferkonzentrate. 28	
Tabelle 5: Verwendete Löslichkeitsprodukte von Pu-Festphasen. 36	
Tabelle 6: Löslichkeitsprodukte von Am(III)-, Nd(III)- und Eu(III)-Hydroxocarbonatphasen. ... 37	

Exemplar für BMBF und BML

1 Zusammensetzungen von Zementstein und Mg(OH)₂-haltigen Puffer- / Versatzmaterialien

1.1 Zementstein

Die in der Schachtanlage Asse II eingelagerten zementierten und betonierten Abfallprodukte wurden in der Regel unter Verwendung von Portlandzementklinkern (bspw. Portlandzement Typ PZ 45) hergestellt. Die Zusammensetzungen von Portlandzementtypen streuen auf Grund ihrer verschiedenen Ursprünge über einen gewissen Bereich (Abbildung 1), wobei sie relativ ähnliche Eigenschaften aufweisen (Atkins and Glasser, 1992; Verein-deutscher-Zementwerke, 1984). Für die thermodynamischen Modellrechnungen wurde eine durchschnittliche Zusammensetzung von Portlandzementklinker verwendet (Verein-deutscher-Zementwerke, 1984). Die in den Modellrechnungen verwendete chemische Zusammensetzung bezieht sich auf ein Zementprodukt mit einem Wasser/Zement-Verhältnis von 0.44 ohne Salzbeladung. In den Untersuchungen des *Experimentellem Programms* wurde ein Zementprodukt aus PZ35-Zementklinker verwendet. Dieser Portlandzementklinker ist vergleichbar dem Zementtyp, der zur Herstellung der in der Schachtanlage Asse eingelagerten zementierten Abfallprodukte verwendet wurde. Abbildung 1 zeigt einen Vergleich zwischen der Zusammensetzung, die in den Modellrechnungen verwendet wurde, mit der Zusammensetzung der Probe, die in den Experimenten verwendet wurde sowie der in Verein-deutscher-Zementwerke (1984) angegebenen Bandbreite von Portlandzementklinkern.

1.2 Brucit-Granulat und Sorelbeton A1

Die in den Modellrechnungen verwendete chemische Zusammensetzung des Brucit-Granulats wurde aus einer von K-UTEC mitgeteilten H₂O-freien Feststoffanalyse (K-UTEC, 2004) abgeleitet. Da in dieser Analyse die Summe aus Oxiden und MgCl₂ (ohne Spurenelemente) weniger als 69.5 Gew.% ergibt, wurde angenommen, dass das Brucit-Granulat einen H₂O-Gehalt von 30.5 Gew.% aufweist. Diese Annahme ist in Übereinstimmung mit DTA/TG-Messungen im FZK-INE, wonach das Brucit-Granulat 31.6 Gew.% volatile Bestandteile (neben der Hauptkomponente H₂O die Nebenbestandteile CO₂ und SO₃) enthält. Die in den Modellrechnungen verwendete chemische Zusammensetzung des Sorelbetons A1 wurde aus einer von K-UTEC mitgeteilten Rezeptur (Wagner and Krauke, 2003) abgeleitet.

ANHANG

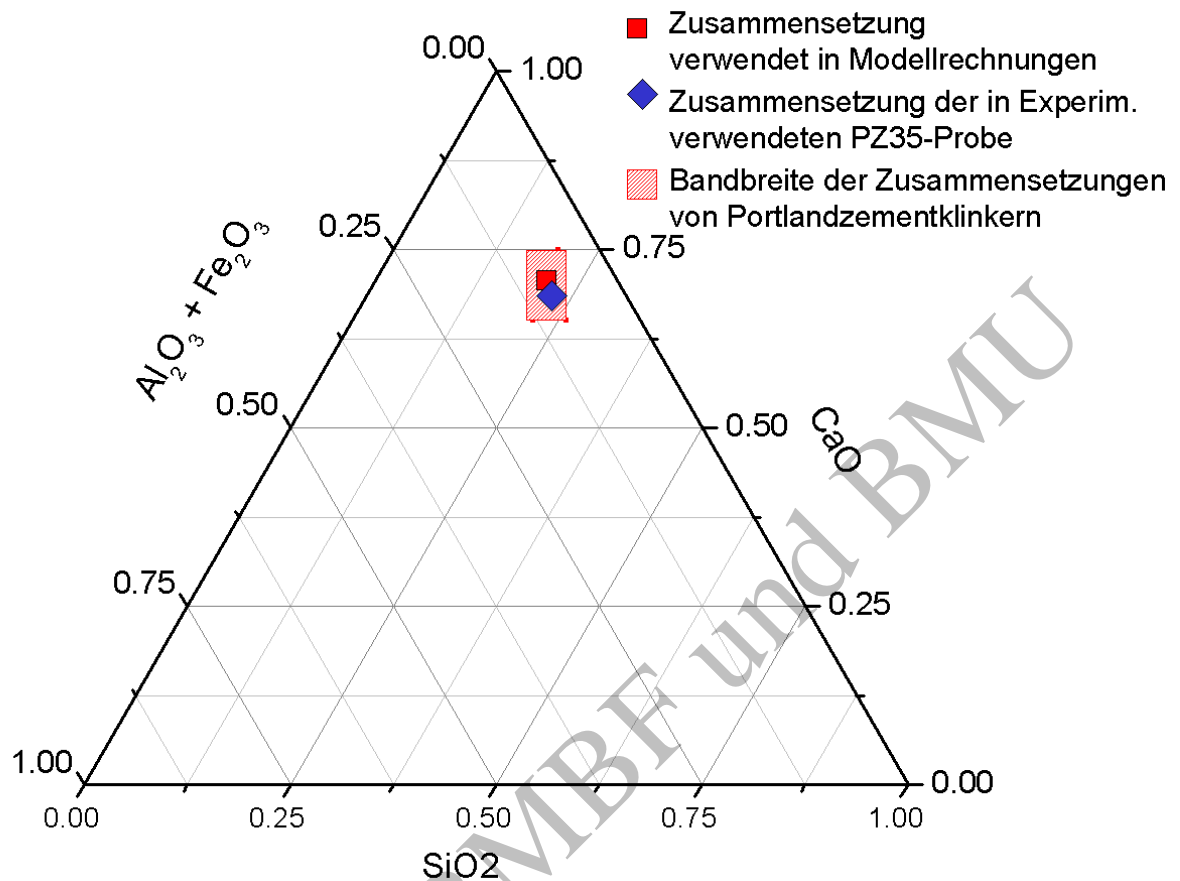


Abbildung 1: Gehalte an chemischen Hauptkomponenten CaO, SiO₂, Al₂O₃ und Fe₂O₃ in der Zementzusammensetzung, die in den Modellrechnungen verwendet wurde, in verschiedenen Portlandzementklinkern (Bandbreite) sowie in der Zementprobe, die für die experimentellen Studien verwendet wurde.

Bandbreite der Zusammensetzung von Portlandzementklinkern nach Verein-deutscher-Zementwerke (1984).

2 Redoxreaktionen und mikrobielle Prozesse im Nahbereich der radioaktiven Abfälle

2.1 Allgemeiner Kenntnisstand zur Bestimmung des Redoxpotentials

Während für den pH in konzentrierten Salzlösungen mit großem Aufwand die erforderlichen Korrekturen zur Umrechnung der gemessenen H^+ -Konzentrationen (bzw. pH_{exp}) in H^+ -Aktivitäten ermittelt wurden (Neck et al., 2003), fehlen solche Korrekturdaten für die Redoxpaare. Viele chemische Analysen in den Salzlösungen höherer Ionenstärke lassen weder eine Quantifizierung der Aktivität der Redoxpaare zu, noch eine zuverlässige Messung des Redoxpotentials (pe- bzw. Eh-Wert). An dieser Stelle ist auf die Problematik der Messmethodik (Drift der Elektroden), Dauer der Redoxmessung und die geringe Konzentration an relevanten Spezies in den Salzlösungen (z.B. Fe(III)-Spezies) hinzuweisen. Außerdem ist ungewiss, welche Spezies in den Salzlösungen - wie auch in nicht-salinaren Grundwässern - das gemessene Redoxpotential bestimmen und auf welche Spezies die Elektroden ansprechen (Lindberg and Runnells, 1984). Im Allgemeinen gilt, dass die heute weltweit vorliegenden thermodynamischen Datensätze zur Bestimmung von Aktivitäten der relevanten Redoxpaare in Salzlösungen (Pitzer-Koeffizienten) unzureichend sind und somit keine belastbaren Berechnungen zum Redoxpotential in den Einlagerungskammern erlauben.

Die Verwendung einer rechnerischen Konzentration an gelöstem Sauerstoff $O_2(aq)$ bzw. an gelöstem Wasserstoff $H_2(aq)$ in Modellierungen impliziert, dass alle thermodynamisch zu erwarteten Redoxreaktionen mit den Reaktionspartnern $O_2(aq)$ und $H_2(aq)$ ablaufen. Tatsächlich sind aber beispielsweise die Reaktionen (1) und (2) zwischen H^+ und $H_2(g)$ bzw. zwischen H_2O und $O_2(g)$ kinetisch gehemmt (Neck et al., 2006):



Dies bedeutet, dass selbst in reinen Lösungen die tatsächlich vorliegenden Redoxpotentiale unter bestimmten Sauerstoff- und Wasserstoffpartialdruck gewöhnlich nicht den anhand dieser Partialdrucke berechneten Werten entsprechen. Aus den o.g. Gründen wird gefolgert, dass die in den geochemischen Modellrechnungen ermittelten pe- bzw. Eh-Werte nicht belastbar zu übertragen sind. Allerdings können qualitative Aussagen zu den das kammer-spezifische Redoxmilieu kontrollierenden Festphasen getroffen werden.

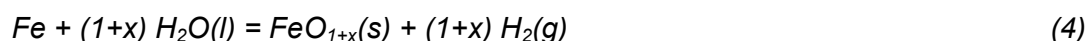
2.2 Inventare an redoxbestimmenden Kammerinhaltsstoffen

Aufgrund des großen Inventars an Eisen und der im Vergleich zu anderen relevanten Redoxpaaren schnellen Umsetzung von Eisen wird davon ausgegangen, dass das Redoxpotential (Eh oder pe) in den Einlagerungskammern vor allem durch die Ionenaktivitäten des Redoxpaars $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ bestimmt wird. Untergeordnet sind Redoxpaare der Kammerinhaltsstoffe Kohlenstoff, Schwefel und Stickstoff (u.a. $\text{CO}_3^{2-} / \text{CH}_4$, $\text{SO}_4^{2-} / \text{HS}^-$, $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$) von Bedeutung. Redoxreaktionen mit dem durch Eisenkorrosion sich bildenden Wasserstoff sind vollständig gehemmt (siehe oben). Viele der Redoxreaktionen mit organischen Kohlenstoffverbindungen sowie mit Sulfat und Nitrat sind kinetisch stark gehindert, können jedoch durch bakterielle Aktivitäten katalysiert werden.

In den Einlagerungskammern befindet sich Eisen vor allem in Form von etwa 19'200 t Baustählen und VA-Stählen, Kohlenstoff vor allem in Form von etwa 6'400 t zellulosehaltigen Materialien und Kunststoffen, sowie Stickstoff in Form von etwa 700 t Nitrat (Buchheim et al., 2005; Förster and Marggraf, 2005; Förster et al., 2005). Schwefel liegt in Form von sulfathaltigen Salzen - wie Anhydrit, Kieserit und Polyhalit - im Versatzmaterial und dem anstehenden Salzgestein der Kammerwände vor; außerdem wird mit dem Schutzfluid gelöstes Sulfat in die Einlagerungskammern eingebracht. Die kammer-spezifischen Inventarkonzentrationen von Eisen, Sulfat, Kohlenstoff (Gesamtmenge) und Nitrat werden in Abbildung 2 miteinander verglichen. Weitere Kammerinhaltsstoffe, wie Aluminium, Chrom, Mangan und Zink, die durch Korrosion das Redoxmilieu beeinflussen können, liegen in vergleichsweise geringen Mengen vor (Buchheim et al., 2005) und können vernachlässigt werden.

2.3 Redoxreaktionen mit Eisen

In den Einlagerungskammern kommt es zunächst zu einer aeroben und anschließend zu einer anaeroben Korrosion des metallischen Eisens, wodurch Fe(II)- und Fe(III)-Festphasen gebildet werden. Im Verlauf der anaeroben Eisenkorrosion ergeben sich aufgrund der geringen Löslichkeit der Fe(III)-Festphasen relativ große Werte für das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis in Lösung, d.h. ein reduzierendes Redoxmilieu. Von Bedeutung ist die Bildung von oxidischen bzw. hydroxidischen Fe-Korrosionsprodukten:



ANHANG

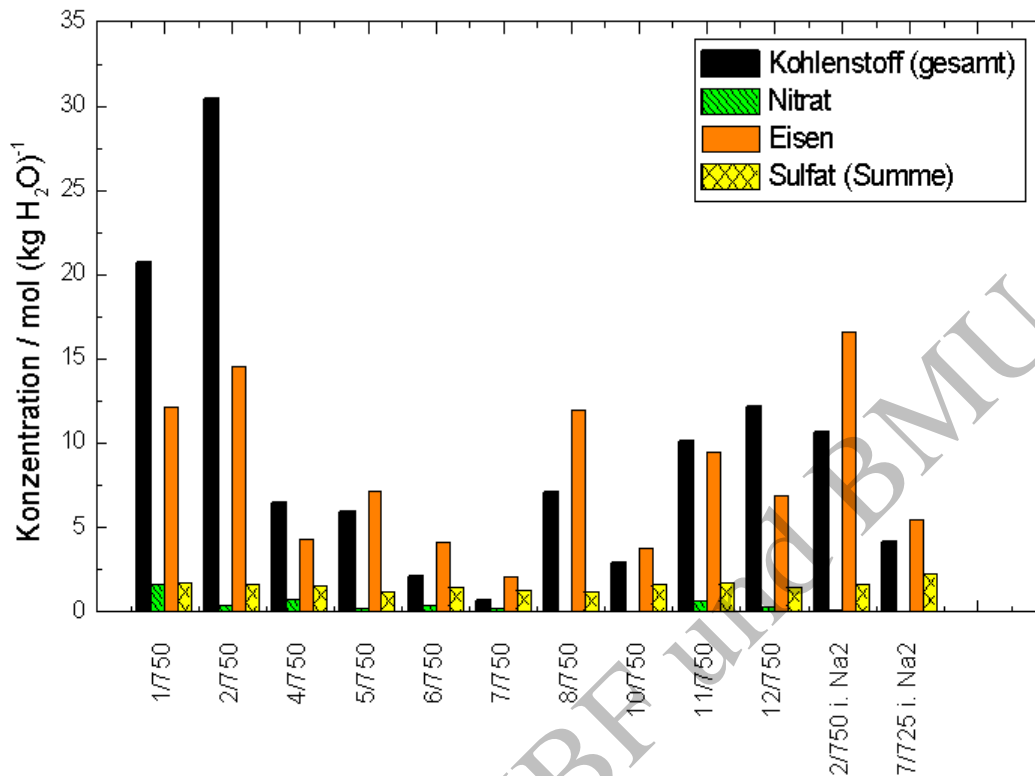
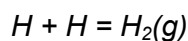


Abbildung 2: Inventarkonzentrationen der Kammerinhaltsstoffe, die mengenmäßig das Redoxmilieu dominieren.

Inventardaten aus Förster und Marggraf (2005). In dieser Abbildung wird das gesamte Kohlenstoffinventar betrachtet, d.h. die Summe aus organischen Abfallkomponenten, die zu TIC degradiert werden können, und aus nicht-degradierbarem organischem Kohlenstoff. Das Sulfatinventar ist die Summe der Sulfatgehalte aus dem Salzversatz, der eindringenden $MgCl_2$ -reichen Salzlösung (R-Lösung mit 5 g L^{-1} Brucit) und dem eingelagerten Zementstein.

Für Reaktion (3) ist die Bildung dreiwertiger Eisenoxide bzw. Oxyhydroxide ($x \rightarrow 0.5$) zu erwarten. Die anaerobe Korrosion nach Reaktion (4) führt zur Bildung der zweiwertigen Fe-Festphasen $FeO(s)$, $Fe(OH)_2(s)$ bzw. $FeO(s,hyd)$ ($x = 0$) und/oder zur Bildung der dreiwertigen Fe-Festphasen Ferrihydrit ($Fe(OH)_3(am)$) bzw. Hämatit ($Fe_2O_3(s)$, $x = 0.5$). Als stabiles Endprodukt wird die Ferritspinellphase Magnetit ($Fe_3O_4(cr)$, mit $x = 0.333$) erwartet, die Fe(II) in tetraedrischer und Fe(III) in oktaedrischer Koordination enthält. Neben diesen Fe(II)- und Fe(III)-Oxiden/Hydroxiden können in den kammer-spezifischen Salzlösungen weitere (metastabile) Fe-haltige Hydroxide, Chloride, Sulfate, Carbonate und Mischphasen gebildet werden. Die sehr große Reaktionsrate der Rekombination von H-Radikalen (Reaktion (5); $k = 7.8 \cdot 10^9$; Sunder und Christensen, 1993) führt dazu, dass sich der durch Eisenkorrosion zunächst atomar gebildete Wasserstoff instantan zu molekularem Wasserstoff umwandelt.

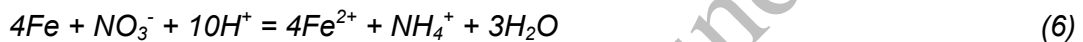


(5)

ANHANG

Im Rahmen des *Experimentellen Programms* wurden die Umsetzungen im ternären Lösungsfeststoffsystem Q-Lösung / Zement / Eisen untersucht (Schüßler et al., 2002). Hierbei wurden die beiden Feststoffe Zementstein PZ35 und Eisen als Pulver eingesetzt. Die Experimente ergaben nach einer Equilibrierungszeit von 150 Tagen eine Lösungszusammensetzung, die durch die Reaktion der MgCl₂-reichen Salzlösung mit dem Zementstein dominiert wurde. Die Konzentration an gelöstem Fe war während der gesamten Versuchszeit unterhalb von 10⁻⁵ mol (kg H₂O)⁻¹ (Metz et al., 2006).

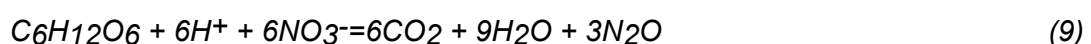
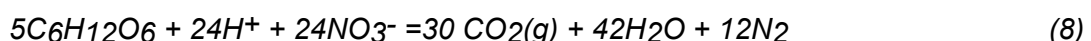
Theoretisch ist eine Oxidation durch Nitrat von metallischen Eisen zu Fe²⁺ (Reaktion 4) bzw. von gelöstem Fe²⁺ zu Fe³⁺ unter Bildung von NH₄⁺ bzw. N₂ möglich. Eine Eisenkorrosion mittels Nitrat erfolgt lediglich im sauren Milieu mit einer nennenswerten Reaktionsrate (Su and Puls, 2004):



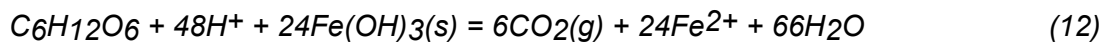
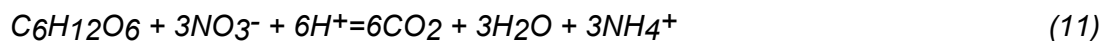
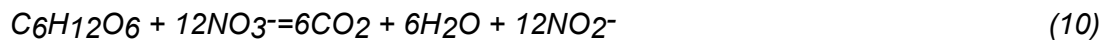
Diese abiotische Redoxreaktion ist vor dem Hintergrund des vielfachen Überschusses an metallischem Eisen gegenüber Nitrat und den überwiegend neutral bis alkalischen Bedingungen in den Einlagerungskammern vernachlässigbar. Allerdings ist Nitrat für die Bilanzierung der Umsetzung von organischen Kohlenstoffverbindungen zu CO₂ bzw. anorganischen Kohlenstoffverbindungen von Bedeutung.

2.4 Biotische Redoxreaktionen mit Makrokomponenten sowie mit Radionukliden

In der Systemanalyse für die Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II wird davon ausgegangen, dass es zu einer mikrobiellen Degradation der organischen Kammerinhaltsstoffe kommt. Stellvertretend für die verschiedenen organischen Abfallkomponenten wird sich auf die Hauptkomponente Zellulose (C₆H₁₂O₆ bzw. C₆H₁₀O₅ + H₂O) bezogen. Infolge der biotischen Prozesse kann es zu Redoxreaktionen sowohl mit Fe-, N- und S-haltigen Makrokomponenten kommen, als auch mit Radionukliden, die in Spurenkonzentration in die Salzlösungen freigesetzt werden. Gleichung (7) beschreibt die aerobe Atmung, Gleichungen (8) – (11) stehen beispielhaft für eine Umsetzung von Nitrat zu reduzierten Stickstoffverbindungen, Gleichung (12) steht beispielhaft für eine Reduktion von Fe(III) zu Fe(II), Gleichung (13) für eine Reduktion von Sulfat zu Hydrogensulfid (bzw. zu Sulfid bei einem höheren pH-Wert) und Gleichung (14) beschreibt die unmittelbare Umsetzung organischer Abfallkomponenten zu Methan (CH₄(g)):



ANHANG



Die biotisch-kontrollierten Redoxreaktionen sind weitaus komplexer als die o.g. Reaktionsgleichungen andeuten. In verschiedenen natürlichen Systemen wird beobachtet, dass die teilweise simultan ablaufenden Redoxprozesse nacheinander durch aerobe Atmung, Denitrifizierungsprozesse, Fe(III)-Reduktion, Sulfat-Reduktion und Methanogenese dominiert werden (Bracke and Müller, 2005; Remmler and Schulte-Ebbert, 2003; Wang and Francis, 2005). Das Verhältnis von Methan zu carbonatischen Kohlenstoffverbindungen (u.a. CO₂) nimmt stetig zu. In Abhängigkeit vom geochemischen Milieu (insbesondere vom Nährstoffangebot und vom H₂(g)-Partialdruck) kann dieses Verhältnis bereits nach einigen Jahren signifikant ansteigen (Gillow and Francis, 2002a; Gillow and Francis, 2002b; Small et al., 2006). Strikt thermodynamisch betrachtet, wird unter reduzierenden Bedingungen die Methanogenese dominieren, wobei durch die Reaktion mit H₂(g) ursprünglich gebildetes CO₂(g) zu CH₄(g) umgesetzt wird. Neben der Reduktion der Makrokomponenten kommt es durch biotische Prozesse zur Reduktion von gelösten Actiniden und Spaltprodukten. Einen Überblick über den Kenntnisstand zur mikrobiellen Reduktion von U(VI), Np(V), Pu(IV) und Tc(VII) wird in (Lloyd et al., 2005) gegeben. In experimentellen Untersuchungen an schwach-radioaktiven Abfällen wurden nacheinander abfolgend Denitrifizierung, Fe(III)- und U(VI)-Reduktion sowie Reduktion von SO₄²⁻ zu HS⁻ beobachtet, wobei Hydrogensulfid anschließend in Form einer amorphen Fe-Sulfid-Festphase ausgefällt wurde (Fox et al., 2006; Fox et al., 2004). Weitere Studien zeigen die Reduktion von U(VI) zu U(IV), Np(V) zu Np(IV), Pu(VI) zu Pu(IV) und Tc(VII) zu Tc(IV) durch Fe(III)-reduzierende und andere Bakterienstämme (Lloyd et al., 2005; Reed et al., 2005; Rusin et al., 1994). Rusin et al. (1994) beobachteten eine Reduktion von Pu(IV) zu Pu(III) durch Fe(III)-reduzierende Bakterien, die jedoch durch spontane Reoxidation rückgängig gemacht wurde.

Wie experimentelle Studien in konzentrierter NaCl-Lösung zeigen, kann eine vollständige Denitrifizierung von Zellulose-haltigen Abfällen (Reaktionen 8 - 11) bei Bedingungen, die die bakterielle Umsetzung begünstigen, innerhalb von wenigen Monaten oder wenigen Jahren erfolgen (Francis et al., 1997; Wang, 2002). In den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II kann die mikrobielle Degradation von Zellulose erst dann in signifikantem Umfang erfolgen, wenn aus den fixierten Verdampferkonzentraten (Kat. C Abfällen) Nitrat mobilisiert und in Kontakt mit den Papierabfällen gelangt. Die mikrobielle Denitrifizierung ist theoretisch eine Konkurrenzreaktion zur abiotischen Oxidation von metallischem Eisen (Reaktion 6) bzw. gelöstem Fe²⁺ durch Nitrat. Für den Fall, dass die

ANHANG

Reaktion zwischen Fe^{2+} und Nitrat schneller erfolgt als die mikrobielle Denitrifizierung, verringert sich dadurch die Menge an organischem Kohlenstoff, der zu $\text{CO}_2(\text{g})$ bzw. anorganischen Kohlenstoffverbindungen degradiert werden kann. Sollte im umgekehrten Fall die mikrobielle Denitrifizierung schneller erfolgen als die Reaktion mit Fe^{2+} , so ergibt sich keine signifikante Änderung des Redoxmilieus, da ohnehin das Eiseninventar um Größenordnungen größer ist als das Nitratinventar. Beide Fallunterscheidungen ergeben, dass ein etwaiger oxidierender Einfluss von Nitratverbindungen auf die Eisenkorrosion zu vernachlässigen ist. Die Konzentration an gelösten Schwefelspezies, v.a. SO_4^{2-} , wird durch CaSO_4 -Festphasen (insbesondere Anhydrit) begrenzt. Aufgrund des zwei- bis zehnfachen Überschusses des Eiseninventars gegenüber dem Sulfatinventar (Abbildung 2), der geringen Konzentration an gelösten Schwefelspezies und der langsamen Rate der biotischen Sulfatreduktion (Reaktion 13) wird davon ausgegangen, dass der Einfluss von Sulfatverbindungen auf das Redoxpotential relativ gering gegenüber dem des Eisens ist.

Die oben beschriebenen biotischen Redoxreaktionen werden durch Bioorganismen lediglich katalysiert, also in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit und damit in ihrer Abfolge gesteuert. Der maximal mögliche Umsatz der Reaktionspartner wird jedoch durch die Thermodynamik begrenzt (siehe bspw. (Metz et al., 2004)).

Exemplar für BMBF und BMBU

3 Beschreibung des für die Modellrechnungen verwendeten Programmpakets

Die thermodynamischen Modellrechnungen wurden unter Verwendung des Programmpakets EQ3/6, Version EQ3/6-V7-REL-V7.2a-UNIX, durchgeführt (Wolery, 1992a; Wolery, 1992b; Wolery and Daveler, 1992). EQ3/6 wurde als Teil des "Civilian Radioactive Waste Management Program" des U.S. Department of Energy entwickelt, die notwendigen Rechencode-Verifikationen durchgeführt und im Rahmen der Sicherheitsanalyse "Total System Performance Assessment – Site Recommendation" für das Yucca Mountain Project Endlager (YMP, Nevada, USA) eingesetzt. Außerdem wurde EQ3/6 in der Sicherheitsanalyse des U.S. Department of Energy für die WIPP verwendet. Modellrechnungen mit EQ3/6 erfolgen durch iterative Lösung von Reaktionsgleichungen thermodynamischer Gleichgewichte zwischen gelösten Spezies, Festphasen und Gasen. Dabei können verschiedene Modelle für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der gelösten Spezies (Davies-Debye-Hückel-, SIT- und Pitzer-Modell) verwendet werden. Die nicht-linearen Gleichungssysteme werden durch zwei aufeinanderfolgende Newton-Raphson Näherungsverfahren (pre-Newton-Raphson Optimierung und eine Hybrid-Newton-Raphson Iterationsmethode) gelöst. Das Programmpaket enthält die Rechencodes EQ3RN und EQ6 für unterschiedliche Anwendungen sowie verschiedene thermodynamische Datenbasen.

Mit dem Speziationscode EQ3RN (Wolery, 1992b) werden für eine definierte Lösungszusammensetzung die Verteilung aquatischer Spezies in einer Lösung und der Sättigungsgrad von relevanten Festphasen bestimmt, ohne dass im Falle einer Übersättigung eine Ausfällung simuliert wird. Hierbei kann direkt die Löslichkeit einer definierten Festphase in Kontakt mit einer vorgegebenen Lösung berechnet werden. Diese Möglichkeit wird für die Ermittlung der Radionuklidlöslichkeiten in den mit EQ6 berechneten kammer-spezifischen Lösungszusammensetzungen verwendet.

Der Reaktionscode EQ6 (Wolery and Daveler, 1992) ermöglicht die Modellierung von Reaktionspfaden. Hierbei wird die Auflösung von Feststoffbestandteilen (einschließlich des im Feststoff gebundenen Wassers) sowie die Ausfällung und die Auflösung sekundärer Festphasen während der inkrementellen Zugabe (oder Entnahme) eines oder mehrerer Stoffe - wie Zementstein, TIC, Salze oder Brucit-Granulat - berechnet. Dadurch wird eine sukzessive Entwicklung der Lösung, des Bodenkörpers und der Gaspartialdrücke erhalten. Der Umsatz der einzelnen Stoffe wird durch die Reaktionsfortschrittsvariable $Z_i(j)$ beschrieben, die in der Regel als umgesetzte Masse des Stoffs j je Masse H_2O in der Lösung ($kg (kg H_2O)^{-1}$) angegeben wird. Im Rahmen der kammer-spezifischen Modellierungen werden die Reaktionspfadrechnungen dazu verwendet, um den Endzustand einer Reaktion zwischen der $MgCl_2$ -reichen Salzlösung und den Festphasen zu ermitteln. Das heißt, es

ANHANG

werden ausschließlich die Ergebnisse nach vollständiger Umsetzung des gesamten stofflichen Inventars betrachtet.

Exemplar für BMBF und BMU

4 Temperaturabhängigkeit thermodynamischer Daten

Für die meisten relevanten Lösungsspezies und festen Phasen sind Pitzer-Koeffizienten, Löslichkeitskonstanten und Komplexbildungskonstanten nur für 25°C bekannt. Obwohl die tatsächliche Temperatur in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse etwa 10 - 12°C höher liegt, werden alle Berechnungen für eine Temperatur von 25°C durchgeführt, da nur für diese Temperatur eine hinreichende Datenbasis für hochkonzentrierte Salzlösungen existiert. Die gegenüber der Temperatur von 25°C berechneten minimal niedrigeren pH-Werte wirken sich bei der Elementlöslichkeitsberechnung nicht signifikant aus. Der Einfluss der höheren Temperatur auf die gelösten Spezies und auf die Löslichkeit der festen Phasen wird deutlich überlagert durch die Unsicherheit der thermodynamischen Daten. So erniedrigt sich der pH-Wert einer Q-Lösung bei einer Temperaturerhöhung von 25°C auf 40°C nur um einige Hundertstel Einheiten (Abbildung 3). Für die Elementkonzentrationen liegen die möglichen Veränderungen durch die Temperaturerhöhung innerhalb des durch die Fehler der thermodynamischen Daten bedingten Unsicherheitsbereiches.

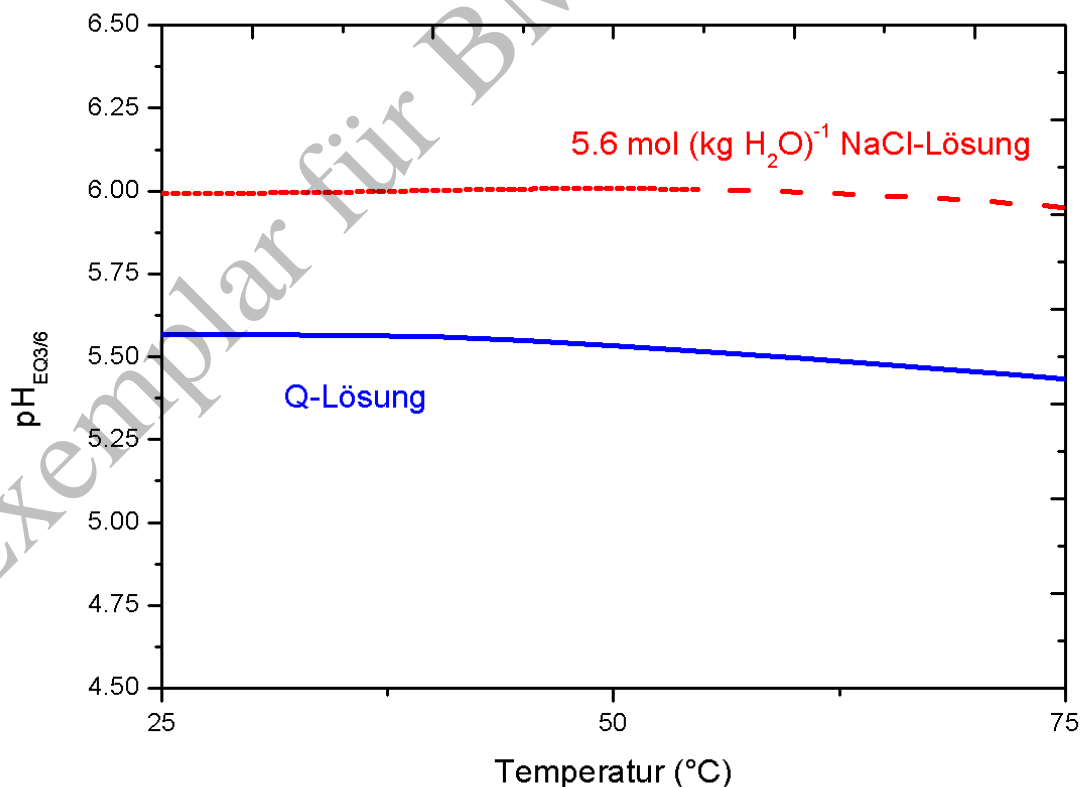


Abbildung 3: EQ3/6-Rechnung zum Einfluss der Temperatur auf den pH-Wert in 5.6 molaler NaCl-Lösung und in Q-Lösung unter Verwendung der Datenbasis data0.pit.R22a.

5 Details zu den experimentellen Arbeiten

In den Versuchen im Rahmen des *Experimentellen Programms* und den *Untersuchungen zur geochemischen Wirksamkeit von Versatzstoffen aus Mg-Hydroxid / Mg-Oxychlorid* wurden zum einen reine $MgCl_2$ - und $NaCl$ -reiche Salzlösungen und zum anderen binäre und ternäre Lösungsfeststoffsysteme aus Q-Lösung bzw. verdünnter Q-Lösung und Zementstein, $Mg(OH)_2$ -haltige Versatzmaterialien, Ton (zwei Bentonitproben), Fe-Pulver sowie mit $K_3[Fe(CN)_6]$ dotierte und undotierte Haldensalz-Proben eingesetzt. In den Experimenten zum Verhalten der Radionuklide wurden die Radionuklide als Festphasen oder in Form von Radionuklidstammlösungen zu den Salzlösungen bzw. Lösungsfeststoffsystemen hinzudotiert. Die experimentellen Ergebnisse der Untersuchungen mit Tonproben und Haldensalz wurden nicht für die Ermittlung des Quellterms verwendet und werden daher nicht weiter beschrieben.

5.1 Charakterisierung der Ausgangslösungen

Q-Lösung: In den Experimenten zum geochemischen Milieu wurde als Ausgangslösung eine Lösung in der Nähe vom Punkt Q des $Mg-Na-K-Cl-SO_4-H_2O$ -Systems (invarianter Punkt der Paragenese Halit-Sylvin-Carnallit-Kainit) eingesetzt. Die Herstellung der Lösung erfolgte unter Laboratmosphäre. Nach der Herstellung wurde die Lösung in einen Handschuhkasten eingeschleust und dort vor Ansetzen der Experimente unter Ar-Atmosphäre (O_2 - und CO_2 -Partialdruck < 1 ppm) wenigstens eine Woche lang gelagert. Bei den Beprobungen repräsentativer Experimente wurde zusammen mit den Lösungsproben jeweils ein Aliquot der Ausgangslösung analysiert. Wie erwartet wurde im Verlauf des Beobachtungszeitraums keine messbare Änderung in der Zusammensetzung der Ausgangslösung beobachtet. In Tabelle 1 sind die Mittelwerte und Standardabweichungen der Elementkonzentrationen angegeben, die aus den Messungen der verschiedenen Aliquote der Ausgangslösung resultieren.

Die mittlere Zusammensetzung der in den Experimenten eingesetzten Ausgangslösung unterscheidet sich nur unwesentlich von der in den geochemischen Modellrechnungen verwendeten Lösungszusammensetzung Q25 oder veröffentlichten Zusammensetzungen (Autenrieth, 1955; Braitsch, 1971; D'Ans, 1933). Berechnungen für die Reaktionen von Q-Lösung mit Zement oder von Q-Lösung mit *Mg-Depot* „INE22“ zeigen, dass der geringfügige Unterschied zwischen der Zusammensetzung der experimentellen Ausgangslösung und der Zusammensetzung der Gleichgewichtslösung im Punkt Q zu keiner signifikanten Veränderung des geochemischen Milieus führt.

ANHANG

Tabelle 1: Zusammensetzung der in den Experimenten eingesetzten Q-Lösung im Vergleich zu Literaturdaten (Q-AUT, Q-BRA, Q-ANS) und der in den geochemischen Modellrechnungen verwendeten Zusammensetzung (Q25).

	Q-Lösung		Q25	Q-AUT	Q-BRA	Q-ANS
Temperatur	RT		25°C	25°C	25°C	25°C
Mg ²⁺ / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	4.4	±0.4	4.2	4.1	4.1	4.1
Na ⁺ / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	0.40	±0.04	0.4	0.5	0.5	0.4
K ⁺ / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	0.4	±0.1	0.5	0.6	0.6	0.7
Cl ⁻ / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	8.7	±0.8	9.0	8.7	8.7	8.7
SO ₄ ²⁻ / mol (kg H ₂ O) ⁻¹	0.21	±0.06	0.2	0.3	0.3	0.3
Ionenstärke /	14.0	±0.8	13.8	13.6	13.6	13.6

*Q25 entspricht der in den geochemischen Modellrechnungen verwendeten Q-Lösungs-Zusammensetzung; Q-AUT, Q-BRA und Q-ANS entsprechen der Zusammensetzung nach Autenrieth (1955), Braitsch (1971) und D'Ans (1933).

Verdünnte Q-Lösungen: Neben Q-Lösung wurde in den Experimenten zur Wirksamkeit des Mg-Depots „Rezeptur INE22“ eine 1:1-Mischung aus Q-Lösung und Milli-Q-Reinstwasser (Mg-Konzentration 2.2 mol (kg H₂O)⁻¹, Ionenstärke 7.2), eine 1:5-Mischung aus Q-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung (Mg-Konzentration 0.74 mol (kg H₂O)⁻¹, Ionenstärke 7.6) sowie konzentrierte NaCl-Lösung (5 mol (kg H₂O)⁻¹) eingesetzt.

Reine MgCl₂- und NaCl-reiche Salzlösungen: Für die Untersuchungen der Radionuklid-löslichkeiten in reinen MgCl₂- und NaCl-reichen Salzlösungen wurden Lösungen folgender Zusammensetzungen durch Auflösung von MgCl₂·6H₂O (p.a.) und NaCl (p.a.) (Fa. Merck) angesetzt:

- 0.25, 2.5 und 4.5 mol L⁻¹ MgCl₂ (0.25, 2.67 und 5.15 mol (kg H₂O)⁻¹) sowie
- 0.5 und 5.0 mol L⁻¹ NaCl (0.51 und 5.60 mol (kg H₂O)⁻¹).

Die stöchiometrische Zusammensetzung und der Wassergehalt von MgCl₂·6H₂O wurden mittels Chlorid-Titration analysiert und bestätigt. Für sämtliche Lösungen wurde ultrapures Wasser aus einer Milli-Q-academic Apparatur (Millipore) benutzt. Zuvor wurde CO₂ aus dem Milli-Q-Wasser ausgetrieben, indem mindestens 2 Stunden lang ein feinverteilter Argon-Gasstrom durchgeleitet wurde.

5.2 Charakterisierung der inaktiven Feststoffe

Zementstein: Der verwendete Zementstein wurde aus Portlandzementklinker PZ35 hergestellt und hatte einen Wasser-Zement-Wert (W/Z) von 0.46. Ein Aliquot des Zementsteins wurde mit einer Kugelmühle zerkleinert und anschließend gesiebt. In den Experimenten wurde die Kornfraktion kleiner 2 mm eingesetzt. Neben den Hauptkomponenten CaO und SiO₂ enthält die wasserfreie Zementsteinprobe als Nebenbestandteile SO₃, Fe₂O₃, Al₂O₃ und MgO. Eine EDS-Analyse (Energy Dispersive Spectroscopy) der

ANHANG

Zementsteinpartikel zeigt, dass diese aus Calcium- und Calciumaluminiumsilicaten mit Beimengungen an Eisen, Magnesium und Schwefel bestehen. Die Phasenanalyse ergibt etwa 90 Mol.% Silicat und einen Anteil von etwa 10 Mol.% an Calcium(hydr)oxid. Der CaCO_3 -Anteil liegt unter 1 Gew.%. Abbildung 1 zeigt einen Vergleich zwischen der Zementzusammensetzung, die in den Modellrechnungen verwendet wurde, mit der Zusammensetzung der Probe, die in den Experimenten verwendet wurde. Die Gehalte der Hauptkomponenten CaO , SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 betragen in der PZ35-Probe 61 Gew.%, 21 Gew.%, 3 Gew.% bzw. 5 Gew.% gegenüber 64 Gew.%, 20 Gew.%, 5 Gew.% bzw. 3 Gew.% in der für die Modellierung verwendeten Zementzusammensetzung. Untersuchungen des Zementsteins mittels Röntgenbeugung (RDA; Abbildung 4) und Rasterelektronenmikroskop (REM, REM-EDS) ergaben als Hauptmineralphasen Portlandit und CSH-Phasen.

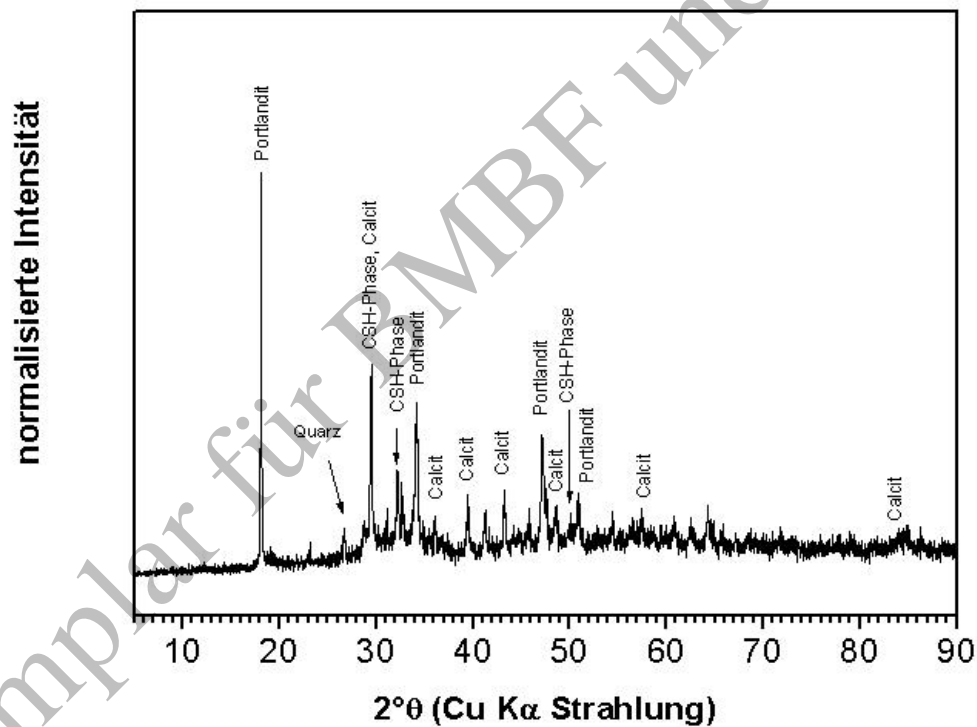


Abbildung 4: Röntgendiffraktogramm des verwendeten Zementsteins.

Neben den Hauptphasen wurden Calcit, Quarz, Calcium- und Calciumaluminosilicatphasen sowie akzessorische Fe-, Mg-, Sulfat-haltige Phasen nachgewiesen. Die Hauptlinie des Calcits bei 29.4° ist deckungsgleich mit einer Linie eines Calcium-Silikat-Hydrat Gels (CSH-Phase) der Zusammensetzung $\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5}\times\text{H}_2\text{O}/1.5\text{CaO}\times\text{H}_2\text{O}$. Dieses Gel hat eine weitere Linie bei 32° , die im Diffraktogramm zu erkennen ist. Die CSH Phasen im Zement sind generell mit RDA schwer zu charakterisieren, da diese Phasen selten gut kristallisiert vorliegen. Mittels Differential Thermo Analyse (DTA) wurde eine CaCO_3 -Anteil von 1.2 Gew.%

ANHANG

bestimmt. Daher ist Calcit eine Spurenkomponente und die Linie bei 29.4° im Röntgendiffraktogramm kann der CSH-Phase zugeordnet werden (Abbildung 4).

Fe-Pulver: Das von der Firma Merck bezogene Fe-Pulver (Eisen reinst durch Reduktion hergestellt) weist eine mittlere Kristallitgröße von $10 \mu\text{m}$ auf. Laut Angaben von Merck besteht diese synthetische Probe zu über 99.0 Gew.% aus Eisen.

Hochreiner Brucit – Brucit (p.a.): Der von der Firma Fluka bezogene Brucit (p.a.) weist eine mittlere Kristallitgröße von $0.3 - 1.0 \mu\text{m}$ auf. Laut Angaben von Fluka besteht diese synthetische Brucit-Probe zu über 99.0 Gew.% aus $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bzw. zu über 99.0 Gew.% aus der Hauptkomponente MgO in der wasserfreien Probe. In Übereinstimmung mit der chemischen Analyse wird mittels RDA und REM-EDS Brucit als einzige Mineralphase nachgewiesen. In Abbildung 5 sind die charakteristischen Röntgenbeugungsreflexe von Brucit bei $\sim 18.5^\circ$, $\sim 38^\circ$, $\sim 51^\circ$ und $\sim 59^\circ 2\theta$ zu erkennen.

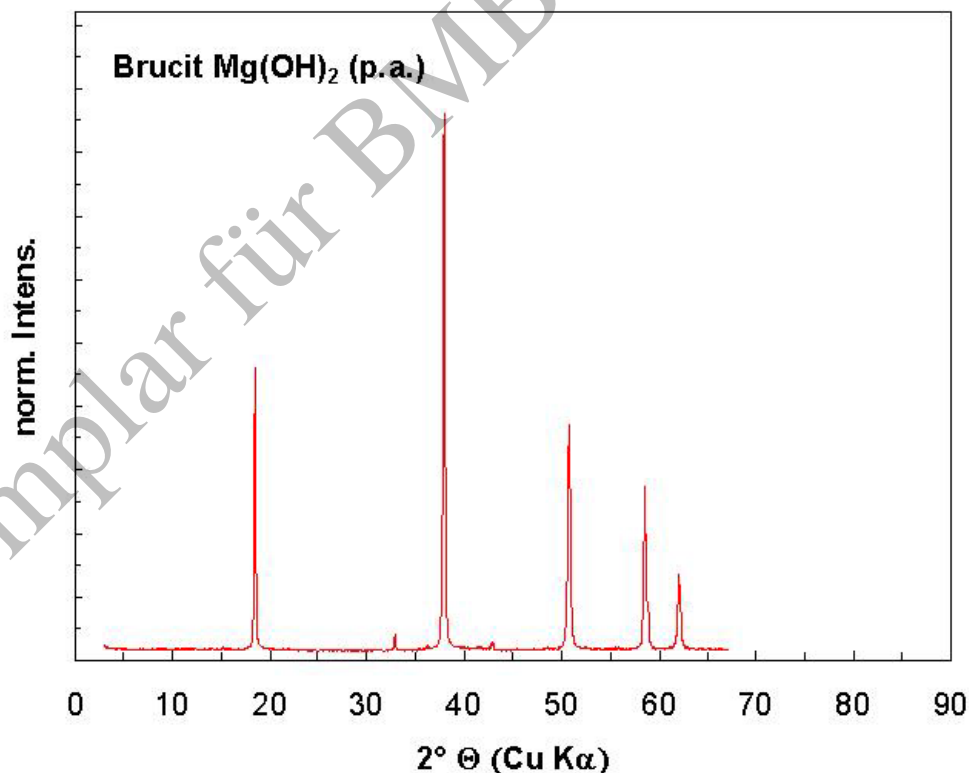


Abbildung 5: Röntgendiffraktogramm der Probe Brucit (p.a.).

Natürlicher Brucit – Brucit (nat.): Der natürliche Brucit (Lutz Mineralien GmbH) stammt aus einer Lagerstätte in der VR China und wurde von Firma K-UTEC im Februar 2004 für die vorliegende Studie bereitgestellt. Diese mit Brucit (nat.) bezeichnete Probe weist eine

ANHANG

mittlere Korngröße von kleiner 50 μm und wird unzerkleinert in den Experimenten eingesetzt. Die chemische Zusammensetzung der wasserfreien Probe weist neben der Hauptkomponente MgO Verunreinigungen von jeweils 3 – 5 Gew.% CaO und SiO₂ auf. Mittels RDA und REM-EDS-Analyse werden akzessorischer Dolomit neben der Hauptphase Brucit nachgewiesen. Abbildung 6 zeigt das Diffraktogramm der Probe mit den charakteristischen Brucit-Reflexen bei $2\Theta \sim 18.5^\circ$, $\sim 38^\circ$, $\sim 51^\circ$ und $\sim 59^\circ$. Aufgrund von Textureffekten unterscheiden sich die RDA-Intensitäten dieser Probe von den RDA-Intensitäten des Brucit (p.a.).

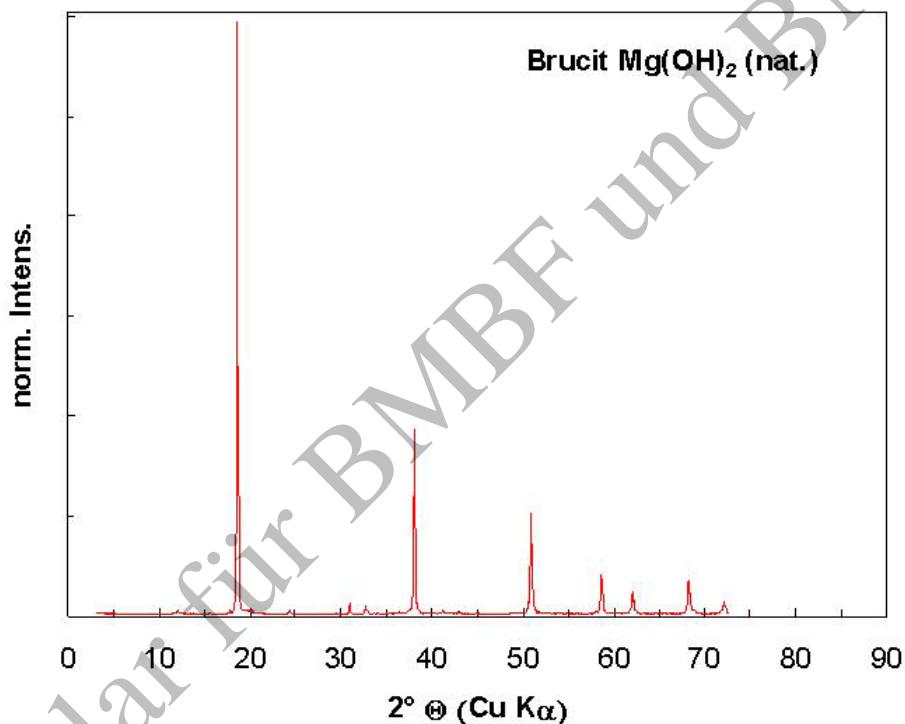


Abbildung 6: Röntgendiffraktogramm der natürlichen Brucit-Probe.

Brucit-Granulat: Diese Probe wurde von der Firma K-UTEC unter der Bezeichnung „Brucit-Depotgranulat/Mg-Depot-Granulat“ hergestellt und für die *Untersuchungen zur geochemischen Wirksamkeit von Versatzstoffen aus Mg-Hydroxid / Mg-Oxychlorid* bereitgestellt. Die Granalien des Brucit-Granulats liegen im Korngrößenbereich von 1 – 6 mm. Um zu beurteilen, ob bei einer geringeren Korngröße das Brucit-Granulat signifikant schneller reagiert, wurden Parallelexperimente mit gemahlenem (mittlere Korngröße < 0.5 mm) und unzerkleinertem Brucit-Granulat durchgeführt. Mittels RDA und REM werden als Hauptphase Brucit und als Nebenbestandteil Mg-Oxychlorid nachgewiesen. Im Diffraktogramm ist deutlich zu sehen, dass die Reflexe der Hauptphase Brucit ($\sim 18.5^\circ$, $\sim 38^\circ$, $\sim 51^\circ$ und $\sim 59^\circ$ 2Θ) um ein Vielfaches höhere Intensitäten aufweisen als die Reflexe von Mg-

ANHANG

Oxychlorid ($\sim 11^\circ$, $\sim 21-22^\circ$, $\sim 23^\circ$ und $\sim 37^\circ$ 2θ) (Abbildung 7). Die REM-EDS Analyse zeigt neben Brucit und Mg-Oxychlorid geringe Anteile an Fe-reichen Phasen.

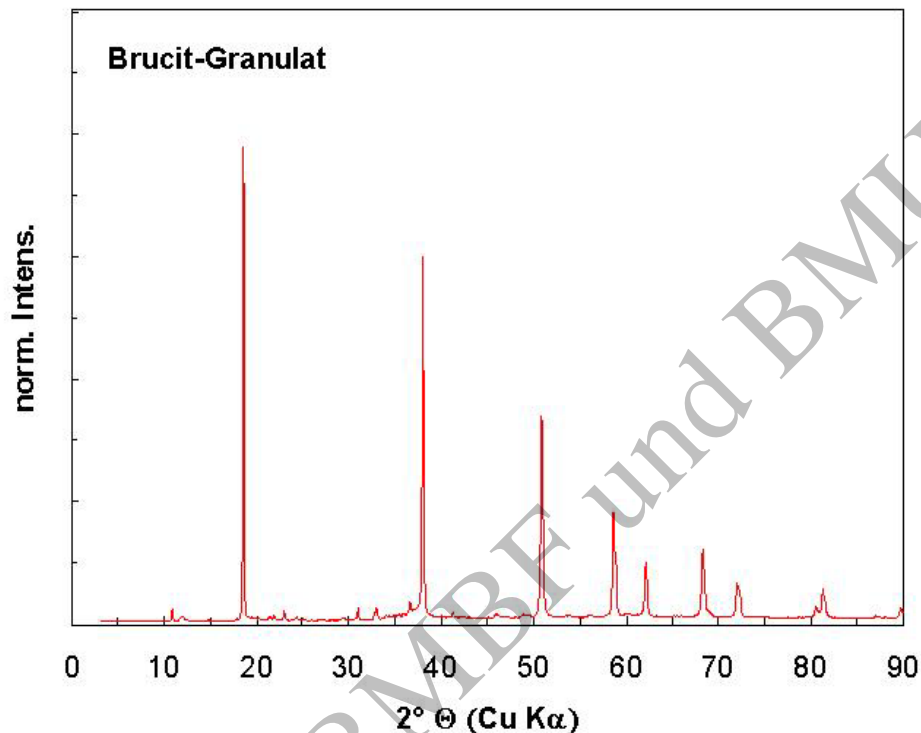


Abbildung 7: Röntgendiffraktogramm des Brucit-Granulats

Mg-Depot „Rezeptur INE22“: Das von der Firma K-UTEC entwickelte Mg-Depot mit der Bezeichnung „Rezeptur INE22“ wurde für die Untersuchungen im Rahmen des *Experimentellen Programms* verwendet (Metz et al., 2002; Schüßler et al., 2002; Schüßler et al., 2003). Das Mg-Depot „Rezeptur INE22“ wurde laut Angaben von K-UTEC (K-UTEC, 2000) aus etwa 40 Gew.-% eines Gels (bestehend aus 10 % Dolomitkalkhydrat und 90 % $MgCl_2$ -Lösung), etwa 35 Gew.-% natürlichem Brucit und etwa 25 Gew.-% industriellem Steinsalz hergestellt. Die röntgenographische Untersuchung zeigt als Hauptmineralphasen Halit und Brucit. Außerdem wird eine Sorelphase (Mg-Oxychlorid) als gering ausgeprägter Reflex nachgewiesen (Abbildung 8). Mittels REM-EDS-Analyse werden akzessorische Ca-Sulfat- und Ca-Silicatphasen nachgewiesen.

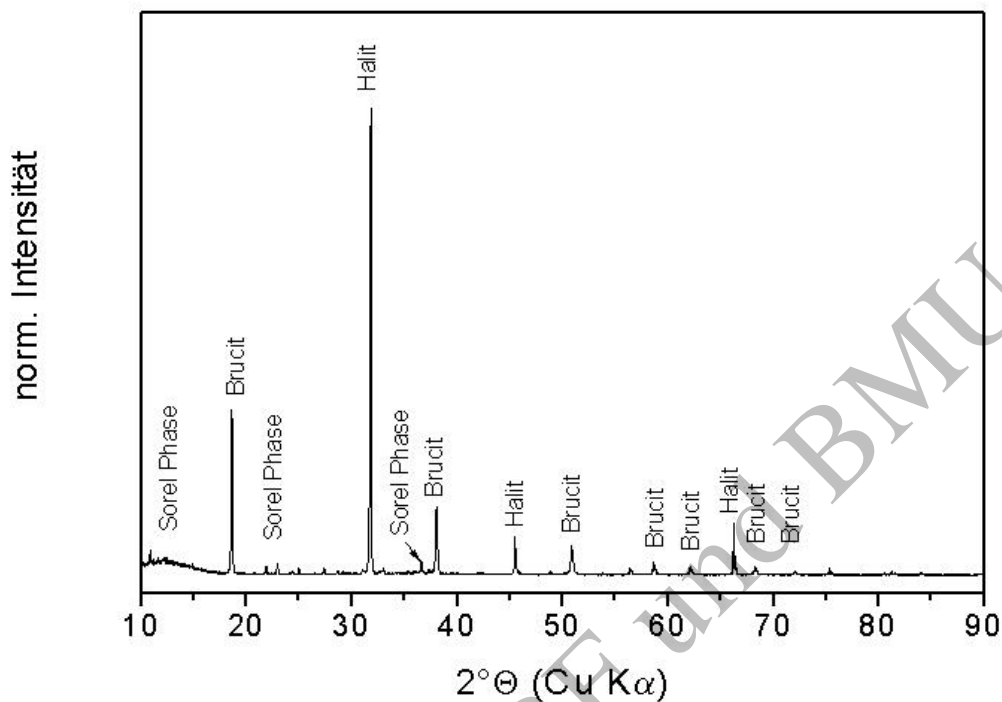


Abbildung 8: Das Röntgendiffraktogramm des Mg-Depots „Rezeptur INE22“ zeigt die Hauptbestandteile Brucit, Halit und Mg-Oxychlorid (Sorelphase).

„Sorelbeton A1“: Im Rahmen eines Versuchs des GSF FB Asse auf der 950-m-Sohle wurde Sorelbeton der Rezeptur A1 eingesetzt („Sorelbeton A1“). Zur Herstellung des Sorelbetons wurde eine Suspension aus 25 Gew.% Periklas (MgO(s)), kaustisch gebranntem Magnesit der Fa. LUTZ Mineralien, Ludwigshafen), 64 Gew.% Auffahrsalz (NaCl(s)) und 25 Gew.% Q-Lösung gemischt. Die in den *Untersuchungen zur geochemischen Wirksamkeit von Versatzstoffen aus Mg-Hydroxid / Mg-Oxychlorid* verwendete Festbetonprobe wurde aus einem Bohrkern der Sorelbeton-Rückstellprobe #1 vom zweiten Betonierabschnitt gewonnen. Von diesem Bohrkern wurden zwei Fraktionen in Parallelexperimenten untersucht: Zum einen eine grob zerkleinerte Fraktion (Korngrößenbereich 1 – 10 mm) und zum anderen eine gemahlene Fraktion (mittlere Korngröße < 0.5 mm). Neben den Hauptkomponenten MgCl_2 , NaCl und MgO weist die chemische Zusammensetzung der wasserfreien Probe Verunreinigungen von SO_3 , CaO und K_2O auf. Als Hauptphasen werden mittels RDA und REM-EDS-Analyse Mg-Oxychlorid und Halit nachgewiesen. Im Diffraktogramm sind Halit-Reflexe mit hoher Intensität zu beobachten sowie Reflexe von Mg-Oxychlorid ($\sim 11^\circ$, $\sim 21\text{-}22^\circ$, $\sim 23^\circ$ und $\sim 37^\circ$ 2θ) mit relativ geringer Intensität (Abbildung 9). Reine MgO/Mg(OH)_2 -Phasen, wie Periklas oder Brucit, werden nicht beobachtet. Die Morphologie der Aggregate aus Mg-Oxychlorid deutet darauf hin, dass der ursprünglich vorhandene Periklas durch eine Schicht von sekundär gebildeten Mg-Oxychlorid umgeben

ANHANG

wird (petrographisch als „Panzerung“ von Periklas durch Mg-Oxychlorid bezeichnet, Abbildung 10).

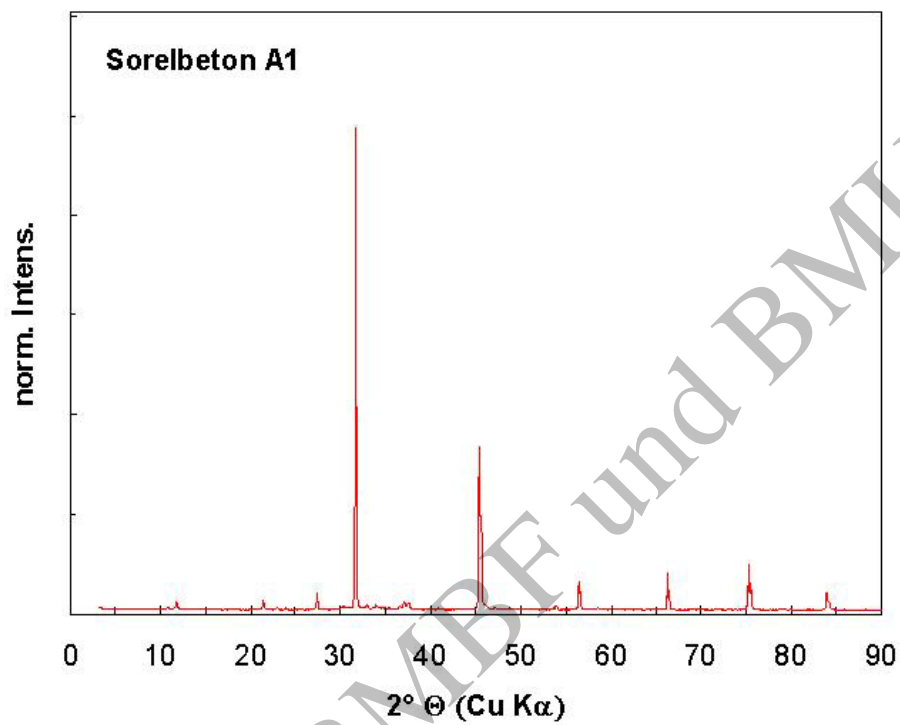


Abbildung 9: Röntgendiffraktogramm des Sorelbetons A1.

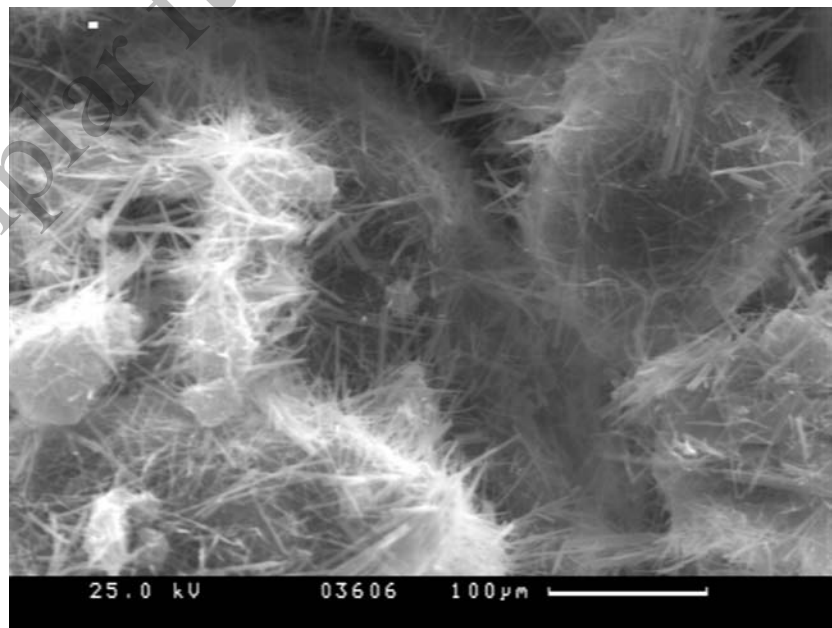


Abbildung 10: Aggregate aus Mg-Oxychlorid um reliktschen Periklas.

5.3 Analytische Methoden

5.3.1 Lösungsanalytik

Zur Analyse von Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- und SO_4^{2-} wurden die Lösungsproben in der Regel 1000-fach verdünnt. Die Gesamtkonzentrationen an gelöstem Ca, Mg, Na, K wurden mit einem induktiv-gekoppelten Plasma-Atomemissionsspektrometer der Fa. Perkin Elmer (Typ ICP-AES PE2000) bestimmt. Die Kalibrierlösungen wurden aus kommerziellen Standardlösungen zusammengestellt und den aufgrund der allgemeinen Lösungszusammensetzung erwarteten Konzentrationen der Elemente angepasst. Zur Kalibrierung wurden drei Lösungen unterschiedlicher Elementkonzentration sowie Milli-Q-Reinstwasser eingesetzt. Mit jedem Lösungsaliquot wurden drei Messungen durchgeführt. Die relativen Standardabweichungen ($\Delta C/C$) der ICP-AES-Messung lagen im Allgemeinen im Bereich von 1 bis 5%. Aufgrund der für die Analyse notwendigen Verdünnung erhöhten sich die relativen Analysenungenauigkeiten für Ca, Mg, Na, K auf bis zu 12%, die Nachweisgrenzen lagen im Konzentrationsbereich von 5 - 10 mg L^{-1} . Die Anionen-Analysen wurden mit einem Ionenchromatographen (IC) Typ DX300 der Fa. Dionex durchgeführt. Die Nachweisgrenzen für Cl^- und SO_4^{2-} lagen bei 0.1 mg L^{-1} bzw. 1 mg L^{-1} . Die relative Ungenauigkeit der IC-Analysen betrug aufgrund des Verdünnungsfehlers für Sulfat bis zu 30% und für Chlorid bis zu 10%.

Die Bestimmung des Gehalts an gelöstem anorganischen Kohlenstoff (DIC) erfolgte mit einem Shimazu DIC/TOC-Analyzer 5000. Die Nachweisgrenze in den untersuchten Lösungen lag aufgrund des hohen Chloridgehalts bei $10^{-5} \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$. Der DIC entspricht der Summe aller Carbonatspezies in Lösung.

Die Bestimmung der Nd-, Th- und U-Konzentrationen in den Lösungen erfolgte mit ICP-Massenspektrometern (ELAN 5000, ELAN 6000 und ELAN 6100, Fa. Perkin Elmer). Die Probelösungen zur Bestimmung von U und Nd wurden je nach Salzkonzentration mindestens 1:10 bis 1:100 verdünnt und mit 2 %-iger HNO_3 angesäuert. Anschließend konnten die Lösungen mit den ICP-Massenspektrometern Elan 5000 oder ELAN 6100 direkt gemessen werden. Die Th-Proben wurden aufgrund der geringen Th-Konzentrationen nur 1:10 verdünnt und dann mit einer speziellen Technik, dem FIAS-Verfahren (Fluid Injection Analytic System), mit dem ICP-Massenspektrometer Elan 6000 gemessen. Die Nachweisgrenze für Nd und U betrug $10^{-9} \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$ und für Th $10^{-11} \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$. Die effektive Nachweisgrenze für Th unter den angewandten Messbedingungen beträgt $10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$. Die Genauigkeit der ICP-MS Messungen liegt im Bereich von $\pm 2 - 5 \%$. Die Np- und Pu-Konzentration in Lösung wird durch Aktivitätsmessung der Radionuklide ^{237}Np , ^{238}Pu und ^{239}Pu mittels Flüssigszintillation (LSC) bestimmt. Als Analysengerät wurde ein Packard Tri-Carb 2500 TR/AB LSC (Fa. Canberra, Packard, Meridon) eingesetzt. Die Nachweisgrenze

ANHANG

unter den angewandten Bedingungen liegt für ^{237}Np bei $3 \cdot 10^{-8}$, für ^{239}Pu bei etwa $1 \cdot 10^{-10}$ und für ^{238}Pu bei etwa $1 \cdot 10^{-12} \text{ mol}(\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$. In den Untersuchungen zu Teil 3 des *Experimentellen Programms* wurde die Np-Konzentration mittels Flüssigszintillationszählung über die spezifische α -Aktivität (unter Diskriminierung der β -Aktivität des Tochternuklids ^{233}Pa) bestimmt.

5.3.2 pH-Messmethode

Der pH-Wert wurde in der Regel mit Einstab-Kombinationselektroden der Fa. Orion (Typ Ross, Modell 920A) gemessen. Sie wurden vor jeder Messung frisch gegen Standard-Pufferlösungen (pH 5 - 12, Fa. Merck) kalibriert. Der in verdünnten Lösungen ($I \leq 0.1 \text{ mol}(\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$) gemessene pH-Wert, für die der absolute Aktivitätskoeffizient $\log \gamma_{\text{H}^+}$ mit erweiterten Debye-Hückel Gleichungen oder dem Pitzer-Formalismus mit hinreichender Genauigkeit ($\pm 0.02 \text{ log-Einheiten}$) berechnet werden kann, und die molale H^+ -Konzentration, m_{H^+} , sind durch folgende Gleichung miteinander verknüpft:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log m_{\text{H}^+} - \log \gamma_{\text{H}^+} \quad (15)$$

Für Salzlösungen höherer Ionenstärke ($I > 0.1 \text{ mol}(\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$) ist der gemessene pH-Wert (pH_{exp}) lediglich eine operative Größe ohne physikalische Bedeutung (Fanghänel et al., 1996; Felmy et al., 1991). Er ist mit der molalen H^+ -Konzentration über folgende Beziehung verknüpft:

$$-\log m_{\text{H}^+} = \text{pH}_{\text{exp}} + A \quad (16)$$

Der Parameter A ist unabhängig von der Geometrie der Ross-Elektrode. Er setzt sich zusammen aus einem Beitrag $\log \gamma_{\text{H}^+}$ vom absoluten (realen) individuellen Aktivitätskoeffizienten des H^+ -Ions und einem Beitrag ΔE_j ($F / RT \ln 10$), wobei $\Delta E_j = (E(\text{S}) - E(\text{X}))$ aus den unterschiedlichen Diffusionspotentialen $E_j(\text{S})$ bei der Messung von pH-Standardpuffern niedriger Ionenstärke und $E_j(\text{X})$ bei der Messung in konzentrierten Salzlösungen resultiert. Für ein gegebenes Elektrodensystem und Zwischenelektrolyt sowie bei gegebener Temperatur hängt der Parameter A lediglich von der Zusammensetzung und Konzentration der Salzlösung ab. Da der absolute Einzelionenaktivitätskoeffizient $\log \gamma_{\text{H}^+}$ nur bei niedriger Ionenstärke, nicht jedoch für Salzlösungen mit $I > 0.1 \text{ mol}(\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ berechnet werden kann und auch die Berechnung von Diffusionspotentialen mit Unsicherheiten verbunden ist, lässt sich der Parameter A nicht berechnen, sondern lediglich experimentell bestimmen.

Auf analoge Weise wie bei der Bestimmung von A zur Beschreibung der Beziehung zwischen pH_{exp} und $-\log m_{\text{H}^+}$ lässt sich die Beziehung zwischen pH_{exp} und $\text{pH}_{\text{EQ3/6}}$ (definiert über die Splitting-Konvention im Pitzer-Formalismus des Programmpakets EQ3/6) bestimmen:

$$\text{pH}_{\text{EQ36}} = \text{pH}_{\text{exp}} + \Delta \text{pH} \quad (17)$$

Zur experimentellen Bestimmung von A bzw. ΔpH als Funktion der NaCl-, MgCl₂- und CaCl₂-Molalität wurde in FuE-Arbeiten von Altmaier (2006) der pH_{exp} in entsprechenden Salzlösungen mit bekannten H⁺-Konzentrationen gemessen. Aus den experimentellen Werten bestimmten Altmaier et al. für $I > 0.1 \text{ mol}(\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ empirische Polynome zur Berechnung von A in NaCl-, MgCl₂- und CaCl₂-reichen Lösungen. Mittels dieser Polynome wurden molale H⁺-Konzentrationen ($-\log C_{\text{H}^+}$) aus den in der vorliegenden Studie gemessenen pH_{exp} -Werten abgeleitet.

Mit Hilfe der empirischen Polynome zur Berechnung des A-Parameters in NaCl-, MgCl₂- und CaCl₂-reichen Lösungen können prinzipiell auch die für die kammer-spezifischen Lösungen berechneten H⁺-Konzentrationen in die als pH_{exp} bezeichneten Werte umgerechnet werden. Hierbei ist zum einen zu berücksichtigen, dass die Unsicherheiten der abgeleiteten pH_{exp} -Werte umso größer ist, je größer der Gehalt an Kalium und Sulfat in den Lösungen ist. Zum anderen gelten die abgeleiteten pH_{exp} -Werte ausschließlich für solche Systeme, in denen pH-Werte mit Einstab-Kombinationselektroden der Fa. Orion (Typ Ross, Modell 920A) gemessen werden

5.3.3 Feststoffanalytik

Die röntgenographischen Analysen (RDA) zur Bestimmung des mineralogischen Phasenbestands wurden mittels Pulverpräparaten an einem Bruker AXS D8 Röntgendiffraktometer mit einer Kupferröhre und einer Anregungsspannung von 40 kV bei 40 mA durchgeführt. Zur qualitativen Entfernung der hygroskopischen Salze wurden die Feststoffproben mehrfach mit Milli-Q-Wasser oder Ethanol gespült. Die chemische Zusammensetzung der Feststoffproben wurde durch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt. Eingesetzt wurde ein sequentielles, wellenlängendispersives RFA-Spektrometer der Fa. Siemens (Typ SRS 3000), das (im Vakuumbetrieb) für die Bestimmung aller Elemente mit einer Ordnungszahl Ordnungszahl > 5 geeignet ist. Die Röntgenfluoreszenz--Anregung erfolgt mit einer Rhodium-Röhre und einer Anregungsspannung von 40 - 60 kV bei 50 - 55 mA.

Die Bestimmung des Carbonatgehalts im Feststoff erfolgte mit einem Shimadzu DIC/TOC-Analyzer 5000. Die Nachweisgrenze im Feststoff liegt bei 1 Gew.% CO₂ bzw. CO₃.

Die chemische Zusammensetzung von einzelnen Phasen und Aggregaten in den Feststoffproben wurde mit einem CamScan FE44 Rasterelektronenmikroskop (REM), ausgestattet mit einer Noran EDS-Einheit, analysiert. Die REM-EDS Messungen erfolgten bei einer Anregungsspannung von 20 kV und 1 nA Stromstärke.

6 Berechnung empfohlener Mengen an Mg-Depot für ausgewählte Einlagerungskammern

Die Kammern 8/750, 10/750 und 2/750Na2 werden durch ein vergleichsweise hohes C_{org} / CaO-Stoffmengenverhältnis (C_{org} aus organischen Abfallkomponenten und CaO aus Zementstein) charakterisiert. Gemäß einer Bilanzierung der Abbaubarkeit organischer Abfallkomponenten von Bracke und Müller (2005a) können in diesen drei Einlagerungskammern 40 bis 68% der Stoffmenge an C_{org} zu anorganischen Kohlenstoffverbindungen (TIC) umgesetzt werden. Berechnungen der kammerspezifischen Lösungszusammensetzungen unter Berücksichtigung dieser TIC-Bilanzierung, der Stoffmengen an eingelagertem Zementstein sowie der Annahme, dass Q-Lösung die derzeit vorhandenen Porenvolumina der Einlagerungskammern ausfüllen würde, ergaben, dass sich unter diesen Randbedingungen in den Kammern schwach saure Lösungszusammensetzungen einstellen können. Daher wurde für die Planung der Versatzmaßnahmen in den Kammern 8/750, 10/750 und 2/750Na2 (Marggraf und Förster, 2005) mittels thermodynamischer Modellrechnungen ermittelt, welche Mengen an Brucit-Granulat in diesen Einlagerungskammern benötigt werden, um das geochemische Milieu im neutral bis schwach alkalischen Bereich zu puffern. Dieser pH-Bereich wird als günstig bewertet, da sich in neutral bis schwach alkalischen Lösungszusammensetzungen vergleichsweise niedrige Löslichkeiten von Actiniden einstellen.

Die angewandten Modellierungsmethoden sind die gleichen wie diejenigen, die für die Berechnung des geochemischen Milieus für die *Verfüllkonzepte G* und *MAW* eingesetzt wurden. Für die Bilanzierung wurde in den Modellrechnungen durch eine inkrementelle Zugabe von Brucit-Granulat das geochemische Milieu einer Einlagerungskammer verändert. Die in den jeweiligen kammerspezifischen Modellierungen zugegebene Stoffmenge an Brucit-Granulat, die zu einer Lösungszusammensetzung mit einem neutral bis schwach alkalischen pH-Wert führt, definiert die notwendige Menge an Mg-Depot für die einzelnen Einlagerungskammern. Für diese Bilanzierung wurden zum einen die Unsicherheiten im Stoffinventar berücksichtigt und zum anderen Varianten für die kurzfristige Ausfällung von metastabilen Mg-haltigen Carbonatfestphasen (wie Hydromagnesit) sowie für die langfristige Bildung der stabilen Mg-haltigen Carbonatfestphasen Magnesit und Dolomit gerechnet. Bei der Berücksichtigung von Unsicherheiten im Stoffinventar wurden nicht nur die Mittelwerte der im *Verfüllkonzept G* definierten Mengen an eingelagertem Zementstein und Schutzfluid berücksichtigt, sondern auch die angegebenen Minimal- und Maximalmengen. Folgende Rechenvarianten wurden untersucht:

- Variante „Mgs / Cal / TIC_{red}“ – für diese Berechnungen wurden die Mittelwerte der Stoffinventare verwendet und die Bildung der stabilen Carbonatfestphasen Calcit,

ANHANG

Magnesit und Dolomit berücksichtigt; das TIC-Inventar wurde gemäß der Bilanzierung von Bracke und Müller (2005a) angesetzt.

- Variante „Cal / TIC_{red}“ – für diese Berechnungen wurden die Mittelwerte der Stoffinventare verwendet und die Bildung der Ca-Carbonatfestphase Calcit berücksichtigt, jedoch die Bildung der Mg-Carbonatfestphasen Magnesit, Dolomit, Huntit und Artinit nicht berücksichtigt; das TIC-Inventar wurde gemäß der Bilanzierung von Bracke und Müller (2005a) angesetzt.
- Variante „Cal / TIC_{red} abdeckend“ – für diese Variante wurde wie bei Variante „Cal / TIC_{red}“ vorgegangen, jedoch wurden die Inventarkonzentrationen von Zementstein und TIC (Bracke und Müller, 2005a) gemäß den Datenunsicherheiten so modifiziert, dass die niedrigsten pH-Werte resultieren. Dies bedeutet, dass innerhalb der Datenunsicherheit minimale Inventare an Zementstein und maximale Inventare an TIC verwendet wurden. Dabei wurde von maximalen Lösungsmengen ausgegangen, die aus den in Förster und Marggraf (2005) angegebenen Unsicherheiten für das normalisierte Zementinventar und TIC-Inventar folgen (Z_{Zement} und Z_{TIC} in Einheiten $\text{kg} (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$, Tabelle 2). In den Reaktionspfadrechnungen wurde jedoch auch der Bereich bis zu den maximalen Lösungsmengen gemäß $\Delta(V_{\text{Lsg}})$ erfasst und nötigenfalls berücksichtigt.

Tabelle 2: Wahl der kammer-spezifischen Zement- und TIC-Mengen im Rahmen der Unsicherheiten für Rechenvariante „Cal / TIC_{red} abdeckend“.

Kammer		8/750	10/750	2/750Na2
Z_{Zement}	$\text{kg} (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$	0.20	0.09	0.40
$\Delta(Z_{\text{Zement}})$	Ungenauigk.	21%	21%	14%
Z_{TIC}	$\text{mol} (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$	3.0	2	4.3
$\Delta(Z_{\text{TIC}})$	Ungenauigk.	25%	25%	20%
Lösungsvolumen	m^3	3430	3919	7998
$\Delta(V_{\text{Lsg}})$	Ungenauigk.	19%	11%	12%
Brucit in Suspension	$\text{kg} (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$	0.006	0.006	0.006
$Z_{\text{Zement minimal}}$	$\text{kg} (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$	0.16	0.07	0.37
Absenkung Zementinventar		29%	24%	19%
$Z_{\text{TIC maximal}}$	$\text{mol} (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$	3.55	2.34	4.9
$Z_{\text{TIC maximal}}$	$\text{kg} (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$	0.156	0.103	0.216
Anhebung TIC-Inventar		17%	22%	15%

ANHANG

Die Ergebnisse der thermodynamischen Rechnungen (kammerspezifische pH-Werte und Mengen an Brucit-Granulat) sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Unabhängig von der Rechenvariante zeigen die Berechnungen, dass für Kammer 2/750Na2 die größten Mengen an Brucit-Granulat (bis zu $1.7 \cdot 10^6$ g, siehe Tabelle 3) benötigt werden, um bei einer vollständigen Umsetzung des Stoffinventars eine neutrale bis schwach-alkalische Lösungszusammensetzung zu gewährleisten. Für jede der drei Einlagerungskammern resultieren die größten Mengen an benötigtem Brucit-Granulat aus der Rechenvariante „Cal / TIC_{red} abdeckend“ und die geringsten Mengen aus der Variante „Mgs / Cal / TIC_{red}“.

Tabelle 3: Benötigte Mengen an Brucit-Granulat für die Einstellung einer neutral bis schwach-alkalischen Lösungszusammensetzung in den Kammern 8/750, 10/750 und 2/750Na2

Kammer	Mgs / Cal / TIC _{red}	Cal / TIC _{red}	Cal / TIC _{red} abdeckend
8/750			
pH _{EQ36}	7.9	7.9	7.9
Zi(Brucit-Granulat)* / kg (kg H ₂ O) ⁻¹	0.13	0.15	0.24
m(Brucit-Granulat) / 10 ⁶ g	394	455	728
10/750			
pH _{EQ36}	7.9	7.9	7.8
Zi(Brucit-Granulat)* / kg (kg H ₂ O) ⁻¹	0.11	0.15	0.18
m(Brucit-Granulat) / 10 ⁶ g	381	520	624
2/750Na2			
pH _{EQ36}	8.1	7.9	7.9
Zi(Brucit-Granulat)* / kg (kg H ₂ O) ⁻¹	0.12	0.14	0.24
m(Brucit-Granulat) / 10 ⁶ g	848	990	1704

*Zi(Brucit-Granulat) entspricht der benötigten Masse an Brucit-Granulat bezogen auf die H₂O-Masse des erwarteten Schutzfluids in der Einlagerungskammer (Tabelle 2).

7 Abschätzung des Einflusses von Komplexbildnern auf das Radionuklidverhalten in den Einlagerungskammern

In der Schachanlage Asse II wurden die Komplexbildner Ethylendiamintetraacetat (EDTA), Citrate (als Na₃-Citrat, K₃-Citrat, Na₂-Hydrogencitrat, (NH₄)₂-Hydrogencitrat), Na₂-Oxalat und Na₂-Tartrat in Verbindung mit den Verdampferkonzentraten eingelagert. Die EDTA-Inventarkonzentrationen in den Einlagerungskammern sind sehr gering (bis $6 \cdot 10^{-5}$ mol (kg H₂O)⁻¹), während Oxalate, Citrate und Tartrate mit bis zu $5 \cdot 10^{-2}$ mol (kg H₂O)⁻¹ die Gesamtkonzentration an Komplexbildnern dominieren. Die Komplexbildner-haltigen Abfälle fielen bei der Verdampfung von Prozess- und Dekontaminationsabfall im Forschungszentrum Karlsruhe an und wurden hauptsächlich zementiert (einige bituminiert) in der Schachanlage Asse II eingelagert. Die Konzentrationen von Komplexbildnern in Verdampferkonzentraten wurden im FZK-INE (Vejmelka et al., 1990; Vejmélka et al., 1991) untersucht und sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4: Durchschnittliche Zusammensetzung der Verdampferkonzentrate.

Verbindung	g dm ⁻³	Verbindung	g dm ⁻³
NaNO ₃	300.00	ZrO(NO ₃) ₂	0.20
Al(NO ₃) ₃	1.82	Na-Oxalat	5.00
Ca(NO ₃) ₂	6.11	Na-Tartrat	5.00
Cr(NO ₃) ₃	0.36	EDTA	1.00
Cu(NO ₃) ₂	0.42	NaF	1.00
Fe(NO ₃) ₃	1.65	Na ₂ HPO ₄	5.00
Mg(NO ₃) ₂	4.58	Na-Citrat	5.00
Mn(NO ₃) ₂	0.28	TBP	0.20
Ni(NO ₃) ₂	0.25	DBP	0.20
Na ₂ MoO ₄	0.82	Kerosin	0.02
		Summe	338.91

7.1.1 Experimentelle Untersuchungen zum Einfluss von Komplexbildnern

Zum Einfluss von Komplexbildnern auf die Löslichkeit von Radionukliden in verdünnten wässrigen Systemen gibt es eine Vielzahl von Veröffentlichungen. Jedoch ist der Einfluss der Komplexbildner in konzentrierten Salzlösungen vergleichsweise wenig untersucht. Neben den Untersuchungen im Rahmen des *Experimentellen Programms* zum Einfluss von EDTA wurden die Auswirkungen von Komplexbildnern auf die Löslichkeit von Am, Np, Pu, Th und U in Zement-konditionierten NaCl- und Q-Lösung vom FZK-INE in FuE-Studien (Vejmelka et al., 1990; Vejmélka et al., 1991) und im Rahmen des BfS-Projekts „Nuklidmigration im Deckgebirge des Endlagers für radioaktive Abfälle Morsleben (ERAM)“ experimentell untersucht (Vejmelka, 1991). Vejmélka et al. bestimmten die Löslichkeiten der Actiniden in

ANHANG

Abhängigkeit von Oxalat-, Tartrat-, Citrat- und EDTA-Konzentrationen (10^{-5} bis 10^{-2} mol $(\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$). Die beobachteten Effekte der Komplexbildner auf die Löslichkeit waren je nach Actinid, Komplexbildner und Salzlösung verschieden. In Zement-konditionierter NaCl-Lösung wurde keinerlei Löslichkeitserhöhung durch die Komplexbildner beobachtet. Hingegen wurden in den Untersuchungsreihen mit Zement-konditionierter Q-Lösung und den höchsten EDTA-Konzentrationen eine Löslichkeitserhöhung von bis zu zwei Größenordnungen beobachtet. In Gegenwart von Citrat, Oxalat und Tartrat wurde entweder kein Effekt oder nur eine geringe Löslichkeitserhöhung gemessen. Die Ergebnisse lassen sich nicht direkt auf die Bedingungen der *Verfüllkonzepte G* und *MAW* übertragen, da sie bei anderen pH-Werten durchgeführt wurden, als sie in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II erwartet werden.

Die Komplexierung von Am, Pu, Np, Th und U durch EDTA, Citrat und Oxalat sowie die EDTA-Löslichkeit in reinen NaCl-Lösungen ($0.3 - 6$ mol $(\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$) wurden im Rahmen eines Projekts für die Waste Isolation Pilot Plant experimentell untersucht (Borkowski et al., 1996; Borkowski et al., 2001; Bronikowski et al., 1999; Pokrovsky et al., 1998; Rai et al., 2001). In diesen Untersuchungen wurden u.a. Pitzer-Parameter für die Wechselwirkungen zwischen den Komplexbildnern, Actiniden und der NaCl-Matrix abgeleitet.

7.1.2 Modellrechnungen zum Einfluss von Komplexbildnern

Ein Vergleich der Bildungskonstanten von EDTA-, Citrat-, Oxalat- und Tartrat-Actinid-Komplexen, die für unendliche Verdünnung gelten, deutet an, dass die EDTA-Actinid-Komplexe um eine bis mehrere Größenordnungen stabiler sind, als die entsprechenden Komplexe von Citrat, Oxalat und Tartrat. Um den Einfluss von EDTA und dem nächst stärkeren Komplexbildnern Citrat und Oxalat in standortspezifischen Lösungen bewerten zu können, wurden vergleichende Modellrechnungen durchgeführt:

1. Modellrechnungen wurden zur EDTA-Komplexierung von U(VI) in konzentrierter NaCl-Lösung durchgeführt.
2. Um Konkurrenzreaktionen zwischen verschiedenen Metall-EDTA-Komplexen (mit Mg^{2+} , Ca^{2+} , Am^{3+} und NpO_2^+) sowie zwischen den beiden Komplexbildnern darzustellen, wurden Rechnungen für eine verdünnte Mg-Ca-Cl-Lösung mit 10^{-4} mol $(\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ EDTA und $1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$ mol $(\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ Citrat durchgeführt.
3. In weiteren Rechnungen für verdünnte Mg-Ca-Cl-Lösungen wurden die Komplexierung von Am(III)-Spezies mit Oxalat, Citrat und EDTA bei einer Variation der Stoffmengen an Komplexbildnern, Mg und Ca durchgeführt.

ANHANG

Einzelheiten zu den Modellrechnungen (1) und (2) sind in Metz et al. (2003b) und zu den Modellrechnungen (3) in Lützenkirchen et al. (2006) dargelegt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen werden im Folgenden zusammengefasst.

Rechnungen zur Komplexierung von U(VI) in NaCl-Lösung: Die Löslichkeit von $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ in $6.1 \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ NaCl-Lösung in Gegenwart von $10^{-3} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ EDTA bzw. in Abwesenheit von EDTA wurde für verschiedene pH-Werte berechnet. Es zeigt sich, dass im pH-Bereich $7.0 \leq \text{pH}_{\text{EQ3/6}} \leq 9.0$ der EDTA-Einfluss mit zunehmenden pH stetig geringer wird. Bei $\text{pH}_{\text{EQ3/6}} = 7.0$ ist die U(VI)-Löslichkeit aufgrund der Komplexierung durch $10^{-3} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ EDTA dreißigmal höher als in EDTA-freier Lösung. Bei $\text{pH}_{\text{EQ3/6}} = 9.0$ bewirkt dieselbe EDTA-Konzentration lediglich eine Erhöhung der U(VI)-Konzentration um Faktor 2. Der dominierende EDTA-Komplex in NaCl-Lösung im untersuchten pH-Bereich ist $\text{UO}_2(\text{EDTA})^{2-}$. Die Ergebnisse für U(VI) zeigen, dass der pH der dominierende Einflussparameter bezüglich der zu erwartenden U(VI)-Konzentration ist. Bei diesen Rechnungen in hochkonzentrierter Salzlösung können Konkurrenzreaktionen zwischen Magnesium-, Calcium- und Uran-EDTA-Komplexen nicht berücksichtigt werden, da hierfür die nötigen Pitzer-Koeffizienten fehlen. Wie die Rechnungen für die verdünnte Modelllösung allerdings veranschaulichen, können hohe Mg^{2+} - und Ca^{2+} -Konzentrationen zu einer maßgeblichen Verringerung der EDTA-Komplexierung von U(VI) führen.

Rechnungen zu Konkurrenzreaktionen verschiedener Metall-EDTA- und Metall-Citrat-Komplexe: Am Beispiel von Am(III) wurden Modellrechnungen zur Erhöhung der Löslichkeit durch EDTA und Citrat durchgeführt. Hierbei wurde die Komplexbildnerkonzentration konstant gehalten und die Am(III)-Konzentration im Gleichgewicht mit festem $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$ im pH-Bereich zwischen 7 und 11 berechnet. Bei einer EDTA-Konzentration von $10^{-4} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ wird die Am(III)-Konzentration im Bereich $7 < \text{pH} < 10$ durch den $\text{Am}(\text{EDTA})^-$ -Komplex bestimmt (Abbildung 11). Da mit steigendem pH-Wert die Löslichkeit von $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$ abnimmt, andererseits die Stabilität des $\text{Ca}(\text{EDTA})^{2-}$ -Komplexes zunimmt, ist in alkalischer Lösung zunehmend EDTA an Ca^{2+} gebunden, infolgedessen EDTA nicht mehr signifikant zu einer Am(III)-Komplexierung führt. Ab $\text{pH} = 10$ bestimmt die Löslichkeit von $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$ die Konzentration von Am(III). In Abbildung 12 ist die Speziation für simultane EDTA- und Citrat-Komplexierung von Am, Mg und Ca dargestellt, wobei eine Konzentration von $10^{-4} \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ für beide Komplexbildner angesetzt wurde. Hierbei zeigt sich, dass im neutral bis schwach alkalischen pH-Bereich die EDTA- und Citrat-Komplexierungen von Am(III) additiv wirken, d.h. die gesamte Am(III)-Konzentration ergibt sich als Summe der Konzentrationen des AmEDTA^- - und des $\text{Am}(\text{CIT})\text{OH}^-$ -Komplexes sowie der Konzentration von Am^{3+} (Abbildung 12). Im Bereich $8 < \text{pH} < 10$ ist Citrat vollständig an Mg gebunden, so

ANHANG

dass in diesem pH-Bereich nur EDTA zur Am(III)-Komplexierung beiträgt. Lediglich im Bereich $\text{pH} > 10$ liefert der $\text{Am}(\text{CIT})\text{OH}^-$ -Komplex wieder einen nennenswerten Beitrag zur Am(III)-Gesamtkonzentration.

Rechnungen zur EDTA-Komplexierung von Np(V) in der verdünnten Modelllösung ergeben, dass sich EDTA nicht nennenswert auf die Np(V)-Löslichkeit auswirkt. Die Gesamtkonzentration von Np(V) wird im gesamten pH-Bereich durch NpO_2^+ und $\text{NpO}_2(\text{OH})(\text{aq})$ dominiert.

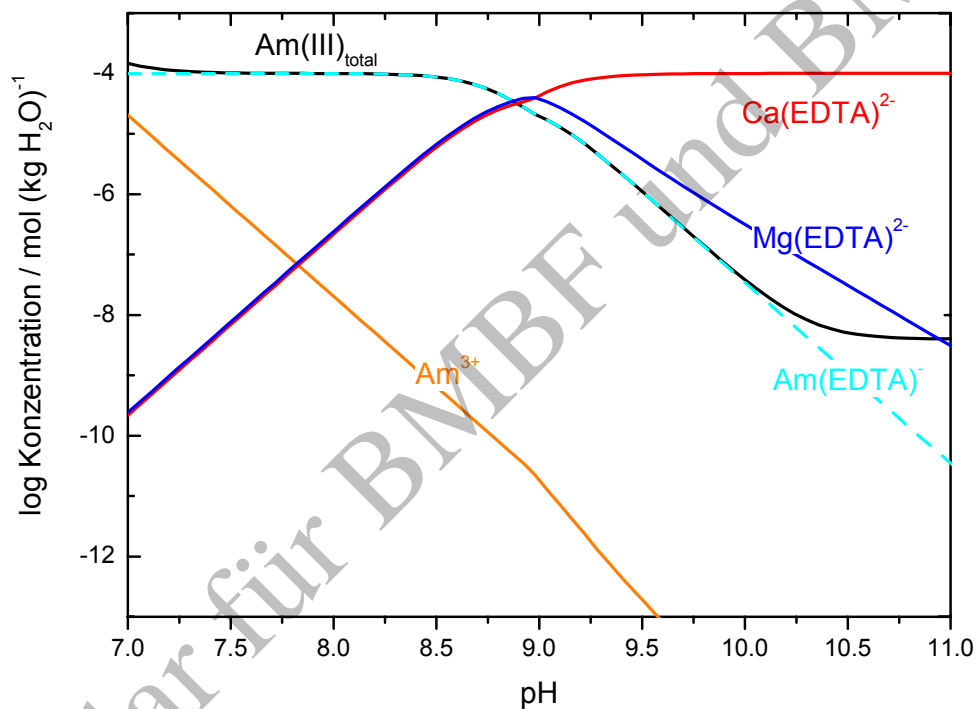


Abbildung 11: Löslichkeit von $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$ in verdünnten Lösungen bei Anwesenheit von $10^{-4} \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$ EDTA als Funktion des pH-Wertes.

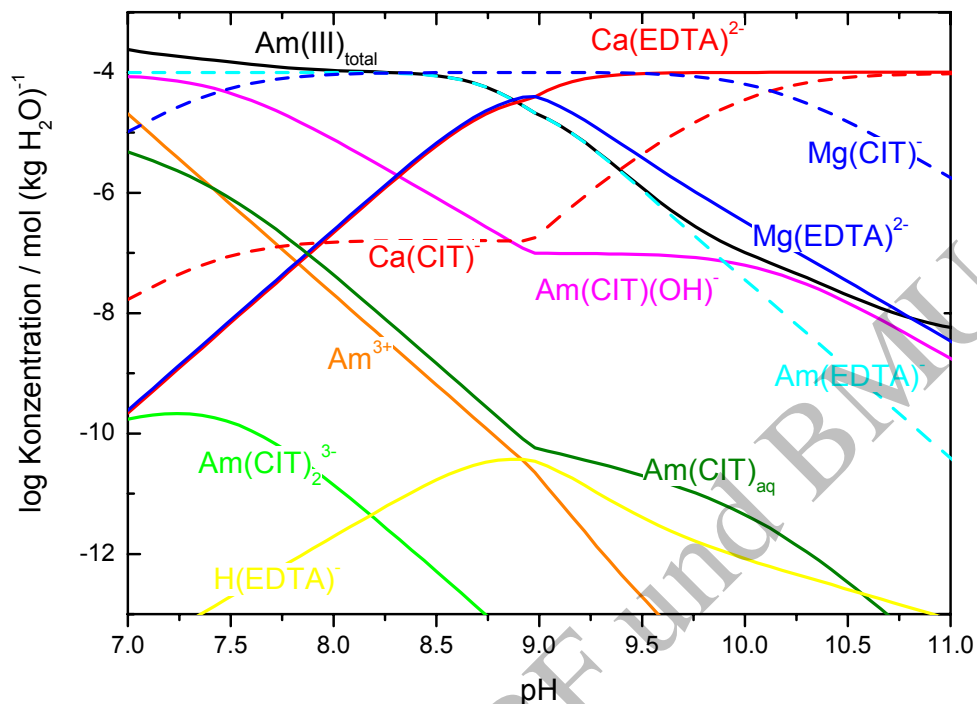


Abbildung 12: Löslichkeit von $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$ in verdünnten Lösungen bei Anwesenheit von $10^{-4} \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$ EDTA und $10^{-4} \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$ Citrat als Funktion des pH-Wertes.

Rechnungen zum Verhalten von Am-Oxalat-, Am-Citrat- und Am-EDTA-Komplexen für verschiedene Mg-Ca-Cl-Lösungen: In den Rechnungen für verdünnte Mg-Ca-Cl-Lösung zur Komplexbildung von Am(III)-Spezies mit Oxalat, Citrat und EDTA sowie zur Wechselwirkung der drei Komplexbildner mit Mg^{2+} und Ca^{2+} wurden die Stoffmengen an Komplexbildnern, Mg^{2+} und Ca^{2+} variiert. Für die beiden zweiwertigen Kationen wurde eine obere Grenze festgelegt, bis zu der die Verwendung der Davies-Gleichung noch möglich ist. Diese wurde bei $0.15 \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$ fixiert. Die gewählten Konzentrationsverhältnisse der Komplexbildner zueinander und zu den Mg^{2+} und Ca^{2+} orientierte sich an den kammer-spezifischen Inventaren. Die in den Rechnungen verwendeten Am-Konzentrationen wurden auf Grundlage der kammer-spezifischen Inventare aus den Ca/Am- bzw. Mg/Am-Verhältnissen abgeleitet. Die Rechnungen für die verdünnte Mg-Ca-Cl-Lösungen zeigen, dass die Komplexbildung von Am(III) in der Reihenfolge EDTA, Citrat, Oxalat abnimmt. Insbesondere für Mg^{2+} -dominierte Lösungen ist der EDTA-Am-Komplex um Größenordnungen stärker als der Citrat-Am-Komplex, während der Unterschied zwischen dem Citrat-Am- und dem Oxalat-Am-Komplex nicht so ausgeprägt ist (zur Veranschaulichung siehe Ergebnisse für eine schwach-alkalische Lösung, Abbildung 13). Dies hängt mit der im Vergleich zur Mg- und Ca-Konzentration deutlich geringeren Am-Konzentration zusammen sowie mit den Wechselwirkungen der Komplexbildner mit Ca bzw. Mg, wobei letztere für die beiden Ionen unterschiedlich sind. Die obigen Aussagen beziehen sich auf Rechnungen, in denen keine

ANHANG

Festphasen berücksichtigt wurden, die zu einer Verringerung der Gesamtkonzentration der Komplexbildner führen würden. Die experimentellen Daten zum Einfluss der Komplexbildner geben keinen Aufschluss darüber, ob sich solche Festphasen gebildet haben. Eine Beurteilung der Komplexbildner kann daher nur für die Abwesenheit solcher Festphasen durchgeführt werden. Allerdings machen die Rechnungen deutlich, dass die Bildung von Festphasen die Am-Komplexierung unterdrücken würde (gestrichelte Linien in Abbildung 13). Für die Bedingungen in den Einlagerungskammern ist zu erwarten, dass die Effekte der Festphasenbildung entsprechend stärker sein können.

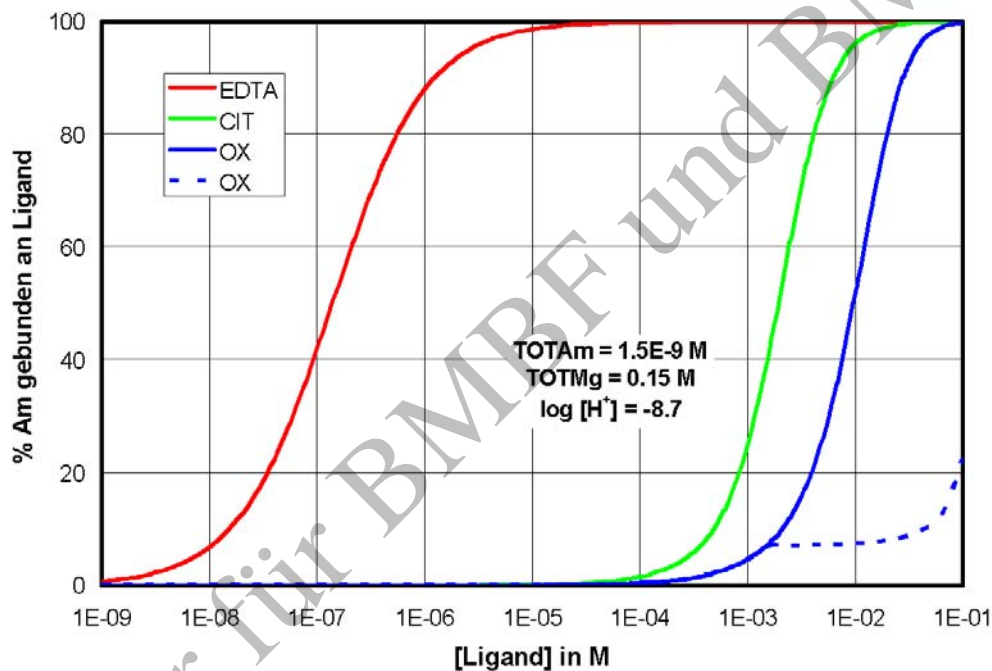


Abbildung 13: Bindung von Am an die Liganden Oxalat, Citrat und EDTA in einer schwach alkalischen $0.15 \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1} \text{ Mg}$ -Lösung.

Ergebnisse, die durch durchgezogene Linie wiedergegeben werden, berücksichtigen keine Ligandenhaltigen Festphasen, während gestrichelte Linien die Festphasen, die im vorausgegangenen Abschnitt unterstellt wurden, berücksichtigen.

Die Berechnungen für die Wechselwirkungen der Liganden EDTA, Citrat und Oxalat haben ergeben, dass signifikante Wechselwirkungen der Liganden mit zweiwertigen Ionen (wie Mg^{2+} und Ca^{2+}) zu erwarten sind, die zu einer signifikanten Verringerung der Konzentration an freiem EDTA, Citrat und Oxalat führen kann. Zudem hat sich gezeigt, dass bei Berücksichtigung von Festphasen der Komplexbildner eine weitere Verringerung der relevanten gelösten Ligandenkonzentrationen wahrscheinlich ist. Berechnungen für das Verhalten von Am in Ca bzw. Mg reichen Lösungen in Gegenwart obiger Liganden machen deutlich, dass die Effekte von EDTA sehr viel stärker sein werden als die von Citrat und Oxalat.

7.1.3 Fazit aus den experimentellen und numerischen Untersuchungen zum Einfluss der Komplexbildner

Im Rahmen des *Experimentellen Programms* wurde der Einfluss von EDTA (10^{-4} bis 10^{-3} mol (kg H₂O)⁻¹) auf das Verhalten von Nd (einem Analogon für Am), Np, Pu, Ra, Th und U in Asse-spezifischen Lösungen bzw. Lösungsfeststoffsystemen bestimmt. Bei einer EDTA-Konzentration von 10^{-4} mol (kg H₂O)⁻¹ ergab sich kein signifikanter Einfluss (Konzentrationserhöhung um mehr als eine Größenordnung) auf die Löslichkeit oder die Radionuklidsorption. Erst bei einer EDTA-Konzentration von 10^{-3} mol (kg H₂O)⁻¹ wurde ein signifikanter Einfluss bei Pu und insbesondere bei Nd beobachtet. Hingegen wurde selbst bei der höheren EDTA-Konzentration keine signifikante Löslichkeitserhöhung von Np, Th oder U bzw. eine signifikante Verringerung der Sorption von Np, Ra, Th oder U beobachtet. Da bei ähnlichen Konzentrationen die Wirkung von Oxalaten, Citraten und Tartraten im Vergleich zu EDTA um mehrere Größenordnungen schwächer ausfällt (siehe oben), und da die tatsächlichen Konzentrationen an freien Liganden durch Komplexbildung mit Mg²⁺ und Ca²⁺ und anderen Makrokomponenten der Lösungen sowie durch Festphasenbildung erheblich verringert werden, ist es wahrscheinlich, dass die effektiven Konzentrationen an Oxalaten, Citraten und Tartraten (verglichen mit inventarbedingten Werten von mit 10^{-8} bis zu $5 \cdot 10^{-2}$ mol (kg H₂O)⁻¹, die theoretische Maximalkonzentrationen darstellen) nicht ausreichen, um das Verhalten der Radionuklide signifikant zu beeinflussen, wobei kompetitive Effekte nicht in jeder Hinsicht berücksichtigt sind.

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen und der Modellrechnungen zum Einfluss der Komplexbildner lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die zur Verfügung stehenden Informationen zeigen, dass einerseits ein Einfluss von Citrat, Oxalat bzw. Tartrat im Vergleich zu EDTA in der Regel schwächer ist - bei gleichen Konzentrationen ist beispielsweise die Löslichkeitserhöhung durch EDTA um mindestens eine Größenordnung stärker als diejenigen der anderen Komplexbildner.
- Die Ca- und Mg-Salze von Oxalat und Citrat sind nicht unbegrenzt löslich und Vergleichsrechnungen für herunterskalierte Bedingungen (auf eine niedrigere Ionenstärke) haben gezeigt, dass eine Ausfällung dieser Salze die Komplexbildung bspw. von Am signifikant herabsetzt.
- Im Unterschied zu den einfachen Laborsystemen findet in gemischten Systemen wie den Einlagerungskammern eine Konkurrenz der Kationen um die Komplexbildner statt, wobei die Summe der Kationen (u.a. Mg²⁺, Ca²⁺ und Fe³⁺) einen Überschuss gegenüber der Summe der Komplexbildner aufweist.

8 Löslichkeitsprodukte relevanter Pu-Festphasen

im Hinblick auf die relevanten Pu-Festphasen werden in diesem Abschnitt Ergebnisse aus Neck et al. (2003b) zusammengefasst und teilweise ergänzt. Die meisten chemischen Eigenschaften der Actinidenelemente (An) in den Oxidationsstufen An(III, IV, V oder VI) weisen, mit Ausnahme des Redoxverhaltens, ausgeprägte Ähnlichkeiten und Analogien auf. Die systematischen Trends in den thermodynamischen Daten und Gleichgewichtskonstanten korrelieren oft mit der effektiven Ladung und dem Ionenradius. Dieses wohlbekannte chemische Prinzip der Oxidationsstufen-Analogien und systematischer Trends in der Actinidenreihe kann man dazu heranziehen, die folgenden drei Arten thermodynamischer Daten zu beurteilen oder abzuschätzen:

- Aktivitätskoeffizienten (Ion-Ion Wechselwirkungsparameter)
- Lösungsspezies und Komplexe (Bildungskonstanten)
- Isostrukturelle Festphasen (Löslichkeitsprodukte)

Actiniden und ebenso Lanthaniden derselben Oxidationsstufe und ähnlicher Größe bilden Oxide, Hydroxide und Carbonat-Festphasen mit analogen Stöchiometrien und Kristallstrukturen. Dies gilt für alle Oxidationsstufen von An(III) bis An(VI). Kleine Unterschiede in den Ionenradien der Metallionen können jedoch signifikante Unterschiede in den Gitterenergien und somit auch in den Löslichkeitskonstanten bewirken. Die Bezeichnungen "kristallin" und "amorph" zur Beschreibung einer Festphase und ihrer Löslichkeit stellen eine gewisse Vereinfachung dar. Röntgendiffraktogramme liefern Informationen über die Struktur kristalliner Bereiche im Innern des Festkörpers, während die Löslichkeit auch von den Oberflächeneigenschaften abhängt und von amorphen Anteilen bestimmt werden kann. Dementsprechend müssen die gemessenen Löslichkeiten nicht notwendigerweise übereinstimmen mit Ergebnissen der Festphasencharakterisierung mittels Röntgenbeugung.

Unter den kammer-spezifischen Bedingungen kommen als löslichkeitskontrollierende Festphasen Pu(III)-Hydroxide, Pu(III)-Hydroxocarbonate, Pu(IV)-Hydroxid/-Oxide und ein Pu(IV)/Pu(V)-Mischoxid in Betracht. Für die Berechnungen werden die folgenden Löslichkeitsprodukte verwendet (Tabelle 5):

ANHANG

Tabelle 5: Verwendete Löslichkeitsprodukte von Pu-Festphasen.

Festphase	log K_{sp}°	
Pu(III)		
Pu(OH) ₃ (s)	-15.8	(Guillaumont et al., 2003; Altmaier et al., 2004a)
		$\text{Pu(OH)}_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ = \text{Pu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$
Pu(IV)		
Pu(OH) ₄ (am) /	-58.3	(Guillaumont et al., 2003; Altmaier et al., 2004a)
PuO ₂ (s,hyd)		$\text{Pu(OH)}_4(\text{am}) = \text{Pu}^{4+} + 4\text{OH}^-$
PuO ₂ (cr)	-8.0	(Guillaumont et al., 2003; Neck und Kim, 2001)
		$\text{PuO}_2(\text{cr}) + 4\text{H}^+ = \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$
Pu(V)		
PuO _{2.5} (s, hyd)	0.0	(Neck et al., 2006a)
in PuO _{2+x} (s)-Matrix		$\text{PuO}_2^+ + 0.5\text{H}_2\text{O} = \text{PuO}_{2.5}(\text{s, hyd}) + \text{H}^+$

Bei erhöhter Carbonatkonzentration wird die An(III)-Löslichkeit durch An(III)-Hydroxocarbonat begrenzt. Die Bildung von PuOHCO₃:xH₂O(s) wurde experimentell nachgewiesen (Hagan et al., 1981), allerdings wurden bisher experimentell keinerlei Löslichkeitsprodukte dieser Pu(III)-Festphase gemessen. Der von Cera et al. (2006) angegebene log K_{sp} -Wert für PuOHCO₃:xH₂O(s) wurde aus Messungen mit An(III)-Analoge abgeleitet. Löslichkeitsexperimente mit Americium(III) und den An(III)-Anloga Neodym(III) und Europium(III) bei erhöhter Carbonatkonzentration ergaben vergleichbare log K_{sp}° -Werte (Tabelle 6). Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit von Pu(III) zu Am(III), Nd(III) und Eu(III) wird für die Berechnung der kammer-spezifischen Pu-Löslichkeiten als Schätzwert für das Löslichkeitsprodukt von PuOHCO₃:xH₂O(s) der log K_{sp}° von AmOHCO₃:0.5H₂O(cr) verwendet (Tabelle 6).

ANHANG

Tabelle 6: Löslichkeitsprodukte von Am(III)-, Nd(III)- und Eu(III)-Hydroxocarbonatphasen.

Festphase	$\log K^{\circ}_{sp}$	
AmOHCO ₃ :0.5H ₂ O(cr) /	-22.4	(Guillaumont et al., 2003; Altmaier et al., 2004a)
AmOHCO ₃ (cr,hyd)		AmOHCO ₃ :0.5H ₂ O(cr) = Am ³⁺ + OH ⁻ + CO ₃ ²⁻ + 0.5H ₂ O
NdOHCO ₃ :0.5H ₂ O(cr)	-21.3	(Guillaumont et al., 2003)
		NdOHCO ₃ :0.5H ₂ O(cr) = Nd ³⁺ + OH ⁻ + CO ₃ ²⁻ + 0.5H ₂ O
EuOHCO ₃ :0.5H ₂ O(s)	-21.7	(Hummel et al., 2002; Runde et al., 1992)
		EuOHCO ₃ :0.5H ₂ O(s) = Eu ³⁺ + OH ⁻ + CO ₃ ²⁻ + 0.5H ₂ O
EuOHCO ₃ :0.5H ₂ O(s)	-22.0	(Neck et al., 1998)
		EuOHCO ₃ :0.5H ₂ O(s) = Eu ³⁺ + OH ⁻ + CO ₃ ²⁻ + 0.5H ₂ O

Exemplar für BMBF und BMU