

Langzeitverhalten eines Endlagers

Teil A – Einflussfaktoren und Prozesse

Wien, 2023

Impressum

Herausgeber: Österreichischer Beirat für die Entsorgung radioaktiver Abfälle -
Entsorgungsbeirat

Medieninhaber: Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität,
Innovation und Technologie, Radetzkystraße 2, 1030 Wien

Autorinnen und Autoren: Universität Wien, Fakultät für Physik – Isotopenphysik, AGES
GmbH, Geschäftsfeld Strahlenschutz

Wien, 2023. Stand: Jänner 2023

Rückmeldungen: Ihre Überlegungen zu vorliegender Publikation übermitteln Sie bitte an
kontakt@entsorgungsbeirat.gv.at.

Inhalt

Begriffsbestimmungen	4
1 Einleitung, Überblick	9
2 Radiologische Prozesse	13
2.1 Radioaktiver Zerfall	13
2.2 Zerfallsreihen – Radioaktives Gleichgewicht	15
2.3 Radiolyse	21
3 Mechanische Prozesse	23
3.1 Konvergenz	23
3.2 Versatzkompaktion	23
3.3 Spannungsänderungen aller Komponenten	25
4 Mikrobielle Prozesse	27
4.1 Gasbildung	27
5 Hydraulische Prozesse	30
5.1 Infiltration	30
5.2 Druckgetriebene Perlokation	33
6 Chemische Prozesse	35
6.1 Speziierung	35
6.2 Redoxbedingungen	36
6.3 Komplexbildung (Hydratation, Hydrolyse)	39
6.3.1 Hydratation	40
6.3.2 Hydrolyse	42
6.3.3 Beispiel „Wässrige Chemie von Uran“	43
6.4 Kolloidbildung	45
7 Radionuklidmobilisierung - Transportprozesse	47
7.1 Migration	47
7.2 Transportmechanismen: Advektion und Diffusion	50
7.3 Sorption und Desorption	53
7.4 Kolloidaler Transport	56
7.5 Mitfällung	58
Abbildungsverzeichnis	60
Literaturverzeichnis	61

Begriffsbestimmungen

Abfallbehälter	Der Behälter zur Aufnahme eines Abfallprodukts (z. B. Fass, Betonbehälter, Gussbehälter, Container).
Abfallcharakterisierung	Die Ermittlung der endlagerrelevanten Eigenschaften von Abfallgebinden mit Angabe von Bandbreite und Veränderlichkeit der charakteristischen Eigenschaften.
Abfallgebinde	Die endzulagernde Einheit aus Abfallprodukt und Abfallbehälter.
Abfallmatrix	Das ausgehärtete Fixierungsmittel, in dem radioaktiver Abfall fixiert ist.
Abfallprodukt	Verarbeiteter radioaktiver Abfall ohne Verpackung oder un- verarbeiteter radioaktiver Abfall in einem Behälter verpackt.
Aktivität (Radioaktivität)	Die Aktivität ist das Maß für die Anzahl der Kernumwandlungen eines Radionuklids oder mehrerer Radionuklide pro Zeiteinheit (i. A. Sekunde). Die Aktivität wird in Becquerel (Bq) angegeben. Die alleinige Angabe der Aktivität ohne Kenntnis des Radionuklids lässt keine Aussage über die Strahlenexposition zu.
Alphastrahler	Radionuklide, die Alphateilchen (Heliumatomkerne) aussenden.
Anion	Negativ geladenes Ion, das durch Aufnahme von Elektronen oder Abgabe von Wassertoffionen (H^+) entsteht. Der Name rührt von der Eigenschaft negativ geladener Teilchen im elektrischen Feld zur Anode (Pluspol) zu wandern her.
Anthropogen	Durch den Menschen beeinflusst bzw. verursacht.

Becquerel	SI-Einheit der Aktivität. Die Aktivität von 1 Becquerel (Bq) liegt vor, wenn 1 Atomkern je Sekunde zerfällt. 1 Becquerel (Bq) = $2,7 \cdot 10^{-11}$ Curie
Betastrahlung	Teilchenstrahlung, die aus Elektronen (Beta-minus) bzw. Positronen (Beta-plus) besteht, die beim radioaktiven Zerfall von Atomkernen ausgesendet werden.
Betriebsphase	Beginnt nach Erteilung der Betriebsbewilligung zur planmäßigen Einlagerung der radioaktiven Abfälle und endet mit dem Abschluss der Stilllegungsmaßnahmen des Endlagers einschließlich der Fertigstellung des Verschlusses.
Dispersion	Ausbreitung aufgrund mechanischer Vermischung in porösen Medien als Folge der unterschiedlichen relativen Bewegung des Fluids durch die Poren. Hydrodynamische Dispersion beinhaltet sowohl Diffusion als auch mechanische Dispersion, da oftmals keine Unterscheidung möglich ist.
Endlager	Einrichtung zur Lagerung nicht weiter verwertbarer radioaktiver Abfälle, deren spätere Entfernung aus dem Lager nicht vorgesehen ist. Das Endlager ist Teil des Endlagersystems, in dem radioaktive Abfälle eingelagert werden.
Endlagersystem	Umfasst das Endlager sowie seine Umgebung, die alle Bereiche einschließt, die für den Nachweis der Einhaltung der Sicherheitsprinzipien und Schutzziele der Endlagerung betrachtet werden müssen.
Funktionsindikatoren	Dienen der Bewertung der Funktionsfähigkeit von Teilsystemen und Komponenten des Endlagersystems im Hinblick auf die gestellten Anforderungen.
Gammastrahlung	Energiereiche elektromagnetische Strahlung, die durch den Übergang aus einem angeregten Kernzustand in einen energetisch günstigeren entsteht.

Halbwertszeit	Zeitspanne, nach der die Anzahl der radioaktiven Atome eines Elementes auf die Hälfte der ursprünglich vorhandenen Atome gesunken ist.
Indikator	Eine Mess- oder Bewertungsgröße zur Beurteilung einer geforderten Eigenschaft.
Ion(en)	Neutrale Atome bzw. Moleküle besitzen genausoviele Elektronen in der Hülle wie Protonen im Kern. Ionen entstehen dadurch, dass aus der Atomhülle eines zuvor neutralen Atoms Elektronen abgegeben oder aufgenommen werden. Durch Elektronenabgabe oder Elektronenaufnahme entsteht im Vergleich zum elektrisch positiv geladenen Atomkern ein Ladungsüberschuss oder ein Ladungsmangel.
Ionisierende Strahlung	Elektromagnetische- oder Teilchenstrahlung (z. B. Alphastrahlung, Betastrahlung, Gammastrahlung, Röntgenstrahlung), welche die Bildung von Ionen bewirken können.
Isotop	Atomart eines chemischen Elements mit gleichen chemischen Eigenschaften (gleicher Ordnungszahl), aber verschiedener Massenzahl.
Kation	Positiv geladenes Ion, das durch Abgabe von Elektronen oder Aufnahme von Wasserstoffionen (H^+) entsteht. Der Name rührt von der Eigenschaft positiv geladener Teilchen im elektrischen Feld zur Kathode (Minuspol) zu wandern her.
Kontamination	Speziell: Verunreinigung von Gegenständen, Räumen, Wasser, Lebensmitteln oder Menschen mit radioaktiven Stoffen.
Nahfeld (Near Field)	Gebiete eines Endlagers, die in der Nähe bzw. im Kontakt mit den eingelagerten Abfällen stehen, werden als Nahfeld bezeichnet. Dazu gehören z.B. versetzte Teile des Endlagers mit ihrem Versatz, Verschlussbauwerke sowie die Teile der natürlichen Umgebung, deren Eigenschaften durch das Endlager verändert wurden bzw. verändert sein könnten.

Nuklid	Durch Protonenzahl (Ordnungszahl) und Massenzahl charakterisierte Atomkernart.
Oxidationszahl	Die Oxidationszahl oder Wertigkeit eines Elements in einer Ionenverbindung gibt an, wie viele Elektronen ein Atom des Elements bei der Bildung einer Verbindung aufgenommen oder abgegeben hat. Diese stimmt in einfachen Fällen mit der Hauptgruppenzahl im Periodensystem der Elemente überein.
pH-Wert	Negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration und damit ein Maß für die Säurestärke einer wässrigen Lösung. Für $\text{pH} > 7$ erhält man eine alkalische Lösung, für $\text{pH} < 7$ eine saure Lösung. Eine Lösung wird als neutral betrachtet für $\text{pH} \sim 7$. Der pH-Wert des Wiener Trinkwassers liegt zwischen 7.5 und 8.1.
Radioaktive Abfälle	Radioaktive Materialien, für die eine Weiterverwendung nicht vorgesehen ist und die als radioaktiver Abfall der behördlichen Kontrolle unterliegen.
Radioaktive Stoffe	Stoffe, die ionisierende Strahlung spontan aussenden.
Radioaktivität	Eigenschaft bestimmter chemischer Elemente bzw. Nuklide, ohne äußere Einwirkung Teilchen- oder Gammastrahlung aus dem Atomkern auszusenden.
Radionuklide	Instabile Nuklide, die unter Aussendung von Strahlung in andere Nuklide zerfallen.
Redoxpotential	Jede Oxidations-Reduktionsreaktion (Redox) kann in zwei Halbreaktionen unterteilt werden: eine, bei der eine chemische Spezies oxidiert wird, und eine, bei der eine andere chemische Spezies reduziert wird. Wird eine Halbreaktion als Reduktion beschrieben, ist die treibende Kraft das Reduktionspotential. Wird die Halbreaktion als Oxidation beschrieben, ist die treibende Kraft das Oxidationspotential, das durch einen Vorzeichenwechsel mit dem Reduktionspotential verbunden

ist. Das Redoxpotential ist also das unter Standardbedingungen gemessene Reduktions-/Oxidationspotential einer Verbindung gegenüber einer Standard-Referenzhalbzelle. In biologischen Systemen ist das Standard-Redoxpotential bei pH - 7,0 gegen die Wasserstoff-Elektrode und Wasserstoffpartialdruck = 1 bar definiert. (Eintrag: redox potential. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book"). doi:10.1351/goldbook.RT06783.)

Versatz	Material zum Ausfüllen von Hohlräumen.
Wertigkeit	siehe Oxidationszahl.
Zerfallskonstante	Die Zerfallskonstante gibt den pro Sekunde zerfallenden Bruchteil der vorhandenen Atomanzahl an. Je schneller ein Element zerfällt, desto größer ist der Wert. Diese Zahl wird benötigt, um beispielsweise die Menge eines radioaktiven Elements nach einer gewissen Zeit zu berechnen.
Zerfallsreihe	Durch radioaktiven Zerfall entsteht aus einem Mutter-Nuklid ein Tochter-Nuklid. Dieses wiederum wandelt sich zu einem Enkel-Nuklid um. Dabei bildet sich zunächst ein Gemisch aller Zerfallsprodukte, bis irgendwann das letzte (stabile) Glied in der Reihe als Endprodukt übrigbleibt.

1 Einleitung, Überblick

Der Ausschuss „Weg zur Bewertung der Optionen für eine Endlagerung“ des **Österreichischen Beirat für die Entsorgung radioaktiver Abfälle – Entsorgungsbeirat** hat Bedarf an einer Zusammenfassung des internationalen Standes von Wissenschaft und Technik hinsichtlich der physikalischen und chemischen Prozesse der langfristigen Entwicklung eines Endlagers unabhängig vom Typ des Endlagers und der mathematischen Modellierung derselben bekundet. Dies wird im vorliegenden Bericht in 2 Teilen vorgenommen. Teil A beschreibt die Prozesse, Teil B behandelt in vereinfachter Form die radioökologische Modellierung. Die Darstellung erfolgt anhand von Prozessen, die bei der Entwicklung eines Endlagers erwartet werden^{1,2}, dessen Barrierenintegrität nicht durch disruptive Ereignisse gestört wird.

Zur Erreichung der Langzeitsicherheit wird international das Konzept der Isolation der radioaktiven Abfälle von der Biosphäre verfolgt. Die Isolation der Radionuklide in radioaktiven Abfällen zum Schutz der Biosphäre kann im Rahmen der Endlagerung durch einzelne Barrieren oder eine Kombination mehrerer Barrieren erreicht werden. Ziel der Barrieren eines Endlagers ist die wirkungsvolle Ver- bzw. Behinderung eines Schadstoffaustrages im zu fordernden Isolationszeitraum, wobei die Leistung der Barrieren in ihrer Wirkung als Gesamtsystem liegt. Die einzelnen Komponenten des Systems müssen dabei aufeinander abgestimmt sein und sollen sich in ihrer zeitabhängigen Wirksamkeit ergänzen³.

Dies gilt insbesondere für die beiden Hauptgruppen der technischen und der natürlichen Barrieren. Diese Barrieren sind: Rohabfall, Abfallprodukt, Verpackung, Verfüll-Versatzmaterial, weitere technische Barrieren (Beton, Betonit u. a.) und im Fall eines geologischen Tiefenlagers bzw. eines Bohrlochlagers das Wirtsgestein und Nebengestein/Deckgebirge, im Fall eines Oberflächen- bzw. oberflächennahen Lagers die Maßnahmen zur Renaturierung (siehe **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

¹ IAEA, Safety Assessment Methodologies for Near Surface Disposal Facilities, Results of a co-ordinated research project, Volume 1: Review and enhancement of safety assessment approaches and tools, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY VIENNA, 2004

² IAEA, Safety Assessment Methodologies for Near Surface Disposal Facilities, Results of a co-ordinated research project, Volume 2 Test cases, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY VIENNA, 2004

³ Arbeitskreis Auswahlverfahren Endlagerstandorte: Auswahlverfahren für Endlagerstandorte – Empfehlungen des AkEnd, Arbeitskreis Auswahlverfahren Endlagerstandorte, (2002).

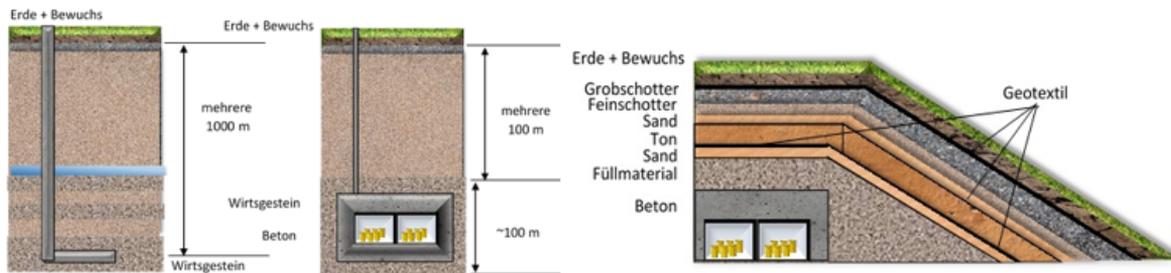


Abbildung 1: Schematische Darstellung von Barrieren verschiedener Endlagertypen (Bohrloch, Tiefenlagerung, oberflächennah bzw. Oberflächenlagerung), Quelle AGES.

Um diesen Einschluss der Radionuklide und somit die langfristige Sicherheit des Endlagers zu gewährleisten, müssen die Barrieren eine Reihe grundsätzlicher Anforderungen erfüllen. Die Anforderungen an die Auslegung eines Barrieren- oder Einschlosssystems ergeben sich aus behördlichen Vorgaben, öffentlichen Konsultationen, wirtschaftlichen Überlegungen und technischen Analysen. Es gibt jedoch eine Reihe von allgemeinen Anforderungen, die alle Barrierensysteme erfüllen müssen, um die langfristige Integrität der Anlage zu gewährleisten. Dazu gehören⁴:

- Undurchlässigkeit - es wird erwartet, dass die Menge an Wasser, die in die natürlichen Barrieren und/oder andere Strukturen eindringt und mit den Abfällen in Kontakt kommt, gering ist, um das Auslaugen von Radionukliden und die anschließende Migration zu begrenzen;
- Integrität - der Abfall, die technischen und natürlichen Barrieren und weitere umgebende Strukturen sind so auszulegen, dass die erforderliche Materialintegrität unter allen Umweltbedingungen erhalten bleibt, einschließlich extremer klimatischer Bedingungen, Senkungen, natürlicher Ereignisse wie Feuer und Erdbeben, chemischer und mikrobieller Zersetzung des Bodens und der Barrierematerialien sowie mechanischer Belastung;
- Widerstandsfähigkeit gegen Degradation - die Abfallform, die technischen und natürlichen Barrieren und weitere umgebende Strukturen sind so zu konzipieren, dass eine Degradation durch externe Kräfte wie Erosion, Frost-Tau-Zyklen und biologisches

⁴ IAEA, Procedures and techniques for closure of near surface disposal facilities for radioactive waste, IAEA-TECDOC-1260, International Atomic Energy Agency, Vienna. (2001).

Eindringen verhindert wird. Der Lagerverschluss muss ausreichend dick sein und aus geeigneten Materialien bestehen, um die Lagereinheiten vor solchen äußeren Kräften zu schützen;

- Reparierbarkeit - auch wenn die Leistungsanforderungen streng sind, kann die Wahrscheinlichkeit des Versagens einer oder mehrerer Komponenten des Systems nicht ausgeschlossen werden, insbesondere über einen längeren Zeitraum. Konstruktionsmerkmale, die die Wartung erleichtern, oder Merkmale, die den Wartungsbedarf begrenzen, sind vorzuziehen. In der Regel erleichtern einfache Konstruktionen Korrekturmaßnahmen. Darüber hinaus können Überwachungsverfahren für die Zeit nach dem Verschluss so konzipiert werden, dass Bereiche, in denen eine Abdeckung versagt haben könnte oder in denen unerwartete Senkungen aufgetreten sind, schnell lokalisiert werden können, so dass Korrekturmaßnahmen ergriffen werden können, solange das Problem noch relativ klein ist.

Diese allgemeinen Grundanforderungen des sicheren Einschlusses können durch folgende Anforderungen der Langzeitsicherheit spezifiziert werden:

- geeignetes geochemisches Milieu
- geringe Durchlässigkeit der Barrieren
- keine Bildung neuer Wegsamkeiten
- geringe Gasbildung
- allenfalls geringfügige Radionuklidmobilisierung
- begrenzter Radionuklidtransport
- mechanische Stabilität der Barrieren
- chemisch-mineralogische Stabilität der Barrieren
- Vermeidung einer kritischen Ansammlung

Schutzziel bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle ist, dass die Bevölkerung auch in ferner Zukunft durch die Endlagerung keiner größeren zusätzlichen Strahlenexposition ausgesetzt wird, als dies durch zeitliche und örtliche Schwankungen der natürlichen Strahlenexposition

geschieht^{5(6,7),8}. Alle technischen Merkmale und Strukturen werden jedoch irgendwann nicht mehr die Funktion erfüllen, für die sie konzipiert wurden⁹. Dieses Versagen kann ein plötzliches katastrophales Versagen sein, aufgrund von Belastungen, die außerhalb des Designrahmens und der Toleranzen der Strukturen und Barrieren liegen, oder es kann eine allmähliche Verringerung der Leistungsfähigkeit über einen bestimmten Zeitraum hinweg sein^{1,4,10,11,12}. Danach müssen die Standortbedingungen die weitere Verbreitung der Radionuklide für einen möglichst langen Zeitraum ver- bzw. behindern. Die Prozesse, die in diesem Sinn dem Schutzziel förderlich sind oder entgegenwirken, werden in diesem Bericht diskutiert.

⁵ Die diese natürliche Strahlenexposition in Österreich verursachenden Radionuklide und ihre Verteilung sind in der „Überblickskarte der natürlich vorkommenden Radionuklide in Wasser und Gesteinen“ des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Regionen und Wasserwirtschaft dargestellt^{6,7}.

⁶ Berka, R., Philippitsch, R., Katzlberger, Ch., Schubert, G., Hörhan, Th., Radionuklide in Grundwässern, Gesteinen und Bachsedimenten Österreichs 1:500 000. Herausgegeben von der Geologischen Bundesanstalt, Wien (2014) [Radionuklidkarte 2014 END RN500v1.pdf \(bml.gv.at\)](#)

⁷ Berka, R., Katzlberger, Ch., Philippitsch, R., Schubert, G., Korner, M., Landstetter, C., Motschka, K., Pirkel, H., Grath, J., Draxler, A., Erläuterungen zur geologischen Themenkarte Radionuklide in den Grundwässern, Gesteinen und Bachsedimenten Österreichs 1:500.000. – 109 S., Wien.(2014). ISBN: 978-3-85316-075-6.

⁸ ICRP, Radiological Protection Policy for the Disposal of Radioactive Waste. ICRP Publication 77. Ann. ICRP 27 (S). (1997).

⁹ EPA, ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Final Closure of Hazardous Waste Landfills and Surface Impoundments, Technical Guidance Document, US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Washington D.C., USA (1989).

¹⁰ Hakonson, T. E., Capping as an Alternative for Landfill Closures-Perspectives and Approaches. (T.D. Reynolds and R.C. Morris, eds.), pp 1–18 in Procs., Landfill Capping in the Semi-arid West-Problems, Perspectives and Solutions. Environmental Science and Research Foundation, ESRF-019 (1997).

¹¹ Hakonson, T.E., Lane, L.J., Steger, J.G., Depoorter, G.L., Some Interactive Factors Affecting Trench Cover Integrity on Low level Waste Sites, in: Proc. Low Level Waste Disposal: Site Characterization and Monitoring, Arlington, VA, NUREG/CP-0028, CONF-820674, Vol. 2 (1982).

¹² Hakonson, T.E., Lane, L.J., Springer, E.P., Biotic and Abiotic Processes, REITH, C.C., THOMSON, B.M. (Eds) in Deserts as Dumps, The Disposal of Hazardous Materials in Arid Ecosystems, University of New Mexico Press, ISBN 0-8263-1297-7.(1992).

2 Radiologische Prozesse

2.1 Radioaktiver Zerfall

Der Begriff Radioaktivität oder auch radioaktiver Zerfall bezeichnet die Eigenschaft instabiler Atomkerne¹³ sich spontan und ohne äußere Einwirkung, unter Aussendung ionisierender Strahlung¹⁴, in einen anderen Atomkern umzuwandeln oder ihren energetischen Zustand zu ändern. Instabile Atomkerne werden dementsprechend als radioaktiv bezeichnet und sind in ihrer Lebensdauer begrenzt. Nach diesem Umwandlungsprozess ist ein zuvor instabiler Atomkern entweder stabil, oder es finden weitere radioaktive Zerfälle statt. Unter einem Radionuklid versteht man dabei eine Sorte radioaktiver Kerne, welche über die Protonen- und Neutronenzahl im Kern definiert ist; als Radioisotop, eine radioaktive Sorte eines bestimmten Elementes, welche durch die Neutronenzahl charakterisiert ist.

Die wichtigsten drei Strahlungsarten, die bei einem radioaktiven Zerfall auftreten sind: Alpha-Strahlung, Beta(±)-Strahlung und Gamma-Strahlung. Ihre Namensgebung, in der hier gewählten Reihenfolge, erfolgte dabei sequenziell nach dem aufsteigenden Durchdringungsvermögen von Materie der radioaktiven Strahlungsarten. Alpha-Strahlung entspricht der Aussendung eines Helium-Kerns, Beta(±)-Strahlung bezeichnet Positronen- bzw. Elektronenemission und bei Gamma-Strahlung handelt es sich um elektromagnetische Strahlung. Die unterschiedlichen Strahlungsarten sind bei der Bewertung der schädigenden Wirkung auf lebende Zellen im Rahmen der Dosimetrie zu berücksichtigen.

Der radioaktive Zerfall kann mathematisch durch das sogenannte „Radioaktive Zerfallsgesetz“ beschrieben werden. Die momentane Änderungsrate der Anzahl N der instabilen Atomkerne ist dabei proportional zur Anzahl der Kerne selbst:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\lambda \cdot N(t) \quad (2.1)$$

¹³ Instabiler Atomkern: weist eine begrenzte Lebensdauer auf und zerfällt nach einer bestimmten Zeit spontan.

¹⁴ Ionisierende Strahlung: Elektromagnetische – oder Teilchenstrahlung mit der Eigenschaft Elektronen aus der Atomhülle bzw. chemischen Bindungen zu lösen. Tritt sie im Rahmen eines radioaktiven Zerfalls auf wird sie auch als radioaktive Strahlung bezeichnet.

mit dem Proportionalitätsfaktor λ , welcher der radioaktiven Zerfallskonstante mit der Einheit [1/s] entspricht. Die Zerfallskonstante ist spezifisch für das jeweilige Radionuklid und gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Atomkern in der nächsten Sekunde zerfallen wird. Als Lösung der Gleichung (2.1) ergibt sich für die Anzahl der radioaktiven Kerne zum Zeitpunkt t in Abhängigkeit der ursprünglich vorhandenen Anzahl der Kerne $N(0)$:

$$N(t) = N(0) \cdot e^{-\lambda t} = N(0) \cdot e^{-\frac{\ln 2}{t_{1/2}} \cdot t} \quad (2.2)$$

Alternativ kann die Lösung der Gleichung der Gleichung auch in der Form

$$N(t) = \frac{N(0)}{2^n} \quad (2.3)$$

geschrieben werden, wobei n die Anzahl der vergangenen Halbwertszeiten $t_{1/2}$ ist. Die Halbwertszeit¹⁵ $t_{1/2}$ ist dabei jene Zeitspanne, in der sich die Anzahl der Atomkerne eines Radionuklids halbiert (siehe Abbildung 3).

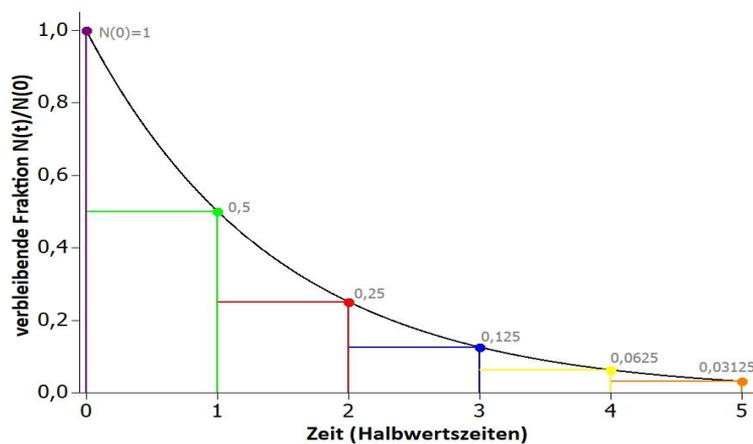


Abbildung 2: Graphische Darstellung der Zerfallsgleichung, wobei der zeitliche Verlauf der vorhandenen Kerne als Anteil der ursprünglich vorhandenen Kerne aufgetragen ist. Die Zeitachse ist in Einheiten der Halbwertszeit dargestellt; nach jeweils einer Halbwertszeit halbiert sich die Anzahl der Kerne.

¹⁵ Alle in diesem Kapitel angegebenen Halbwertszeiten sind NuDat 3.0, National Nuclear Data Center (NNDC), Brookhaven National Laboratory, www.nndc.bnl.gov/nudat3/ entnommen.

Die Aktivität gibt die aktuelle Anzahl der radioaktiven Zerfälle der Atomkerne pro Zeit an und ist damit direkt proportional zur aktuellen Änderungsrate der Anzahl der Atomkerne:

$$A = - \frac{dN}{dt} \quad (2.4)$$

Aus dem Vergleich mit Gleichung **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) folgt, dass die Aktivität direkt proportional zur Anzahl der Atomkerne zu jedem beliebigen Zeitpunkt ist:

$$A(t) = \lambda N(t) \quad (2.5)$$

Und aus der Kombination dieser Gleichung mit der zeitlichen Abnahme der der Atomkerne folgt das Zerfallsgesetz für die zeitliche Entwicklung der Aktivität:

$$A(t) = A(0) \cdot e^{-\lambda t} \quad (2.6)$$

Damit lässt sich also die Aktivität der in ein Endlager einzulagernden Radionuklide, bei bekanntem Inventar zu jedem Zeitpunkt berechnen, sofern die Radionuklide unabhängig voneinander in ein stabiles Endnuklid zerfallen.

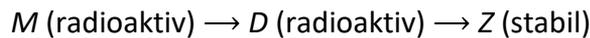
2.2 Zerfallsreihen – Radioaktives Gleichgewicht

Das Produkt eines radioaktiven Zerfalls kann selbst instabil sein und weiter zerfallen, so dass sich die Einzelaktivitäten des Ausgangsnuklides („Mutternuklid“) und der der radioaktiven Produkte („Tochternuklide“) aufsummiert. So können ganze Zerfallsreihen entstehen. In der Natur existieren drei Zerfallsreihen der primordialen¹⁶ Radionuklide: die Thorium-Reihe, die Uran-Radium-Reihe und die Uran-Actinium-Reihe. Alle natürlichen Zerfallsreihen beginnen jeweils bei einem langlebigen primordialen Radionuklid und enden allesamt bei einem stabilen Blei-Isotop. In einem natürlichen Uran-haltigem Gestein wie z.B. Pechblende in dem alle Zerfallsprodukte nebeneinander vorliegen, sind somit alle Zwischenprodukte bis

¹⁶ primordial: Nuklid, welches bereits vor der Entstehung der Erde vorhanden war und aufgrund der langen Halbwertszeit noch nicht vollständig zerfallen ist

Blei für die Gesamtaktivität mitverantwortlich, welche die Aktivität der vorliegenden Menge an reinem Uran um ein Vielfaches übersteigt.

Auch im Fall von Zerfallsreihen lässt sich die Abnahme der Aktivität für jeden Zeitpunkt berechnen, welche im allgemeinen Fall über gekoppelte Differentialgleichungen beschrieben werden, da die Tochternuklide erst durch den Zerfall der Mutter aufgebaut werden. Man spricht dann vom „Einwachsen“ der Tochternuklide¹⁷. Betrachtet man den Zerfall einer radioaktiven Muttersubstanz M in eine radioaktive Tochter D welche wiederum in ein stabiles Endprodukt Z zerfällt, gemäß



ergibt sich damit für die Änderung der jeweils vorhandenen Kerne $M(t)$, $D(t)$ und $Z(t)$ unter der Annahme, dass zum Zeitpunkt $t=0$ ausschließlich $M(0)$ Mutterkerne vorhanden waren, d.h. $D(0) = Z(0) = 0$:

$$\frac{dM(t)}{dt} = -\lambda_M \cdot M(t) \quad (2.7)$$

$$\frac{dD(t)}{dt} = -\lambda_D \cdot D(t) + \lambda_M \cdot M(t) \quad (2.8)$$

$$\frac{dZ(t)}{dt} = \lambda_D \cdot D(t) \quad (2.9)$$

In ihrer allgemeinsten Form wird die Lösung für die Anzahl der Kerne des n -ten Nuklides $N(t)$ in einer Zerfallskette durch die Bateman-Gleichung beschrieben¹⁸:

$$N(t) = \frac{M(0)}{\lambda_n} \sum_{i=1}^n \lambda_i \alpha_i e^{-\lambda_i t} \quad (2.10)$$

mit
$$\alpha_i = \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{\lambda_j}{\lambda_j - \lambda_i}$$

¹⁷ Theorie of successive transformations in: Rutherford, E., Chadwick, J., & Ellis, C. Radiations from Radioactive Substances (Cambridge Library Collection - Physical Sciences). Cambridge: Cambridge University. (1930). pp 10-23.

¹⁸ Bateman, H., "Solution of a System of Differential Equations Occurring in the Theory of Radioactive Transformations," Proc. Cambridge Phil. Soc. 15, 423 (1910).

In dem vorliegenden vereinfachten Beispiel ergibt sich damit für die Anzahl der Tochterkerne $D(t)$:

$$D(t) = N_0 \cdot \frac{\lambda_M}{\lambda_D - \lambda_M} \cdot (e^{-\lambda_M t} - e^{-\lambda_D t}) \quad (2.11)$$

Je nachdem wie sich nun die Halbwertszeit der Tochterkerne gegenüber der der Mutter verhalten, können sich innerhalb der Zerfallsreihen sogenannte radioaktive Gleichgewichte zwischen Mutter- und Tochternukliden einstellen. Es sind hierbei drei Fälle zu unterscheiden:

- Transientes Gleichgewicht für $t_{1/2,M} > t_{1/2,D}$, $\lambda_D > \lambda_M$
- Sekuläres Gleichgewicht für $t_{1/2,M} \gg t_{1/2,D}$, $\lambda_D \gg \lambda_M$
- Fehlendes Gleichgewicht für $t_{1/2,M} \leq t_{1/2,D}$, $\lambda_D \leq \lambda_M$

Radioaktive Gleichgewichte können sich also nach einer bestimmten Zeit einstellen, wenn die Tochter im Mittel schneller zerfällt, als diese durch die Mutter wieder nachgebildet wird. Die drei Fälle sollen im Folgenden im Einzelnen betrachtet werden.

Transientes Gleichgewicht:

Betrachtet man Gleichung (2.11) für Zeitspannen in der Größenordnung der Halbwertszeit der Tochter, dominiert der Aufbau der Tochter, so dass die Aktivität der Tochter zunächst anwächst und die der Mutter sogar leicht übersteigt. Liegt der Betrachtungszeitraum jedoch im Bereich der Halbwertszeit der Mutter, welche die der Tochter deutlich überschreitet, reduziert sich Gleichung (2.11) auf

$$D(t) \approx \frac{\lambda_M}{\lambda_D - \lambda_M} \cdot M(t) \quad (2.12)$$

Das Verhältnis aus Toch-

ter- und Mutterkernen, und als Folge davon auch das Verhältnis der Aktivitäten, nähert sich einem konstanten Wert an, bis beide Nuklide mit der gleichen Halbwertszeit zerfallen, nämlich jener des Mutternuklids. Die Aktivität des Tochternuklids ist jedoch weiterhin größer als jene des Mutternuklids (siehe Abbildung 4).

Dieser stationäre Zustand wird als transientes Gleichgewicht bezeichnet, bei der die Gesamtaktivität im Betrachtungszeitraum merkbar abnimmt.

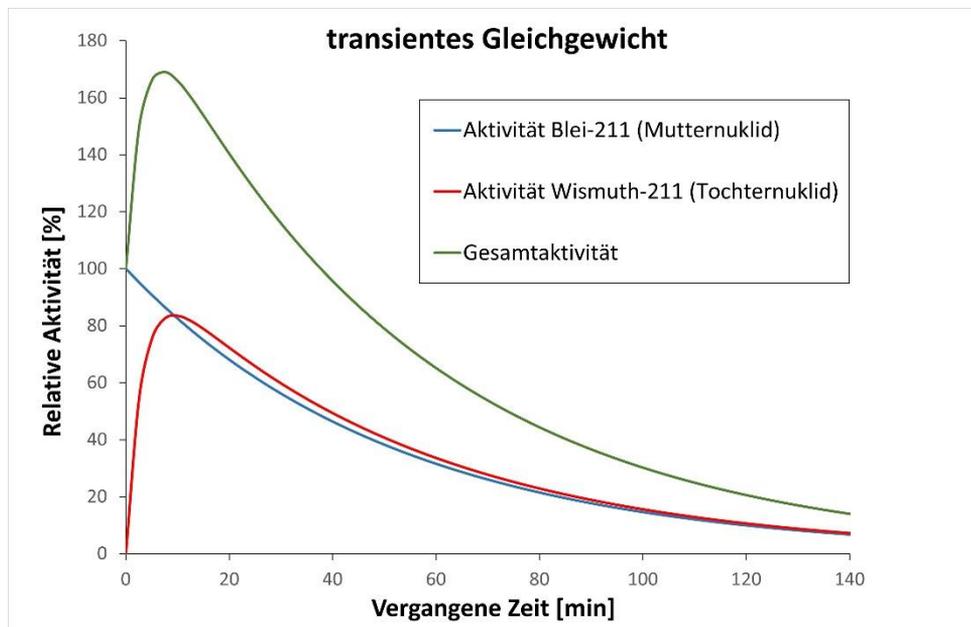


Abbildung 3: Beispiel für transientes Gleichgewicht bei dem das Nuklid Blei-211 mit einer Halbwertszeit von 36,1 min zu Wismuth-211 zerfällt ($t_{1/2} = 2,17$ min).

Säkulares Gleichgewicht:

Der Begriff säkulares Gleichgewicht definiert einen stationären Zustand, in welchem ein kurzlebiges Tochternuklid die gleiche Aktivität wie sein langlebiges Mutternuklid aufweist. Analog zum transienten Gleichgewicht steigt die Aktivität der Tochter für Zeiträume im Bereich der Halbwertszeit der Tochter zunächst an. Für den Fall, dass die Zerfallskonstante der Mutter vernachlässigbar gegenüber die der Tochter ist, lässt sich Gleichung **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** für Zeiträume im Bereich der Halbwertszeit der Mutter weiter annähern, so dass sich letztlich für den Verlauf der Tochter-Aktivität ergibt:

$$A_D(t) \approx \frac{\lambda_D}{\lambda_D - \lambda_M} \cdot A_M(t) \approx \frac{\lambda_D}{\lambda_D} \cdot A_M(t) \approx A_M(t) \quad (2.13)$$

Folglich nähert sich die Tochteraktivität von unten an und überschreitet die Aktivität der Mutter jedoch nicht (siehe Abbildung 5). Nach etwa 10 Halbwertszeiten der Tochter ist das säkulare Gleichgewicht erreicht. Bildlich gesehen, zerfällt jeder aus dem Zerfall eines Mutterkerns gebildete Tochterkern instantan weiter. Durch die äußerst lange Halbwertszeit der Mutter, welche also den Zerfall der gesamten Zerfallskette dominiert, ändert sich die Aktivität der Mutter und damit aller Töchter im Beobachtungszeitraum nur unmerklich.

Diese Form des radioaktiven Gleichgewichts ist vor allem für die natürlichen Zerfallsketten mit ihren primordialen Ausgangsnukliden relevant. Ein Beispiel hierfür ist das primordiale Radionuklid Uran-238 ($t_{1/2} = 4,46$ Mrd a), welches durch Alpha-Zerfall zu Thorium-234 ($t_{1/2} = 24,1$ d) zerfällt. Die Störung des Gleichgewichtszustandes durch chemische Prozesse wird dabei zum Datieren von Korallen und Tropfsteinen verwendet.

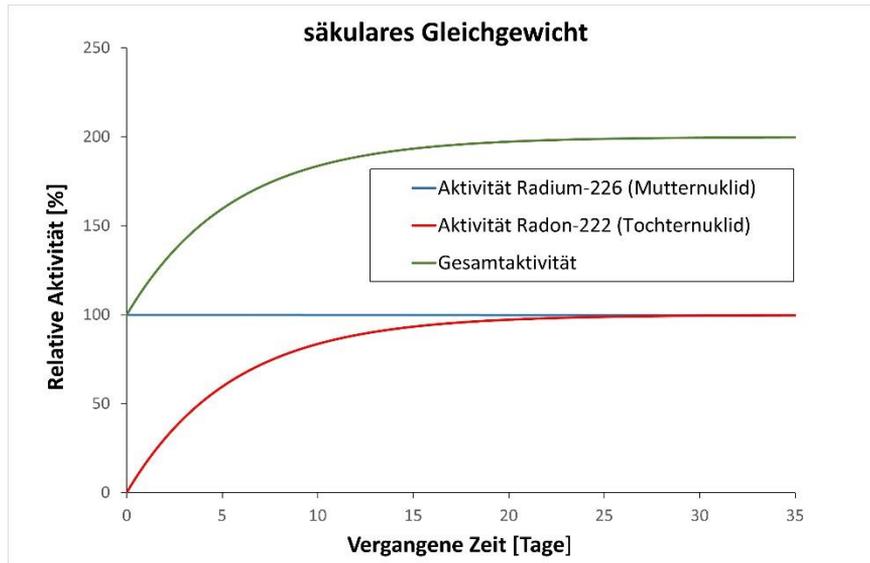


Abbildung 4: Beispiel für säkulares Gleichgewicht bei dem das Nuklid Radium-226 mit einer HWZ von 1600 a zu Radon-222 ($t_{1/2} = 3,825$ d) zerfällt.

Fehlendes Gleichgewicht:

In diesem Fall ist keine der genannten Bedingungen für die Bildung eines radioaktiven Gleichgewichts erfüllt. Die Aktivität des Tochternuklids erreicht die Aktivität des Mutternuklids am Punkt der maximalen Aktivität und übersteigt diese unter Umständen deutlich (siehe Abbildung 6). Es stellt sich nie ein Gleichgewicht zwischen den Nukliden ein. Für die Berechnung der zeitlichen Entwicklung der Gesamtaktivität eines einzulagernden Radionuklid-Inventars müssen in diesem Falle die vollständigen Bateman-Gleichungen zugrunde gelegt werden (siehe nachfolgendes Beispiel).

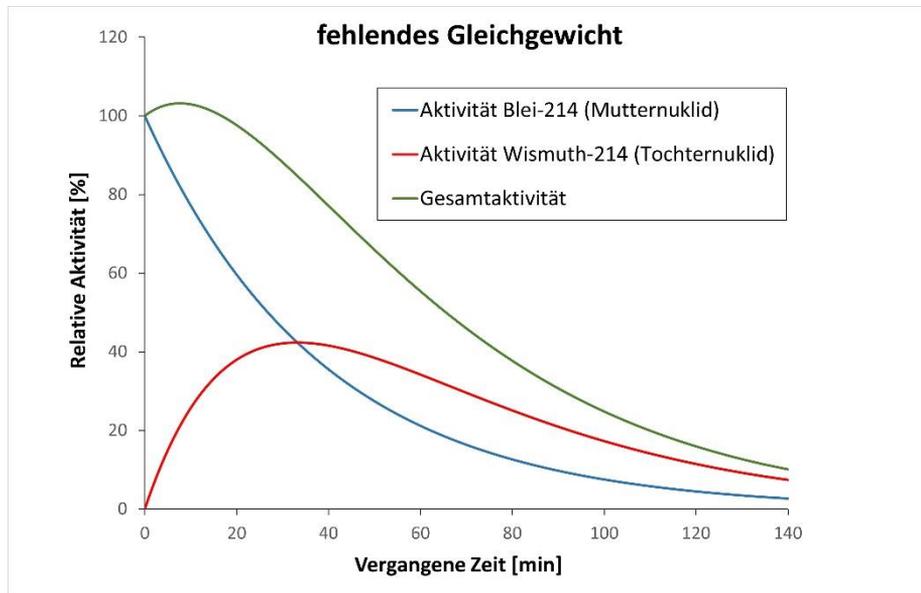
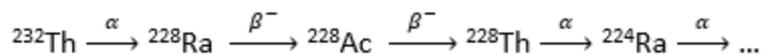


Abbildung 5: Beispiel für „Fehlendes Gleichgewicht“ bei dem das Nuklid Blei-214 mit einer HWZ von 26,8 min zu Wismuth-214 ($t_{1/2} = 19,9$ min)zerfällt. Mutter-und Tochternuklide haben eine ähnlich lange HWZ, so dass sich kein radioaktives Gleichgewicht einstellen kann.

BEISPIEL: Thorium-Abfälle aus abgetrenntem Thoriumnitrat in Österreich

Im Allgemeinen ist davon auszugehen, dass die einzulagernden radioaktiven Abfälle nicht Isotopen-rein vorliegen und/oder das radioaktive Gleichgewicht sich noch nicht eingestellt hat. So ist bspw. mit einer relevanten Menge an Thorium Altlasten aus der Glühstrumpf-Produktion zu rechnen¹⁹ Bei der chemischen Abtrennung von Thorium aus Monazit-Sanden in Form von Thoriumnitrat wurde das radioaktive Gleichgewicht der nachfolgenden Zerfallskette ausgehend vom langlebigen Thorium-232 ($t_{1/2} = 14,0$ Mrd Jahre) gebrochen, da Element-fremde Radionuklide im Wesentlichen entfernt wurden:



Da aber keine Isotopentrennung vorgenommen wurde, lag im Gegensatz zu den angenommen Randbedingungen für die Gleichungen (2.7) bis (2.9) das Tochterisotop Thorium-228 ($t_{1/2} = 1,91$ Jahre) zum Zeitpunkt der Abtrennung mit der gleichen Aktivität wie Thorium-232

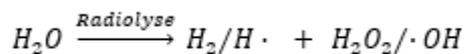
¹⁹ www.altlasten.gv.at

vor. Die Aktivität von Thorium-228 wird also zunächst abnehmen und den zeitlichen Verlauf der Aktivitäten der nachfolgenden Töchter bestimmen. Erst wenn die Nachproduktion aus Thorium-232 die Zerfallsrate überwiegt, stellt sich wieder das Gleichgewicht mit Thorium-232 ein.

2.3 Radiolyse

Radiolyse beschreibt die Eigenschaft ionisierender Strahlung eine Spaltung einer oder mehrerer chemischer Bindungen hervorzurufen. Dies geschieht dadurch, dass ionisierende Strahlung Elektronen aus der Atomhülle und somit auch aus molekularen Bindungen entfernt. Im Rahmen der Endlagerung radioaktiver Abfälle hat die Radiolyse von Wasser (z.B. Poren- oder Grundwasser), welches zum radioaktiven Abfall vorgedrungen ist, besondere Relevanz. Die Radiolyse von Wasser (H₂O) vollzieht sich in mehreren Schritten²⁰:

- Durch das Herauslösen eines Elektrons aus der Atomhülle des Sauerstoffs entstehen neben dem Elektron, ein Wasserstoff-Atom (H.) und ein Hydroxyl-Radikal (.OH).
- Das freigesetzte Elektron mit einem weiteren Wassermolekül zum 'hydratisierten Elektron' reagieren kann, aus dem ein weiteres OH-Radikal entsteht.
- Freie Radikale besitzen ein ungepaartes Elektron und sind daher äußerst reaktiv, so dass sich rasch Wasserstoffperoxid (H₂O₂) sowie Wasserstoff-Moleküle (H₂) bilden.



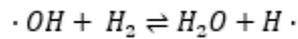
Für ein Endlager bedeutet dies, dass eine Ansammlung von zündfähigen Radiolysegasgemischen möglichst vermieden werden muss, um eine unter Umständen explosionsartige Reaktion des entstandenen Wasserstoffs mit Sauerstoff auszuschließen²¹.

Des Weiteren beeinflussen die Radiolyseprodukte das chemische Milieu im Nahfeld des Endlagers und haben damit Auswirkungen auf die chemische Spezierung der Radionuklide (siehe Kapitel 6.1). Bei H₂O₂ handelt es sich um ein starkes Oxidationsmittel während

²⁰ Choppin, G., Liljenzin, J., Ryberg, J., Ekberg, C., Radiochemistry and Nuclear Chemistry, 4th edition, Oxford, UK: Academic Print (2013), ISBN: 978-0-12-405897-2

²¹ GRS, Konzeptioneller Umgang mit Gasen im Endlager, GRs-205, Gesellschaft für Anlagen und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, ISBN 3-931995-72-0. (2004).

H₂-Moleküle vergleichsweise schwach reduzierend wirken. Folglich führt Radiolyse zu oxidativen Bedingungen im Nahfeld des radioaktiven Abfalls und kann bspw. die Mobilität von Uran erhöhen (vgl. Kapitel 6.3.3) oder die Korrosion der nicht selbstabschirmenden Abfallbehälter beschleunigen^{22,23,24}. Gleichwohl kann H₂ schützende Bedingungen herstellen, indem es sich über die Reaktion



mit den oxidativen Hydroxyl-Radikalen in reduzierende Wasserstoff Atome umwandelt und somit den zunehmend oxidativen Bedingungen entgegen wirkt²⁵. Dieser Effekt kann jedoch über im Wasser vorhandene Ionen, wie z.B. das Brom-Anion Br⁻ wieder reduziert werden.

²² Grauer, R., Behältermaterialien für die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle: Korrosionschemische Aspekte. EIR-BerichtNr.523, Eidg. Institut für Reaktorforschung Würenlingen Schweiz. (1984).

²³ GRS, Modellierung des reaktiven Stofftransports im Nahfeld eines Endlagers, GRS-225, Gesellschaft für Anlagen und Reaktorsicherheit (GRS)mbH, ISBN 978-3-931995-99-7. (2007).

²⁴ Geckeis, H., Röhling, K., Mengel, K., Chemie im Endlager: Endlagerung radioaktiver Abfälle, Chem. Unserer Zeit, 46, S. 282 – 293, DOI: 10.1002/ciuz.201200583, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Wilhelm (2012).

²⁵ Metz, V., Geckeis, H., González-Robles, E., Loida, A., Bube, C. and Kienzler, B., Radionuclide behaviour in the near-field of a geological repository for spent nuclear fuel, Radiochim. Acta., 100: 699–713 (2012)

3 Mechanische Prozesse

Eine Grundanforderung an die langfristige Sicherheit eines Endlagers ist die mechanische Stabilität aller Barrieren, sodaß eine angemessene Abdichtung der verschiedenen Lagerbereiche und -schächte erreicht werden kann. Neben unvorhersehbaren Naturereignissen, wie Erdbeben, Vulkanismus, Vergletscherung sowie bewußten und unbewußten anthropogenen Einwirkungen, die die mechanische Stabilität eines Endlagers negativ beeinflussen können, gibt es mechanische Prozesse, die ein gewisses Maß an Berechenbarkeit hinsichtlich der langfristigen Integrität der Barrierensysteme zu lassen. Diese Prozesse sollen im Folgenden näher betrachtet werden.

3.1 Konvergenz

Mit Konvergenz bezeichnet man die Eigenschaft von Materialien, durch plastische Verformung Hohlräume zu verschließen. Sie beschreibt den Prozess der Volumenreduzierung von Hohlräumen infolge Verformung bzw. Auflockerung aufgrund eines äußeren Drucks. Konvergenzprozesse beeinflussen den Transport in plastisch verformbaren Barrieren. Bezüglich des Konvergenzprozesses sind folgende Parameter zu beachten:

- zeitliche Entwicklung der Konvergenzrate,
- räumliche Entwicklung der Konvergenzrate (z.B. Tiefenabhängigkeit bei geologischer Tiefenlagerung oder Bohrlochlagerung),
- Temperatureinfluss auf die Konvergenz,
- eventuelle spezifische Konvergenzraten für unterschiedliche Bereiche,
- Stützwirkung durch den Fluiddruck,
- Stützwirkung durch den Versatz entsprechend dem Kompaktionsgrad,
- Stützwirkung der Abfälle und der Abdichtungsbauwerke.

3.2 Versatzkompaktion

Bei Endlagersystemen ist der Versatz eine wichtige Komponente des Mehrbarrierensystems. Es erfüllt in den verschiedenen Endlagerbereichen unterschiedliche Funktionen, beispielsweise

- mechanische Stabilisierung der natürlichen Barriere(n)
- Beherrschung von Gasen
- Schadstoffrückhaltung und Abdichtung gegen Laugen
- Ableitung der Wärme aus den Abfällen.

Gewährleisten die ersten Barrieren (Abfallgebinde, Abfallmatrix und Abfall- bzw. Endlagerbehälter) in der Betriebsphase den sicheren Einschluß, so übernimmt der Versatz durch seine zeitabhängige Kompaktion diese Aufgabe vor allem in der Nachbetriebsphase. In den einer Langzeitsicherheitsanalyse zugrunde zu legenden Störfallszenarien wird unter anderen auch ein Laugenzutritt ins Endlager anzunehmen sein; die Kompaktion infolge der Konvergenz erhöht die Festigkeit und verringert Porosität und Durchlässigkeit.

Langfristig soll das Versatzmaterial durch Quellen und Kompaktion ausreichend geringe hydraulische Eigenschaften und damit eine hydraulische Dichtfunktion annehmen. An das Versatzmaterial sind daher im Hinblick auf eine Langzeitsicherheit des Einschlusses der Radionuklide in das Endlager, unabhängig vom Typ des Endlagersystems folgende Anforderungen zu Stellen:

- Hydraulische Anforderungen: Hohe Porosität und Permeabilität, großes Speichervolumen.
- Mechanische Anforderungen: Mechanische Stabilisierung der Grubenräume.
- Thermische Anforderungen: Keine.
- Chemische Anforderungen: Stabil während der Funktionsdauer.

Eine mathematische Behandlung der Kompaktionsrate $\dot{\epsilon}_V$ eines Versatzes mit beliebigem Material mit Porosität ϕ ist mit²⁶

$$\dot{\epsilon}_V = A_V \cdot e^{-\frac{Q_V}{RT_V}} \cdot \left(\frac{\bar{\sigma}}{\sigma_{ref}} \right)^{n_V} \left[\ln \frac{\phi_0(1-\phi)}{\phi(1-\phi_0)} \right]^{-m} \quad (3.1)$$

möglich. In dieser Gleichung entspricht die „Kompaktion“

$$\epsilon_V := -\frac{V - V_0}{V_0} \quad (3.2)$$

²⁶ Navarro, M., Die vereinfachte Berechnung der Konvergenzrate salzgrusverfüllter Hohlräume im Steinsalz. Report Nummer GRS-307, Gesellschaft für anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS)mbH.(2013).

der üblichen volumetrischen Dehnung mit entgegengesetztem Vorzeichen. Der Kompaktionsbereich wird mit $V-V_0$ definiert. Der Index „0“ bezeichnet in den Gleichungen den jeweiligen Zustand zu Beginn des Kompaktionsprozesses, der Index „V“ steht für „Versatz“. Ferner sind A , Q , n und m positive (nicht notwendigerweise ganzzahlige) Materialparameter, T_V ist die (homogene) Versatztemperatur und R die universelle Gaskonstante. $\bar{\sigma}$ ist die mittlere Spannung des Versatzes – hier für Kompression positiv definiert – und $\sigma_{ref} > 0$ eine Referenzspannung. Es wird dabei von einer Homogenität der Versatztemperatur und der Spannungen sowie von einer Spannungsisotropie ausgegangen.

Je nach Gesamtkonzept des Endlagersystems kommen im Bereich der tatsächlichen Einlagerung Materialien wie quellfähiges Tonmaterial, Bentonit, Zeolithe, Sande und ähnliche kompaktierfähige Materialien in Frage. Eine Abstimmung des Behältermaterials der radioaktiven Abfälle und des Verfüllmaterials ist jedoch wesentlich für die langfristige Funktionsfähigkeit der beiden Barrieren, auch im Hinblick auf mikrobielle Ansiedelung auf Verfüllmaterialien mit großer Oberfläche und deren Wirkung (siehe Abschnitt 4.1)

Der Infrastrukturbereich sollte jedoch mit nicht kompaktierbarem Versatz verfüllt werden. Als Verfüllmaterial in diesem Bereich kann Basalt, Serpentin, Quarz oder Diabas zum Einsatz kommen. Diese Materialien sind in den meisten zu erwartenden hydrochemischen Milieus langzeitstabil. Zudem sind sie in ausreichender Menge jederzeit verfügbar.

3.3 Spannungsänderungen aller Komponenten

Unabhängig vom Typ des Endlagers kann es im Lagerbereich und den natürlichen Barrieren (Geologie, Renaturierung) zu Spannungsänderungen und Spannungsumlagerungen kommen.

Lagerbedingte Einflüsse auf die Spannungsänderungen haben jene Prozesse, die das Volumen der Materialien im Lagerbereich verändern können. Dies sind vor allem das Quellen und die nicht thermisch induzierte Volumenänderung von Materialien. Letztere wird hauptsächlich durch die Volumenzunahme der Korrosionsprodukte gegenüber den Metallen durch Metallkorrosion verursacht.

Durch einen möglichen Fluiddruck wirkt eine hydraulische Last auf die Barrieren. Der Fluiddruck im Lagerbereich hängt einerseits von den vorhandenen Lösungs- und Gasmengen und

andererseits von den hydraulischen Eigenschaften der vorhandenen technischen Komponenten und Barrieren sowie den verschiedenen Zonen der natürlichen Barrieren ab.

Externe Ursachen für Spannungsänderungen und Spannungsumlagerungen sind beispielsweise Klimaveränderungen, Erdbeben oder Extremwetterereignisse.

Mathematisch wird die Gesamtverformung durch den Spannungs- und den Dehnungstensor beschrieben. Die Gesamtverformung lässt sich unterteilen in eine zeitabhängige und eine zeitunabhängige Verformung²⁷. Darunter werden wiederum die elastische, plastische und viskose (viskoelastische und -plastische) Verformung subsummiert.

Zeitunabhängige Verformungen des Materials treten instantan bzw. laufen in zeitlich sehr kleinen Größenordnungen bis zu Sekunden ab und werden so von den zeitabhängigen Verformungen abgegrenzt, die in einer Größenordnung von Stunden ablaufen können. Es wird bei allen Verformungsarten zwischen einer elastischen Verformung, bei deren Entlastung wieder der Ausgangsverformungszustand eingenommen wird, und einer plastischen Verformung, bei deren Entlastung eine bleibende Verformung bleibt, unterschieden. Folgende Mechanismen spielen bei den Verformungsarten eine Rolle:

- Bei der plastischen Verformung, das auch als Fließen bezeichnet wird, handelt es sich entweder um einen Bruchvorgang oder einen Verfestigungsvorgang.
- Die elastische Verformung wird durch einen linearen Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung beschrieben.

Zeitabhängige, viskose Verformungsvorgänge werden als Kriechprozesse bezeichnet. Dabei tritt Verformung auf, deren Ursachen Transportprozesse auf atomarer Ebene sind z.B. Festkörperdiffusion von Leerstellen. Man unterscheidet beim Kriechen viskoelastische und viskoplastische Vorgänge. Viskoelastische Vorgänge sind solche Verformungsprozesse, bei denen sich eine elastische Verformung bei Spannungsbeanspruchung zeitlich entwickelt. Bei Spannungsverminderung kehrt sich die Verformung um und das Material erreicht wieder den Ausgangsverformungszustand. Viskoplastische Vorgänge zeichnen sich durch zeitabhängige Verformungsprozesse aus, die mit einer bleibenden Verformung verbunden sind.

²⁷ Betten, J. Kontinuumsmechanik; Springer: Berlin, (2001).

4 Mikrobielle Prozesse

Mikroorganismen in einem Endlagersystem können Bestandteil des Grundwassers sein oder beim Bau des Endlagers eingebracht werden. Ein Eintrag kann ebenso über die Belüftung/Bewetterung, über eingebrachte Materialien und Geräte und über den Menschen geschehen. Ferner können Mikroorganismen durch organische Abfälle in das Endlager gelangen. Mikroorganismen beeinflussen das Endlagersystem dabei auf mehrere Weisen. Sie beschleunigen die Degradation der technischen Barriere und der Abfälle, tragen zur Gasbildung durch Zersetzung organischer Abfälle bei und können die chemische Zusammensetzung des Grundwassers erheblich verändern (insbesondere den CO₂-Gehalt). Mikroorganismen können als Kolloide Radionuklide binden und transportieren (siehe Abschnitt 6.4). Damit hat die mikrobiologische Aktivität sowohl Einfluss auf den Zeitpunkt der Radionuklidfreisetzung als auch auf die Löslichkeit, die Sorption und den Transport von Radionukliden²⁸.

4.1 Gasbildung

Neben der radiolytischen Zersetzung von Wasser kann es in einem Endlager durch aerobe und (langfristige) anaerobe Korrosion von Metallen oder mikrobielle Zersetzung organischer Materialien zur Gasbildung kommen.

Nach der Schließung des Endlagers wird der verbliebene Sauerstoff verbraucht und CO₂ gebildet bis schließlich anaerobe Bedingungen eintreten. Die mikrobielle Gasbildung unter anaeroben Bedingungen umfasst die Reduktion von Nitrat zu Stickstoff (beispielsweise bei einer Nitrat-haltigen Bitumenmatrix der Abfälle) und die Reduktion von Sulfat zu H₂S. Durch die Zersetzung organischer Stoffe werden Methan und CO₂ gebildet.

²⁸ G.E.O.S. Freiberg Ingenieurgesellschaft mbH; methodische Weiterentwicklung des Leitfadens zur radiologischen Untersuchung und Bewertung bergbaulicher Altlasten – Mikrobiologisch induzierte Freisetzung von natürlichen Radionukliden aus Halden mit dem Sickerwasser; Bundesamt für Strahlenschutz; Salzgitter. (2008)

CO₂ beschleunigt die Degradation von Zement (Umwandlung von Portlandit zu Calcit) und H₂S die Korrosion von Metallen (Ausfällung von Sulfiden)²⁹. Nährstoffangebot und Energieverfügbarkeit können begrenzt sein und die Vermehrung von Mikroorganismen behindern. Die Hauptnährstoffe sind Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor. Als Energielieferanten kommen u.A. Wasserstoff aus der Korrosion von Metallen und Methan aus der Aufspaltung organischer Abfälle in Frage. Hieraus ergibt sich, dass sowohl Nährstoffangebot als auch Energieverfügbarkeit bei niedrig- und mittelaktiven Abfällen sehr viel höher ausfallen als bei hochaktiven Abfällen³⁰.

Mikrobielle Aktivität hat nicht nur bedeutenden Einfluss auf die Degradation organischer Abfälle, sondern auch auf die Korrosion von Behältern, die Degradation des Verfüllmaterials und auf die Hydrochemie. Anhand der verfügbaren Nährstoffe und Energiequellen können maximale Populationsgrößen errechnet werden². In der Regel siedeln sich Mikroorganismen in Ton, Bentonit, Zeolit und ähnlichen auf grund der großen Oberfläche stationär an und sollten daher nicht zum kolloidgebundenen Transport von Radionukliden beitragen. Diesbezügliche Erfahrungen gibt es allerdings nur aus der Filterung von Wasser an diesen Materialien.

Im Gegensatz zum Einfluss anorganischer Immobilisierungsprozesse auf das Ausbreitungsverhalten von Radionukliden in der Umwelt, ist der Einfluss von Mikroorganismen auf den Transport von Radionukliden und deren Immobilisierung/Mobilisierung bislang nur wenig erforscht. Bisherige Arbeiten zu mikrobiellen Effekten in Bentoniten haben sich hauptsächlich mit dem Nachweis des Vorhandenseins von aktiven Mikroorganismen in hoch kompaktierten Bentoniten und der Produktion des korrosionsfördernden Sulfids, jedoch nicht mit Bentonit Umwandlung auseinandergesetzt^{31,32,33,34}.

²⁹ ONDRAF / NIRAS: SAFIR 2, Safety assessment and feasibility interim report 2. – NIRON 2001-6 E. (2001).

³⁰ Miller, W., Russel, A., Chapman, N., McKinley, I., Smellie, J.: Geological disposal of radioactive wastes & natural analogues. – Waste management series, volume 2, 316 S., Pergamon, (2000).

³¹ Chi Fru, E.; Athar, R. (2008): In situ bacterial colonization of compacted bentonite under deep geological high-level radioactive waste repository conditions. *Applied Microbiology and Biotechnology* 79, 499–510.

³² Masurat, P., Eriksson, S., Pedersen, K.: Evidence of indigenous sulphatereducing bacteria in commercial Wyoming bentonite MX-80. *Applied Clay Science* 47, 5.(2010).

³³ Masurat, P.; Eriksson, S.; Pedersen, K., Microbial sulphide production in compacted Wyoming bentonite MX-80 under in situ conditions relevant to a repository for high-level radioactive waste. *Applied Clay Science* 47, 58–64. (2010)

³⁴ Lydmark, S.; Pedersen, K., Äspö Hard Rock Laboratory. Canister Retrieval Test. Microorganisms in buffer from the Canister Retrieval Test – numbers and metabolic diversity. SKB Report P-11-06, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm. (2011).

Umfangreiche Laboruntersuchungen mit Tonmineralen und in Nährmedien gezüchteten Kulturen von anaeroben Mikroorganismen – die mit den Bentonit-eigenen Mikroorganismen durchaus identisch sein können – zeigen, dass bis zu 30 % des Fe(III) in der Struktur von Schichtsilikaten innerhalb von wenigen Wochen mikrobiell – und nur 1 - 2 % abiotisch in den sterilen Kontrollen – reduziert werden können^{35,36,37}. Diese Reduktion beeinflusst die Struktur der Schichtsilikate und kann in einer Auflösung der Struktur und Mineralneubildung resultieren. Sowohl Fe(III)-reduzierende als auch Sulfat-reduzierende Bakterien und Methan produzierende Archaeen, die in Verfüllmaterialien wie Bentoniten, Zeoliten und Tongesteinen indigen sind, können diese Reaktion in Gang bringen und halten³⁸.

Die Wirkung der mikrobiellen Aktivität geht indirekt in die Sicherheitsanalyse in Form der Arten und Raten der generierten Gase, der erwarteten geochemischen Entwicklung (Redoxverhältnisse, CO₂-Konzentrationen) und der Isolationsdauer der Abfallbehälter ein. Wegen der schlechten Prognostizierbarkeit mikrobieller Aktivität ist dies mit entsprechenden Unsicherheiten verbunden.

Bei Endlagerkonzepten, die wesentlich auf dem Prinzip des dichten Einschlusses basieren, besteht die Hauptanforderung in der Vermeidung zu hoher Gasdrücke, die eine Gefährdung der Barrierenintegrität bedeuten. Neben einem Druckaufbau kann die Gasbildung folgende Prozesse beeinflussen bzw. initiieren:

- die Freisetzung radioaktiver Gase,
- die Behinderung eines Lösungszutrittes in das Endlager,
- die Auspressung radioaktiv kontaminierter Lösungen,
- die Entstehung explosionsfähiger Gasgemische.

³⁵ Liu, D.; Dong, H.; Bishop, M. E.; Wang, H.; Agrawal, A.; Tritschler, S.; Eberl, D. D.; Xie, S., Reduction of structural Fe(III) in nontronite by methanogen *Methanosarcina barkeri*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 1057–1071. (2011).

³⁶ Liu, D.; Dong, H.; Bishop, M. E.; Zhang, J.; Wang, H.; Xie, S.; Wang, S.; Huang, L.; Eberl, D. D., Microbial reduction of structural iron in interstratified illite-smectite minerals by a sulfate-reducing bacterium. *Geobiology* 10, 150–162. (2012)

³⁷ Zhang, J.; Dong, H.; Liu, D.; Fischer, T. B.; Wang, H.; Huang, L., Microbial reduction of Fe(III) in illite-smectite minerals by methanogen *Methanosarcina mazei*. *Chemical Geology* 292-293, 35–44. (2012)

³⁸ Meleshyn, A.: Microbial processes relevant for long-term performance of radioactive waste repositories in clays. FKZ 02E10548, Report GRS-291.(2011).

5 Hydraulische Prozesse

Infiltration und Fluiddruck-getriebene Perkolation sind die beiden wesentlichen physikalischen Transportmechanismen in natürlichen Barrieren. Ein Lösungszutritt könnte die Hohlräume mit Lösung füllen und eine Kompaktion des Versatzes und damit eine langzeitsichere Herstellung der Integrität dieser Barriere verhindern. Von zentraler Bedeutung für das fluiddynamische Geschehen im Endlagerbergwerk ist die Entwicklung der Poren- bzw. Fluiddrücke. Die Porendrücke treiben Fluidbewegungen an und koppeln gleichzeitig das fluiddynamische Geschehen mit den mechanischen Prozessen der Konvergenz und Versatzkompaktion.

5.1 Infiltration

Der Prozess der Fluidinfiltration kann das Tragverhalten und auch die langfristige Integrität einer natürlichen Barriere im Umfeld von verschlossenen Hohlräumen nachteilig beeinflussen und damit beeinträchtigen³⁹. Dies gilt insbesondere für untertägige Hohlräume. Unabhängig vom Typ eines Endlagers werden beim Verschließen des Endlagers die verbliebenen Hohlräume weitgehend mit Versatz (siehe Abschnitt 3.2) verfüllt. Durch die Porosität der Versatzmaterialien ergeben sich Hohlräume für die Speicherung und Migration fluider Phasen. Bedingt durch die elastische Aufweitung von Korngrenzen mit Erhöhung der Permeabilität (Vergrößerung des Porenvolumens ohne Zerstörung der Kristallstruktur, d. h. ohne Schädigung). Dabei kann Fluid in das Material der natürlichen Barrieren eindringen und dort gespeichert werden⁴⁰.

Der Porenraum des eingebrachten Versatzes weist, falls er nicht gezielt befeuchtet wird, nur eine geringe Flüssigkeitssättigung auf. In den einzelnen Lagereinheiten und auch zwischen den Lagereinheiten sind langfristig unverfüllte Hohlräume zu erwarten, die entweder

³⁹ Komori, Y.U.K., Fujiwara, A., A Study on Water Infiltration Barriers with Compacted Layered Soils, Proceeding of the 1993 International Conference on Nuclear Waste Management and Environmental Remediation, Vol 3, Prague, Czech Republic, 483–490 (1993).

⁴⁰ Popp, T., Wiedemann, M., Böhnelt, H., Minkley, W., Manthei, G.: Untersuchungen zur Barriereintegrität im Hinblick auf das Ein-Endlagerkonzept. Abschlussbericht des Vorhabens: SR 2470, Institut für Gebirgsmechanik (IFG): Leipzig, (2007)

aus einer Setzung des Versatzes oder aus einer aus technischen Gründen unvollständigen Verfüllung resultieren können. Zum Zeitpunkt des Verschlusses des Endlagers herrschen somit nur ein geringer Sättigungsgrad mit Lösung und ein Fluiddruck, der dem umgebenden Atmosphärendruck entspricht.

Im Folgenden wird durch eine einfache analytische Berechnungsmöglichkeit für die Zeitdauer einer vollständigen Aufsättigung des Versatzmaterials im Endlager dargestellt. Dabei wird unabhängig vom Lagertyp der unbehinderte Lösungsfluss durch die natürlichen Barrieren in das Endlager betrachtet. Der Zufluss durch eventuelle Schächte, sowie eine mögliche Behinderung des Lösungszutritts als Folge eines Druckaufbaus durch Gase im Endlager werden dabei vernachlässigt. Es wird ein möglichst einfacher geometrischer Grenzfall betrachtet, für den analytische Lösungen eines Lösungsflusses nach dem Darcy-Gesetz vorliegen.

Das Darcy-Gesetz besagt, dass die Darcy-Geschwindigkeit q in einem porösen Medium anhand der hydraulischen Leitfähigkeit K und dem Druckgefälle ∇h – zB. die Änderung des Drucks pro Einheit Länge in der Richtung des Flusses in einer isotropischen (grund)wasserführenden Schicht – wie folgt berechnet wird:

$$q = -K \cdot \nabla h \quad (5.1)$$

Dieser Wert q , in Einheiten Volumen/Zeit/Fläche, wird auch als bestimmter Abfluss, volumetrischer Durchfluss oder Filtrationsgeschwindigkeit bezeichnet. Bear⁴¹ definiert ihn als das Volumen des Wassers, das pro Einheit Zeit durch eine Einheit Querschnittsfläche fließt, normal zur Richtung des Flusses. Die durchschnittliche Flüssigkeitsgeschwindigkeit innerhalb der Poren, bezeichnet als Sickergeschwindigkeit V , ist die Darcy-Geschwindigkeit geteilt durch die effektive Porosität des Mediums n :

$$V = \frac{q}{n} \quad (5.2)$$

Tabellierte Werte für Porosität und hydraulische Leitfähigkeit finden sich in Freeze und Cherry⁴² und in Marsily⁴³. Gelhar et al.⁴⁴ präsentieren eine Zusammenfassung der Porosität

⁴¹ Bear, J. *Hydraulics of Groundwater*. McGraw-Hill. (1979).

⁴² Freeze, R. A. und J. A. Cherry. *Groundwater*. Prentice-Hall. (1979).

⁴³ Marsily, G. de. *Quantitative Hydrogeology*. Academic Press. (1986).

⁴⁴ Gelhar, L. W., C. Welty und K. R. Rehfeldt. "A Critical Review of Data on Field-Scale Dispersion in Aquifers". *Water Resources Research*, 28 no. 7: 1955-1974. (1992).

und Transmissivität verschiedener spezifischer Formationen in der Literatur. Eine ausführliche Erörterung der Porosität in sedimentären Materialien wird bei Blatt et al.⁴⁵ aufgeführt.

In einem Endlager sind im Allgemeinen in horizontaler Richtung einer Lagereinheit nicht weit entfernt weitere Lagereinheiten anzutreffen. Sofern die zur Aufsättigung des Versatzes benötigte Wassermenge einem signifikanten Anteil der in den natürlichen Barrieren vorhandenen Lösungsmenge entspricht, werden sich die Zuströme benachbarter Lagereinheiten mit der Zeit überschneiden und die ursprünglich vorhandene Potentialdifferenz in horizontaler Richtung sinkt. Ohne hier auf die hydrostatischen Details einzugehen, kann daher in 1. Näherung angenommen werden, dass der Lösungszufluss zu späteren Zeiten in erster Linie aus vertikaler Richtung des Endlagers erfolgen wird. Diese Situation entspricht dann weitestgehend einer planaren Geometrie wie sie in Abbildung 7 dargestellt ist, bei der es einen nahezu gleichförmigen Zustrom in das Endlager durch horizontale Grenzflächen und eventuelle schräge Barrierenbereiche gibt.

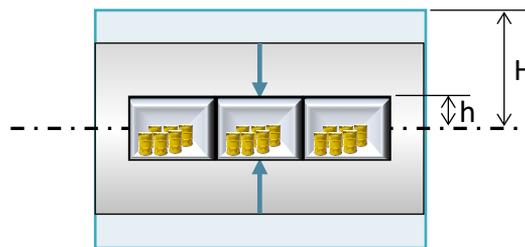


Abbildung 6: Einfache planare Geometrie nach Baer zur Darstellung des Wasserzutritts in ein Endlager nach dem Darcy-Gesetz

Für diesen Grenzfall des Sättigungsprozesses des Versatzmaterials infolge eines Lösungszutritts ist eine analytische Lösung für konstante Druckdifferenzen und einem Darcy-Fluss bekannt⁴⁶:

$$q = 2 \frac{K \cdot A}{\mu} \frac{p_1 - p_0}{H - h} \quad (5.3)$$

Zusätzlich zu den oben schon beschriebenen Größen sind H der Abstand der wasserführenden Schichten zu den Lagereinheiten, h die halbe Höhe der Lagereinheit, p_0 der Druck im

⁴⁵ Blatt, H., G. Middleton und R. Murray. Origin of Sedimentary Rocks, 2nd Ed. Prentice-Hall. (1980).

⁴⁶ Bear, J. Dynamics of fluids in porous media. Elsevier, Philadelphia. (1972).

Endlager, p_1 der hydrostatische Druck im Abstand $H/2$ und μ die Viskosität der eindringenden Lösung.

5.2 Druckgetriebene Perlokation

Fluiddruck-getriebene Perkolation ist der physikalische Transportmechanismus, der qualitativ mit einem einfachen richtungsunabhängigen Minimalspannungskriterium bewertet werden kann. Der Begriff der Perkolation wird hier entsprechend der Perkolationstheorie verwendet, die untersucht, unter welchen Bedingungen makroskopisch zusammenhängende komplexe Strukturen (in Gittern) entstehen, die eine Verbindung (Konnektivität) zwischen räumlich entfernten Punkten oder Gebieten generieren

Der Begriff Permeabilität ist – wie in 5.1 dargestellt – an das Darcy-Modell für eine Strömung in einem porösen Medium, also den Fluidtransport entlang bestehender Fließwege gebunden. Er wird näherungsweise für aufgelockerte Materialien in und um Hohlräume oder bei Laborversuchen zur Charakterisierung der Dichttheitseigenschaften „geschädigter“, kleinvolumiger Bohrkernproben verwendet. Daneben werden die Begriffe Permeation oder Infiltration benutzt, die die Auffüllung vorhandener Poren und Wegsamkeiten analog zu einem Darcy-Strömungsvorgang bezeichnen.

Die druckgetriebene Perkolation beschreibt im Gegensatz dazu den relevanten Mechanismus der Fluidausbreitung in ungeschädigtem Material, wo Wegsamkeiten erst durch das Fluid selbst geschaffen werden müssen. Die druckgetriebene Generierung von Fließwegen im polykristallinen Material ist an die diskontinuumsmechanische Mikrostruktur der Salzgesteine gebunden. Polykristalline Materialien stellen auf mikromechanischer Ebene ein Diskontinuum aus miteinander verwachsenen Kristallen dar. Die druckgetriebene Öffnung und Vernetzung von Wegsamkeiten, also die Generierung von Konnektivität durch Öffnung von Kanälen entlang der Korngrenzen Kristalle erfolgt bei Überwindung einer Perkolationsschwelle p_c , die durch die Normalspannung (minimale Hauptspannung) und kohäsive/adhäsive Kornbindungen (Zugfestigkeit) der Kristalle bestimmt wird⁴⁷:

$$p_c = f \cdot (\sigma_{min} + \sigma_{zug}) \quad (5.4)$$

⁴⁷ Minkley, W., Knauth, M., Wüste, U., Integrity of salinar barriers under consideration of discontinuum-mechanical aspects. Mechanical Behavior of Salt VII, Paris, France, 16-19 April 2012, 469 – 478, Taylor & Francis Group, London, ISBN 978-0-415-62122-9. (2012).

Dabei bedeuten σ_{\min} die minimale Hauptspannung, σ_{Zug} die minimale Hauptspannung und f ist Faktor kleiner oder gleich 1.

Physikalisch bedeutet dies, dass Perkolation, also die Schaffung vernetzter Fließwege, durch Kompensation der Normalbelastung und Kontaktkohäsion/-adhäsion an den Korngrenzen in polykristallinen Mineralien generiert werden kann. Die Normalbelastung der Korngrenzen entspricht der minimalen Hauptspannung, weshalb das Kriterium auch als Minimalspannungskriterium bezeichnet wird. Ein Dichtheitsverlust tritt ein, wenn die Perkolationsschwelle p_c durch den angreifenden Fluiddruck überschritten wird. Bei Überwindung der Perkolationsschwelle setzt eine gerichtete Perkolation im Spannungsfeld in Richtung der größten Hauptspannung durch druckgetriebene Öffnung von Kristallkorngrenzen ein, die einen Normalen-Vektor in Richtung der minimalen Hauptspannung aufweise⁴⁸. Die fluiddruck-getriebene Perkolation ist also richtungsabhängig und sucht sich den Weg des geringsten Widerstandes entlang der Kristallkorngrenzen im polykristallinen Material der natürlichen Barrieren unter der Wirkung des vorliegenden Spannungsfeldes. Die gerichtete Perkolation erfolgt somit entlang diskreter Korngrenzen, deren Flächennormalen mit einer gewissen Streuung in Richtung der kleinsten Hauptspannung σ_{\min} orientiert sind.

⁴⁸ Minkley, W., Knauth, M., Brückner, D.; Discontinuum-mechanical behaviour of salt rocks and the practical relevance for the integrity of salinar barriers. ARMA, 47th US Rock Mechanics Symposium, San Francisco, CA, USA, 23-26 June 2013. Paper ARMA 13-388. (2013)

6 Chemische Prozesse

Die Untersuchung chemischer Prozesse unter endlagerrelevanten Bedingungen befasst sich mit all jenen Prozessen, die auftreten, wenn Wasser in Kontakt mit den radioaktiven Abfallformen tritt. Dies stellt vor allem deshalb einen essenziellen Faktor in der Sicherheitsanalyse dar, da ein Wassereintritt nach einigen hundert Jahren, sowie eine allmähliche Korrosion der Abfallbehälter unweigerlich eintritt. Die Verteilung und Mobilität chemischer Elemente ist nicht nur von ihren Konzentrationen abhängig, sondern vor allem auch von den chemischen Formen, in denen sie in natürlichen Systemen vorkommen⁴⁹.

6.1 Speziierung

Unter Speziierung oder Speziation versteht man das Auftreten eines Elements in verschiedener chemischer oder physikalischer Form, welche etwa durch das Auftreten in Lösung, fester oder gasförmiger Phase, die Isotopenzusammensetzung, den Oxidationszustand, die Komplexstruktur oder die molekulare Struktur definiert ist⁵⁰. Eine chemische Spezies bezeichnet also ein Element in verschiedenen abgegrenzten chemischen Bindungsformen, welche vor allem dann auftritt, wenn sich ein chemisches Gleichgewicht einstellt. Als Folge der chemischen Speziation ergibt sich die physikalische Form des Transports, z.B. gelöst, in Suspension, in kolloidaler Form oder adsorbiert an Feststoff-Teilchen, welche maßgeblich das Transportverhalten bestimmt.

Die Spezies eines Radionuklides muss nicht notwendigerweise ident mit der Form der entsprechenden stabilen Isotope sein. Durch den radioaktiven Zerfall erfährt das Radionuklid einen Rückstoß und ist unter Umständen hoch angeregt. Gebunden in einem Kristallgitter führt der Zerfall zum Aufbrechen chemischer Bindungen, so dass dies zu einer erhöhten

⁴⁹ URE, A.M, and DAVIDSON, C.M., *Chemical Speciation in the Environment* 2nd edition, Wiley-Blackwell, (2001)

⁵⁰ Eintrag: chemical species. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.*

Löslichkeit führt. Dies ist in der Natur bspw. in einer Verschiebung des $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ Verhältnisses in Grundwasser weg vom radioaktiven Gleichgewicht (siehe Abschnitt 2.2) zu beobachten^{51, 52, 53, 54, 55}.

6.2 Redoxbedingungen

Die Redoxbedingungen eines wässrigen Systems bestimmen in welchem Oxidationszustand ein chemisches Element vorliegt und sind daher von entscheidender Bedeutung dafür welche chemischen Bindungen die vorliegenden Radionuklide eingehen können. Die Redoxbedingungen sind daher essentiell für die Vorhersage der Speziation und in weiterer Folge der Mobilität der Radionuklide.

Die Oxidationszahl bzw. der Oxidationszustand (siehe Begriffsbestimmungen) ist ein Maß dafür wie viele Elektronen ein Atom des Elements beim Eingang einer chemischen (kovalenten / ionischen) Bindung abgegeben oder aufgenommen hat. Da in einer Bindung eine möglichst stabile Konfiguration der Elektronenhülle, nämlich der Edelgaszustand, vorliegen soll, ist die Oxidationszahl abhängig von den besetzten Energiezuständen der Atomhülle und stimmen in den einfachsten Fällen damit mit den Hauptgruppenzahlen im Periodensystem überein. So liegt das Element Strontium (Sr) in der 2. Hauptgruppe und hat gegenüber den nächsten Edelgaszustand 2 Elektronen zu viel, welche Sr in einer Bindung zur Verfügung stellt. Es liegt daher zumeist relativ zum ungebundenen, neutralen Atom im Oxidationszustand (+II) vor. Wasserstoff liegt in der 1. Hauptgruppe und tritt in Bindungen immer im Oxidationszustand (+I) auf.

⁵¹ Da Silva, M.L. and D.M. Bonotto. Uranium isotopes in groundwater occurring at Amazonas State, Brazil. *Appl Radiat Isot* 97: 24-33 (2015).

⁵² Ortega, X., I. Vallés and I. Serrano. Natural radioactivity in drinking water in Catalonia (Spain). *Environ Int* 22(Suppl 1): 347-354 (1996).

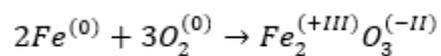
⁵³ Osmond, J.K., J.B. Cowart and M. Ivanovich. Uranium isotopic disequilibrium in ground water as an indicator of anomalies. *Int J Appl Radiat Isot* 34(1): 283-308 (1983).

⁵⁴ Gülce, F., Uran in Salzlacken und Gewässern des Burgenländischen Seewinkels. Masterarbeit, Universität Wien (2018).

⁵⁵ UNSCEAR. Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation: UNSCEAR 2016 Report to the General Assembly, Scientific Annex D. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR), United Nations, New York (2016).

Für Radionuklide der Nebengruppenelemente wie z.B. Technetium (Tc) sowie Elemente aus der Gruppe der Lanthaniden bzw. Aktiniden ist dies aufgrund der komplexen Besetzungsmöglichkeiten der Energieniveaus zumeist nicht der Fall. Insbesondere die Aktiniden, welche einen Großteil des langlebigen radioaktiven Abfalls ausmachen, sind hier von besonderer Relevanz. Die Elemente dieser Gruppe unterhalb von Americium (Am) können prinzipiell in natürlichen wässrigen Systemen in allen Oxidationszuständen von (+III) bis zu (+VI) auftreten⁵⁶. Der stabilste Oxidationszustand ist dabei aber nicht notwendigerweise der geringstmögliche²⁰. Der Oxidationszustand dieser Elemente und damit das chemische Verhalten ist daher besonders abhängig von den umgebenden Redoxbedingungen. Americium und Curium treten dagegen in natürlichen Gewässern fast ausschließlich im Oxidationszustand (+III) auf.

Die Redoxbedingungen eines wässrigen Systems sind vor allem durch den pH-Wert und dem Redoxpotential (Eh-Wert) gegeben. Der pH-Wert ist dabei ein Maß für die H⁺-Konzentration und damit der Säurestärke der wässrigen Phase. Das Redoxpotential beschreibt anschaulich die Bereitschaft zur Elektronenauf- oder abgabe, wobei zwischen oxidierenden und reduzierenden Bedingungen unterschieden wird. Liegen in einem System oxidierende Bedingungen vor, erhöht sich unter Abgabe von Elektronen die Oxidationszahl der Substanz, während sich im Falle von reduzierenden Bedingungen die Oxidationszahl unter der Aufnahme von Elektronen reduziert. Bindet also bspw. atomares Eisen (Fe) Sauerstoff (O₂), wird Eisen oxidiert und liegt in der Verbindung z.B. im Oxidationszustand (+III) vor, wobei Sauerstoff zum Oxidationszustand (-II) reduziert wird⁵⁷:



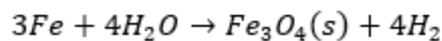
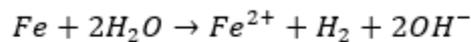
Je niedriger also das Redoxpotential, desto stärker die Reduktionsstärke des Systems, so dass es vermehrt zur Elektronenaufnahme kommt. Dementsprechend liegen die Aktiniden bei reduzierenden Bedingungen und niedrigem pH-Wert (im sauren Bereich) bevorzugt in ihrer reduzierten, d.h. im Oxidationszustand (+III) oder (+IV) und bei oxidierenden Bedingungen und hohem pH-Wert (im alkalischen Bereich) in ihrer oxidierten Form vor, d.h. im Oxidationszustand (+V) bis (+VII). Aktiniden in reduzierter Form adsorbieren leichter an Oberflächen als die oxidierte Form und sind daher leichter zu immobilisieren (vgl. Kapitel

⁵⁶ Lehto, J. und Hou, X. Chemistry and Analysis of Radionuclides: Laboratory Techniques and Methodology, Wiley-VCH Verlag &Co, Weinheim, (2011).

⁵⁷ Die Zwischenstufen der tatsächlich ablaufenden Reaktion bei der Bildung von Eisenoxid (Rost) sind zur vereinfachten Darstellung nicht aufgeführt.

6.3 und 7.3). Da die Speziation eines Elementes stark vom Oxidationszustand abhängt, wird die Stabilität einer Speziation in Abhängigkeit der vorherrschenden Redoxbedingungen und des pH-Wert unter Berücksichtigung relevanter Komplexbildner (siehe Kapitel 6.3) in Eh-pH-Diagrammen (Pourbaix-Diagramm) dargestellt.⁵⁸

Von besonderer Bedeutung für die Endlagerung radioaktiver Abfälle ist die Redoxchemie von Eisen (Fe). Als Nebengruppenelement tritt Eisen in zwei Oxidationszuständen, nämlich (+II) oder (+III), auf. Nach einer gewissen Zeit geht das im Stahl der Lagerbehälter befindliche Eisen bei Kontakt mit Wasser (Korrosion) in Lösung bzw. es bildet sich Eisenoxid (Rost). Während Eisen unter aeroben Bedingungen in der wässrigen Phase zu Eisenhydroxid (Fe(OH)₃) reagiert, bildet sich unter anaeroben Bedingungen, also unter Sauerstoffabschluss, bevorzugt die reduzierte Spezies Fe(+II)²⁵:



Bei Fe₃O₄ handelt es sich um ein Mischoxid aus Fe(+II,+III), welches aufgrund seiner magnetischen Eigenschaften als Magnetit bezeichnet wird. Die Markierung „(s)“ weist darauf hin, dass Magnetit als schwerlöslicher Feststoff ausfällt, was zur Immobilisierung von Radionukliden führen kann (vgl. Kapitel 7.4 und Kapitel 7.5). Zudem handelt es sich bei Fe(+II) um ein starkes Reduktionsmittel welches insbesondere die äußerst mobilen Spezies Tc(VII+) und Np(V+) effektiv zu Tc(+IV) und Np(+IV) reduzieren kann^{59,60}. Diese zeigen wie bereits erwähnt eine geringere Löslichkeit und eine erhöhte Adsorption an Feststoffen (siehe Kapitel 6.3 und 7.3). Zudem ist die Produktion von Wasserstoff in den aufgeführten Reaktionen für die Auslegung des Lagers von Bedeutung.

Die beispielsweise in einem geologischen Tiefenlager zumeist reduzierenden und anaeroben vorherrschenden Bedingungen sind daher für die Rückhaltung von Radionukliden förderlich. Da es bei Zutritt von Wasser sowie aufgrund der vorliegenden Luftfeuchtigkeit un-

⁵⁸ Takeno N, Atlas of Eh-pH diagrams, Geological Survey of Japan Open File Report 419. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Center for Deep Geological Environments, 2005.

⁵⁹ Llorens, I. A., Deniard, P., Gautron, E., Olicard, A., Fattahi, M., Jobic, S., Grambow, B., Structural investigation of coprecipitation of technetium-99 with iron phases. Radiochim. Acta 96, 569 (2008).

⁶⁰ Maxwell, S.L., Jones, V.D. Rapid determination of actinides in urine by inductively coupled plasma mass spectrometry and alpha spectrometry. A hybrid approach, Talanta 96(9-11): 569-574 (2009).

weigerlich zur Korrosion der Behälter kommt, ist die Interaktion der Radionuklide mit Eisen(+II,+III)hydroxid jedenfalls zu berücksichtigen. Aufgrund der starken Abhängigkeit der chemischen Eigenschaften vom Oxidationszustand, hat zudem eine nachträgliche Veränderung der Redoxbedingungen großen Einfluss auf das Verhalten und die Migration der Radionuklide.⁶¹

6.3 Komplexbildung (Hydratation, Hydrolyse)

Ein sogenanntes Komplex-Molekül (oder einfach Komplex) beschreibt eine Struktur die aus einem Zentral-Atom oder -Ion (meist ein Metallion) besteht an welches ein oder mehrere Moleküle oder Ionen, die Liganden, koordinativ gebunden sind. Das Besondere der koordinativen Bindung ist, dass nur einer der Bindungspartner (meist die Liganden), der Bindung zumindest ein freies Elektronenpaar zur Verfügung stellen. Durch eine Komplexbildung kann das Zentralatom in einer bestimmten Oxidationszahl stabilisiert werden, welche relevant für die chemischen Eigenschaften des Elements ist.

Der Vorgang der Komplexbildung ist im Nahfeld eines Endlagers von Bedeutung, da die Form des Komplexes erheblichen Einfluss auf Sorption und Löslichkeit und somit in weiterer Folge auf die Mobilität der Radionuklide hat. Je höher die Löslichkeit eines Radionuklids ist, desto höher ist auch die Mobilität des Radionuklids, da es dann mit dem Transportmittel Wasser mitbewegt wird²⁴. Die Komplexbildung selbst wird wiederum durch die Chemie des Wassers beeinflusst, d.h. dem pH-Wert und den vorliegenden Redoxbedingungen im Wasser⁶². Die Wechselwirkung mit dem Verfüllmaterial, der technischen Barriere oder ggf. dem Wirtsgestein muss dann über einen mehrstufigen Prozess unter Berücksichtigung verschiedener Interaktionsmechanismen beschrieben werden. Welche Komplexe sich in einem Endlagersystem letztendlich bilden hängt neben den genannten Eigenschaften der wässrigen Phase auch von den Mengen an Komplexbildnern im System ab.

Bei dem Großteil der Nuklide im radioaktiven Abfall handelt es sich um Metalle, welche in wässriger Lösung positiv geladene Ionen (Kationen) bilden. Diese werden bevorzugt durch anionische Liganden komplexiert, wie die im Grundwasser vorhandenen inorganischen Liganden Hydroxid (OH^-), Carbonat (CO_3^{2-}), Phosphat (PO_4^{3-}), Chlorid (Cl^-), Nitrat (NO_3^-) oder

⁶¹ Toulhant, P.: Confinement and migration of radionuclides in a nuclear waste deep repository, C. R. Physique 3 (2002) 975–986

⁶² Neretnieks, I., Endlagerung radioaktiver Abfälle Chem.-Ing.-Tech. 63 (1991) Nr. 6, S. 564-572

Silikate (z.B. SiO_3^{2-})⁶³. Die Komplexierung durch Hydroxide wird in den folgenden Kapiteln „Hydratation“ und „Hydrolyse“ aufgrund ihrer Bedeutung für Kationen in wässriger Lösung gesondert betrachtet.

Bei den organischen Komplexbildnern sind vor allem Humin- und Fulvinsäuren²⁴ zu nennen. Diese entstehen durch den Abbau von pflanzlichen Mineralien und bestehen aus einer Vielzahl an verschiedenen chemischen Verbindungen. Es ist daher kaum möglich eine allgemeine Aussage über deren die Komplexstärke zu machen. Im neutralen pH Bereich, ist davon auszugehen, dass Humin- und Fulvinsäuren insbesondere mehrfach positiv geladene Ionen wie z.B. die Aktiniden sehr gut binden können. Die stärksten inorganischen Komplexe bilden die Aktiniden mit Carbonaten, welche in ihrer Komplexstärke vergleichbar mit den hydrolysierten Spezies sind⁶².

Die mit Kationen gebildeten Komplexe treten häufig neutral oder anionisch auf. Die negative Ladung bewirkt jedoch, dass sich diese Komplexe schlechter bspw. an Wirtsgesteine adsorbieren, als etwa kationische Aquakomplexe, da Mineralien insbesondere im Tongestein eine permanente negative Oberflächenladung tragen²⁴ (mehr dazu in Kap. 7.3).

6.3.1 Hydratation

Hydratation kann als eine Form der Komplexbildung verstanden werden und bezeichnet verallgemeinert die Anlagerung von Wassermolekülen

- an gelösten Ionen,
- als Kristallwasser zur Hydratbildung in Festkörpern (Zement, Beton, Mineralien) oder
- via Wasserstoffbrückenbindungen an polare Neutalmoleküle.

Die Anlagerung an gelöste Ionen erfolgt durch elektrostatische Anziehung zwischen dem geladenen Ion und der gegensätzlichen Teilladung des Wasser-Dipols (siehe Abbildung 7).

⁶³ Silva, R. J. and Nitsche, H., Actinide Environmental Chemistry, Radiochimica Acta 70/71: 377-396 (1995)

Dadurch entsteht eine Hydrathülle um das gelöste Ion, wobei „Hydrathülle“ die angelagerten Wasser-Molekülen bezeichnet.⁶⁴ Prinzipiell, weist jedes Metall die Fähigkeit auf in wässrigen Lösungen positiv geladene Ionen zu bilden, Nichtmetalle bilden negativ geladene Ionen. Das Wassermolekül wird seine Teil-Ladung somit entsprechend relativ zum Ion ausrichten/orientieren.

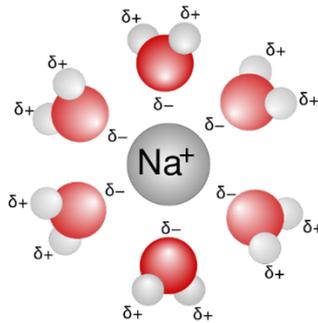


Abbildung 7: Na⁺-Ion mit Hydrathülle welches den Aquakomplex Na(OH₂)₆⁺ bildet.
(Quelle: commons.wikimedia.org/wiki/File:Na%2BH2O.svg)

Als Maß dafür, wie sehr Ionen dazu neigen eine Hülle aus Wassermolekülen an zu legen, dient die sogenannte Hydratationsenergie. Sie entspricht jener Energie, die frei wird, wenn sich Wassermoleküle an die Ionen anlagern. Übersteigt die Hydratationsenergie die Energie, mit der ein Ion in einem Feststoff (z.B. ein Salz wie NaCl) gebunden ist, so ist dieser gut löslich.

Im Allgemeinen gilt, dass die Anziehungskraft und somit Stabilität der Bindung zwischen Ionen und Wassermolekülen vor allem dann stark sind, wenn das Ion eine hohe Ladung besitzt und in seiner räumlichen Ausdehnung klein ist. Dies ist vor allem für die positiv geladenen Metall-Ionen, den Kationen, gegeben. Diese bilden folglich stabilere Bindungen mit Wassermolekülen und liegen daher in wässrigen Lösungen i.A. hydratisiert als sogenannter Aquakomplex $M(OH_2)_x^{z+}$ vor.

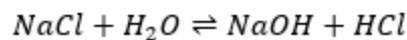
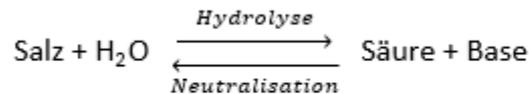
Hydratation und in weiterer Folge die Hydrolyse (siehe Abschnitt 6.3.2) kann je nach den äußeren Bedingungen wie z.B. dem pH-Wert, die Sorptions- und Migrationseigenschaften der Metallionen stark beeinflussen. Im Allgemeinen reduziert Hydratation die Ladungs-

⁶⁴ Mortimer, C., Müller, U., Chemie: Das Basiswissen der Chemie, 13. Auflage, Georg Thieme Verlag KG, 2019, (ISBN 978-3-13-242274-2)

dichte nach außen, d.h. die effektive Ladung, was bei Kationen zu einer geringen Wechselwirkung mit Mineraloberflächen und damit zu einer höheren Mobilität in natürlichen Systemen führen kann⁶⁵.

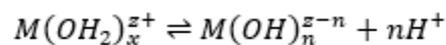
6.3.2 Hydrolyse

Unter Hydrolyse versteht man die Aufspaltung einer chemischen Verbindung durch die Reaktion mit Wasser (H₂O). Dabei wird eine Hydroxygruppe (-OH) an den einen Bindungspartner des Edukts und das verbleibende Wasserstoffatom (H) an den anderen Bindungspartner abgegeben. Die nachfolgende Formel zeigt das Prinzip der Hydrolyse am Beispiel von Natriumchlorid (Kochsalz):



Bei der Hydrolyse-Reaktion handelt es sich um eine Form der Säure-Base-Reaktion bei der je nach Säuredefinition Elektronen bzw. H⁺-Ionen ausgetauscht werden. Wasser fungiert daher je nach Elektronegativität⁶⁶ des Reaktionspartners, entweder als Säure oder Base. Die Hydrolyse kann dementsprechend als Umkehrung der Neutralisation aufgefasst werden und erklärt daher die alkalische bzw. saure Reaktion von wässrigen Lösungen von Salzen.

Die Tendenz zur Hydrolyse nimmt mit steigender Ladungsdichte zu und ist daher im Kontext der Endlagerung besonders stark für kleine Metallionen, die hohe Ladung tragen, d.h. für Elemente, die eine hohe Oxidationszahl annehmen. Je höher die Ladungsdichte, desto eher tritt ausgehend vom Aquakomplex (vgl. 6.3.1) die Hydrolyse ein:



Für Alkalimetalle, wie Cs⁺, findet dementsprechend keine Hydrolyse statt, wohingegen die Hydrolyse für Elemente aus der Gruppe der Aktiniden, welche Oxidationszustände von (+III)

⁶⁵ Neumann, Diss, TU Dresden (1993)

⁶⁶ Die Elektronegativität beschreibt wie stark ein Atom/Ion Elektronen an sich ziehen kann

und höher einnehmen, quasi instantan einsetzt. Hydrolyse wird durch einen hohen pH-Wert begünstigt, da die Wasser-Moleküle dann leichter dissoziieren, indem ein Wasserstoff-Ion abgegeben wird. In diesem Falle können höherwertige, bis zu neutrale Hydroxidverbindungen wie etwa $\text{Pu}(\text{OH})_4$ gebildet werden. Sofern genügend große Mengen des Metallions vorhanden sind, fällt das neutrale, schwerlösliche Hydroxid aus und führt damit zu einer Immobilisierung des Radionuklides. Weist ein Metall einen höheren Oxidationszustand als (+V) auf, ist die Anziehung auf das Sauerstoffatom des Wassers zu groß, dass es in der Folge eine chemische (kovalente) Bindung mit dem Zentralatom eingeht. In diesem Fall bilden sich sogenannte Oxoanionen oder -kationen mit reduzierter Ladung wie im Falle von Technetium das TcO_4^- (Technetiumpertechnetat), welches i.A. im Oxidationszustand (+VII) in wässriger Lösung vorliegt oder bei höherwertige Aktiniden das Uranyl (UO_2^{2+}), Neptunyl (NpO_2^+) oder Plutonyl (PuO_2^+)-Ion⁵⁶. Aufgrund der geringeren positiven Ladung kommt es zu einer geringeren elektrostatischen Wechselwirkung mit der festen Phase (Feststoff, z.B. das Verfüllmaterial), so dass diese Spezies eine deutlich höhere Mobilität in wässriger Lösung aufweisen. An den hydrolysierten Spezies können sich jedoch weitere Komplexbildner anlagern, die ihrerseits die Mobilität in die eine oder andere Richtung verschieben (siehe Beispiel in Abschnitt 6.3.3). Für das endlagerrelevante Nichtmetall Iod ergibt sich als hydrolysierte Spezies IO_3^- , welche aufgrund der weiterhin negativen Ladung als äußerst mobil einzustufen ist.

6.3.3 Beispiel „Wässrige Chemie von Uran“

Das chemische Verhalten von Uran ist stark abhängig vom Oxidationszustand. Uran kommt in natürlichen Gewässern entweder in der Oxidationsstufe vier U(+IV) oder sechs U(+VI) vor. U(+IV) ist schlecht löslich wohingegen U(+VI) als Uranyl(+VI)-Ion in wässriger Lösung vorliegt. Die reduzierte effektive Ladung des Uranylions von 2+ führt zu einer erhöhten Mobilität, so dass es leichter über den Grundwasserfluss transportiert werden kann.

U(+VI) kann sich aber aufgrund der effektiven Ladung auch als Uranyl-Ion weiterhin gut an Teilchen oder Oberflächen anlagern und dadurch zurückgehalten werden. In wässrigen Lösungen verhält sich das Uranyl(VI)-Ion jedoch als Säure und geht starke Verbindungen mit sauerstoffhaltigen Basen/Liganden wie Carbonat (CO_3^{2-}) ein, welches im Grundwasser vorhanden ist. Dadurch bildet sich vor allem der anionischen Uranyl-Carbonat-Komplex $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, welcher wiederum sehr gut löslich und wegen der nun negativen Ladung eine sehr hohe Mobilität besitzt.

Auflösungsreaktionen der Barrieren, vor allem im basischen pH-Bereich, führen aufgrund des ubiquitären Vorkommens von Silizium in einem Endlager für radioaktive Abfälle zur Freisetzung größerer Anteile an teilweise gut löslichen Silikaten⁶⁷⁽⁶⁸⁾. Diese gelösten Silikate stellen dabei mögliche Liganden für die Komplexbildung mit Radionukliden dar. Durch die Erhöhung der Silikatkonzentration können verschiedene Uran(+VI)-Silikat-Komplexe^{69,70,71,72} im Nahfeld entstehen, deren Migration mit dem Grundwasser erfolgen kann.

Im Nahfeld des radioaktiven Abfalls gibt es noch weitere mögliche Komplexbilder, wie Nitrat oder Phosphat, welche durch Komplexbildung mit den Radionukliden rückhaltend wirken können. Bindet sich beispielsweise Phosphat an das Uranyl(IV)-Ion, so ist der entstandene Uranyl-Phosphat-Komplex schwer löslich und in weiterer Folge wenig mobil.

In welcher Form Uran vorliegt, wird dadurch beeinflusst ob reduzierende oder oxidierende Bedingungen vorliegen⁷³. Üblicherweise gelten die sauerstoff-freien Bedingungen eines geologischen Tiefenlagers⁷⁴ als reduzierend, d.h. die Wertigkeit/der Oxidationszustand reduziert sich und Uran ist vermehrt im Oxidationszustand (+IV) zu erwarten. In der vierwertigen Stufe kann Uran Lösungen durch Adsorption (Tone, Bentonite, Kohlen) oder Fällungsprozesse (z.B. durch Phosphate) wieder entzogen werden. Dieses so der Lösung entzogene

⁶⁷Silizium ist nach Sauerstoff das meistverbreitete Element in der Erdkruste, wobei etwa 25 % der zugänglichen Bereiche aus Silizium bestehen. Silizium ist ein wesentlicher Bestandteil in weiteren Mineralen wie Feldspäten, Glimmern sowie Tonmineralen. Gleichzeitig besitzt Silizium eine sehr starke Sauerstoffaffinität, sodass dieses nie in elementarer Form zu finden ist. Meist liegt Silizium in Salzen vor, welche sich vom Anhydrid SiO_2 in verschiedene Kieselsäuren der Form $(m \text{ SiO}_2 + n \text{ H}_2\text{O})$ ableiten lassen. Diese Kieselsäuren werden im Allgemeinen als Silikate bezeichnet. Die verschiedenen Formen der Silikate in der Umwelt sind dabei über den komplexen Silikatkreislauf verbunden⁶⁸.

⁶⁸ Siever R. (1957) The silica budget in the sedimentary cycle. *Am. Mineral.* 42, 821-841

⁶⁹ Hrneck E. and Irlweck K. Formation of uranium (VI) complexes with monomeric and polymeric species of silicic acid. *Radiochim. Acta* 87, 29-36. (1999)

⁷⁰ Moll H., Geipel G., Brendler V., Bernhard G. and Nitsche H. Interaction of uranium (VI) with silicic acid in aqueous solutions studied by time-resolved laserinduced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *J. Alloys Compd.* 271, 765-768. (1998)

⁷¹ Satoh I. and Choppin G. Interaction of uranyl(VI) with silicic acid. *Radiochim. Acta* 56, 85-88. (1992)

⁷² Jensen M.P. and Choppin G.R. Complexation of uranyl(VI) by aqueous orthosilicic acid. *Radiochim. Acta* 82, 83-88. (1998)

⁷³ Choppin, G.R., Actinide speciation in the environment, *Radiochim. Acta* 91, 645–649 (2003)

⁷⁴ Romanchuk, A., Vlasova, I., Kalmykov, S. Speciation of Uranium and Plutonium From Nuclear Legacy Sites to the Environment: A Mini Review. *Frontiers in Chemistry*. DOI: 8. 10.3389/fchem.2020.00630. (2020).

Uran besitzt jedoch die Fähigkeit, durch Änderung seiner Wertigkeit schnell wieder in Lösung zu gehen⁷⁵. Die Komplexbildung durch Carbonate führt hingegen zu einer Stabilisierung im Oxidationszustand (+VI) und damit zu einer geringeren Abhängigkeit von den Redoxbedingungen.

6.4 Kolloidbildung

Ein kolloidales System bezeichnet ein heterogenes Gemisch, welches Teilchen in der Größe von 1 Nanometer bis zu 1 Mikrometer, sogenannte Kolloide, ($= 10^{-9}$ m, Größenordnung Wasserstoffatom: 10^{-10} m) enthält, welche permanent in einem Dispersionsmedium fein verteilt sind, sich in diesem aber nicht lösen bzw. sich chemisch nicht miteinander verbinden.

Die Untersuchungen von Radiokolloiden begannen mit einer Arbeit von Paneth im Jahr 1913⁷⁶. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass Wismut und Polonium kolloidale Eigenschaften in Lösungen mit Konzentrationen von etwa 10^{-10} Mol aufweisen. Hahn⁷⁷ stellte fest, dass bei solch niedrigen Konzentrationen radioaktiver Elemente, Kolloide durch die Adsorption des Radionuklids an Verunreinigungen in der Lösung entstehen. Diese Kolloide werden Pseudokolloide genannt. Bei den Verunreinigungen in der Lösung handelt es sich um Staubpartikel aus der Luft oder kolloidale Partikel von den Gefäßwänden.

Paneth⁷⁶, Starik⁷⁸ und Haissinsky⁷⁹ schlugen vor, dass echte (intrinsische) Kolloide auch bei sehr geringer Konzentration des Radioelements gebildet werden können. Echte Kolloide entstehen durch Kondensation der Moleküle oder Ionen als Ergebnis von hydrolytischen Prozessen oder Ausfällungen. Sie sind also meist Hydroxide (vgl. $\text{Pu}(\text{OH})_4$ in Kapitel 6.3.2) oder Polymere von Ionen, die durch Hydrolyse des Radioelements entstehen. Es ist davon

⁷⁵ Friedmann, L., Herb, S., Höbel, W., Höller, C., Kaschube, M., Lessig, U., Leutner, G., Lindenthal, W., Reifenhäuser, C. & Schreff, A. (2007): Untersuchungen zum Vorkommen von Uran im Grund- und Trinkwasser in Bayern. – 43 S., Bayerisches Landesamt für Umwelt

⁷⁶ Paneth F.; Ueber kolloide Lösungen radioaktiver Substanzen, Kolloid-Zeitschrift 13, 1-4, p297. (1913)

⁷⁷ Hahn, O., Applied Radiochemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York 1936. Humphrey Milford, London 1936. Oxford University Press, Oxford (1936)

⁷⁸ Starik I.E.; Principles of Radiochemistry, A translation of Osnovy Radiokhimii, Izd. AN SSSR, Moscow-Leningrad (1959)

⁷⁹ Haissinsky M.N.; Nuclear Chemistry and its applications (1964).

auszugehen, dass die chemischen Eigenschaften echter Kolloide vergleichbar mit den Eigenschaften makroskopischer Mengen der gleichen Verbindung sind⁸⁰.

Die Bildung und die Eigenschaften von kolloidalen Hydroxiden werden direkt

- vom pH-Wert (siehe Hydrolyse)
- der elektrischen Leitfähigkeit
- der Temperatur und
- der Radionuklidkonzentration

bestimmt.

⁸⁰ Ramsay, D. A.; The Role of Colloids in the Release of Radionuclides from Nuclear Waste, *Radiochim. Acta* 44/45, 165-170 (1988).

7 Radionuklidmobilisierung - Transportprozesse

Die im Grundwasser gelösten anorganischen und organischen Stoffe bestimmen die physikalischen und chemischen Prozesse wie Löslichkeit, Komplexbildung und Reaktionen an Festphasen, Kolloidbildung und Reaktionen an Festphasen, z.B. Sorption sowie Einbau in Kristallmatrizes. Kommt es, infolge eines Wasserzutritts, zur (teilweisen) Degradation der Abfallmatrix, bestimmen die genannten Prozesse die Migration der Radionuklide mit dem Grundwasser. Auch die im Grundwasser gelösten Gase, wie CO₂ und O₂ sowie der pH-Wert und das Redoxpotential stellen wichtige Parameter zur Charakterisierung des Transports der Schadstoffe dar^{81, 82, 83}.

7.1 Migration

Migration von Radionukliden bezeichnet verallgemeinert jede/jegliche Form der Fortbewegung bzw. Ausbreitung von Radionukliden in jedem beliebigen Medium, also in einem Gas, einer Flüssigkeit, z.B. Grund-, Poren- oder Kristallwasser, oder aber in einem Festkörper wie es etwa eine Bentonit-Barriere oder dem sogenannten Wirtsgestein (Ton, Salzstein, ...). Für die geologische Lagerung von radioaktiven Abfällen, ist vor allem die Ausbreitung der Radionuklide über den Grundwasserpfad für die Migration in die Biosphäre entscheidend.

⁸¹ Kirishima A., Kimura T., Tochiyama O. and Yoshida Z., Speciation study on uranium(VI) hydrolysis at high temperatures and pressures. *J. Alloys Compd.* 374, 277-282. (2004).

⁸² Rao L., Jiang J., Zanonato P., Di Bernardo P., Bismondo A. and Garnov A.Y., Complexation of uranium(VI) with malonate at variable temperatures. *Radiochim. Acta* 90, 581-588. (2002).

⁸³ Zanonato P., Di Bernardo P., Bismondo A., Liu G., Chen X. and Rao L., Hydrolysis of uranium(VI) at variable temperatures (10 - 85 C). *J. Am. Chem. Soc.* 126, 5515-5522. (2004).

Die Chemie des Grundwassers sowie die chemischen Bedingungen im Nahfeldes der radioaktiven Substanzen haben wesentlichen Einfluss auf die Radionuklidmigration. Die wichtigsten Parameter sind dabei der pH-Wert, das Redoxpotential, das Vorhandensein von Komplexbildnern, sowie der Kolloidgehalt⁸⁴ (siehe Kapitel 6.4).

Maximale Migration ist zu erwarten sofern die Radionuklide vollständig in Lösung gehen. Die beiden wichtigsten physikalischen Transport-Prozesse hierfür sind:

- Advektion
- Diffusion

Unter realen Umweltbedingungen treten jedoch eine Vielzahl von Wechselwirkungsmechanismen auf, die auch einen retardierenden bzw. rückhaltenden Effekt auf die Freisetzung und Ausbreitung der Radionuklide haben können. Dazu gehören:

- Komplexbildung
- (Mit)fällung
- Sorption / Desorption
- Kolloidaler Transport
- Mikrobielle Aktivität

Auf den Prozess der Komplexbildung wurde bereits in Kapitel 6.3 näher eingegangen; der Bedeutung der Mikrobiellen Aktivität ist Kapitel 4 gewidmet. Im Folgenden sollen daher die beiden Transport-Prozesse gelöster Stoffe, Kolloidaler Transport sowie Sorption / Desorption und Mitfällung näher diskutiert werden.

Wie in Kapitel 6 erläutert, ist es für die Endlagerung radioaktiver Abfälle im Allgemeinen vorteilhaft chemisch reduzierende Bedingungen zu erreichen, da die meisten chemischen Elemente bzw. Radionuklide in Formen vorliegen, welche den Transport verzögern oder retardieren. Werden diese Bedingungen jedoch gestört, z.B. durch Radiolyse oder dem Eindringen von Sauerstoff durch geologische Ereignisse, können sich die Bedingungen hin zu oxidativ ändern. Dies hat zur Folge, dass die Radionuklide in oxidierter Form leichter mit dem Grundwasser transportiert werden können⁶¹.

⁸⁴ Jedináfiková-Křižová, K., Migration of radionuclides in the environment, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 229(1-2):13-18 (1998)

Zur Beschreibung der Rückhaltung wird der Parameter K_d , der sogenannte Verteilungskoeffizient bzw. K_d -Wert, eingeführt. Er ist nötig, um die Sorptionskapazität für ein bestimmtes Radionuklid an den vorliegenden Materialien abschätzen zu können, welche in komplexen Systemen wie natürlichen geologischen Formationen schwer zu prognostizieren ist. Er ist ein wichtiges Maß zur Abschätzung der Migration von Schadstoffen/Radionukliden in wässrigen Lösungen, welche mit Grenz- oder Oberflächen in Kontakt sind. Um mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten akkurate/realistische Werte für die Rückhaltung von Radionukliden zu erhalten, ist es notwendig standortspezifische Rechnungen bzw. Messungen durchzuführen⁸⁵.

Im Allgemeinen gilt: je höher der Verteilungskoeffizient, desto langsamer die Migration. Der Verteilungskoeffizient K_d ist wie nachfolgend definiert:

$$K_d = \frac{\text{Radionuklide feste Phase [mg/g]}}{\text{Radionuklide flüssige Phase [mg/mL]}} = \left(\frac{I - F}{F}\right) \times \left(\frac{V}{M}\right) \quad (7.1)$$

mit

- I : anfängliche Konzentration des Radionuklides in Lösung [mg/L],
- F : die finale Konzentration des Radionuklides in Lösung [mg/L] und
- V : Volumen der Flüssigkeit [L] und
- M : Masse des Festkörpers in [kg] bezeichnet⁸⁶.

Ein K_d -Wert von 0 bedeutet keine Adsorption, bei einem K_d -Wert von 1 ist die gelöste Stoffmenge in 1 mL gleich der sorbierten Stoffmenge an der Oberfläche von 1 g. K_d -Werte sind für Radionuklide und einer Vielzahl an Mineralien in internationalen Datenbanken katalogisiert^{87,88}.

⁸⁵ EPA, A review on distribution coefficient (KD) of some selected radionuclides in soil/sediment over the last three decades UND understanding variation in partition coefficient KD values, EPA, Volume II, <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-05/documents/402-r-99-004b.pdf>

⁸⁶ Environment Agency, Development of the partition coefficient (Kd) test method for use in environmental risk assessments, Science Report SC020039/4, https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/290425/scho0705bjiz-e-e.pdf

⁸⁷ Datenbank: <https://earthref.org/KDD-old/>

⁸⁸ Datenbank: [https://www.ufz.de/index.php?de=31698&contentonly=1&m=0&lserd_data\[mvc\]=Public/start](https://www.ufz.de/index.php?de=31698&contentonly=1&m=0&lserd_data[mvc]=Public/start)

7.2 Transportmechanismen: Advektion und Diffusion

Beide Transportprozesse führen zur Radionuklidmobilisierung wobei die transportierten Teilchen dabei in verschiedenen chemischen Spezies vorliegen können⁸⁹, welche in vorangegangenen Kapiteln erläutert wurden (siehe Kapitel 6). Grundsätzlich sind die beiden Prozesse in realen Systemen nicht eindeutig voneinander abgrenzbar und treten bis zu einem gewissen Grad gleichermaßen auf. Bei einer vereinfachten makroskopischen Betrachtung der Transportprozesse werden die beiden Prozesse daher oftmals mittels der Dispersion zusammengefasst beschrieben.

Der Begriff Advektion bezeichnet die kollektive Wanderung/Bewegung, von einem im Wasser gelösten oder dispergierten⁹⁰ Stoff, die durch ein Druckgefälle ausgelöst wird. Der Stoff wird dabei in der mittleren Geschwindigkeit und Richtung des Wassers transportiert, welches eine schnellere Radionuklidausbreitung gegenüber der Diffusion erlaubt/zulässt^{89,91}. Für ein Grundwassersystem ist der advective Fluss $J_{adv} [mol/(m^2 \cdot s)]$ gegeben durch

$$J_{adv} = n \cdot v \cdot c \quad (7.2)$$

wobei n die Porosität, $v[m/s]$ die Fließgeschwindigkeit des Mediums und $c [mol/m^3]$ die Konzentration beschreibt.

Diffusion beschreibt den ohne äußere Einwirkungen auftretenden, irreversiblen Prozess des Transports von gelösten oder dispergierten Stoffen/Teilchen in den Flüssigkeiten, welcher vorwiegend auf molekularer Ebene stattfindet. Diffusion ist damit im Gegensatz zur Advektion unabhängig von Richtung und Betrag der Strömungsgeschwindigkeit des (Grund-)Wassers.

Durch die thermische (Brown'sche) Molekularbewegung aller Teilchen ab einer Temperatur über dem absoluten Nullpunkt, bewegen sich die Radionuklide vorwiegend, aber nicht ausschließlich, von der Seite höherer Konzentration zu der Seite niedrigerer Konzentration, bis

⁸⁹IAEA, Use of Natural Analogues to Support Radionuclide Transport Models for Deep Geological Repositories for Long Lived Radioactive Wastes, IAEA-TECDOC-1109, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna (1999)

⁹⁰ Dispergiert: fein verteilt

⁹¹ de Marsily, G., Gonçalves, J., Violette, S., Castro, M.: Migration mechanisms of radionuclides from a clay repository toward adjacent aquifers and the surface, C. R. Physique 3 (2002) 945–959

ein Konzentrationsausgleich eintritt (vgl. Kapitel 6). Mathematisch wird der räumliche diffusive Transport durch das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben welches einen Ausdruck für den diffusiven Fluss J [$mol/(m^2s)$] in eine Raumrichtung x in Abhängigkeit der Änderung der Konzentration c [mol/m^3] liefert:

$$J = -D_e \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (7.3)$$

Der effektive Diffusionskoeffizient $D_e[m/s^2]$ hängt dabei unter anderem vom Verteilungskoeffizienten K_d ab.

Die Geschwindigkeit der Diffusion hängt von der Temperatur, der Viskosität der Flüssigkeiten, in welcher die Teilchen diffundieren und der Größe der Teilchen ab, wobei der diffusive Transport im Allgemeinen als sehr langsam gilt²⁴.

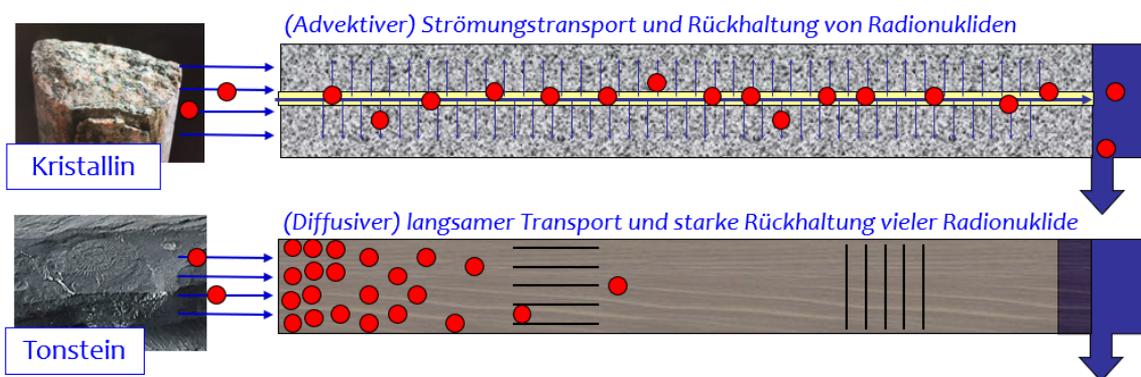


Abbildung 8: Vergleich advektiver Transport durch Klüfte im kristallinen Gestein (oben) vs. diffuser Transport in Tongestein (unten). Adaptiert nach⁹².

Welcher der beiden Prozesse vorherrscht, ist von den mechanischen und chemischen Bedingungen, dem Verfüllmaterial bzw. den natürlichen Barrieren des Endlagers abhängig: Der Radionuklidtransport durch Advektion gilt als vorherrschend in stark durchlässigen Be-

⁹² V. Metz, M. Altmaier, H. Geckeis, Wie breiten sich Radionuklide im Untergrund aus? Fachkonferenz Teilgebiete, 2021. Mit freundlicher Genehmigung Dr. V. Metz, KIT, INE.

reichen und wird somit vor allem bei Klüften in Kristallgestein oder aber in bruchgesteuerten Grundwasserpfeifen auf, welche im Laufe der Zeit geologisch entstehen können. Der Transport durch Diffusion gilt hingegen in Tongesteinen vorherrschend.⁸⁹

Ein Kriterium zur Beurteilung des Transportprozesses ist die Péclet-Zahl Pe , welche das Verhältnis von advektiven zu diffusiven Flüssen auf einer definierten Pfadlänge L wiedergibt⁹³:

$$Pe = \frac{q \cdot L}{n \cdot D_e} \quad (7.4)$$

mit

q : spezifischer/flächenbezogener Fluss (Darcy Fluss) [m/s]

n : Porosität

D_e : Diffusionskonstante [m²/s]

Sofern $Pe < 1$ ist der Transportprozess überwiegend diffusionsdominiert, für Werte von $Pe > 10$ prägen Advektion und hydrodynamische Dispersion die Stoffausbreitung. Folglich ist der diffusive Transport in gering durchlässigen Schichten mit stagnierender Strömung der dominierende Prozess.

Die nachfolgende Abbildung 10⁹⁴ zeigt den vereinfachten Transport von Schadstoffen in die Biosphäre, mittels Advektion und Diffusion:

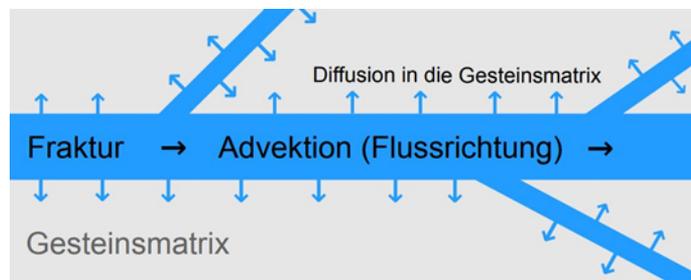


Abbildung 9: Prinzipdarstellung advektiven und diffusiven Transports nach (Kim, B.-W., Lee, H. 2020)

⁹³ NAGRA, NTB 02-03, S.382, Wetingen, Schweiz (2002)

⁹⁴ Kim, B.-W., Lee, H., Modified Convergent Flow Tracing Method for Evaluating Advective Velocity and Effective Porosity in Fractured Rock Aquifers, Water 2020, 12(12),3565; <https://doi.org/10.3390/w12123565>

7.3 Sorption und Desorption

Sorption ist ein Sammelbegriff für Vorgänge, welche die Aufnahme einer fluiden Phase durch eine angrenzende feste oder flüssige Phase beschreiben und somit zur Anreicherung eines Stoffes an bzw. in einer Grenzfläche führen. Zwischen der fluiden Phase und dem sorbierten Anteil stellt sich ein Gleichgewicht ein. Dabei wird zwischen der Adsorption (Oberflächenanlagerung) und Absorption (Aufnahme ins Innere eines Volumens) unterschieden, wobei die Adsorption der deutlich schneller ablaufende Prozess ist. Die beiden Mechanismen können häufig nicht klar getrennt werden, weshalb der Überbegriff Sorption sowohl den Oberflächen- als auch den Volumeneffekt beschreibt. Daneben sind die Begriffe

- Physisorption, einer Anlagerung durch Anziehungskräfte (Adhäsion),
- Chemisorption, der Ausbildung kovalenter Bindungen und
- Ionenaustausch, der Sorption von Ionen durch Coulombkräfte

zu unterscheiden.

Desorption ist der entsprechend inverse Prozess der Sorption bzw. die Umkehrreaktion. Das Konzentrationsgleichgewicht zwischen den zwei Phasen durch den Ausgleich von Sorption und Desorption wird durch ein Sorptionsgleichgewicht beschrieben⁹⁵.

Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes zwischen adsorbiertem und in Lösung befindlichem Stoff kann der Verteilungskoeffizient K_d der Sorption bei einem bestimmten Kontaktvolumen V und der Masse m bestimmt werden (vgl. Formel **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Wobei ein K_d -Wert auch bereits vor dem Erreichen des Gleichgewichtszustandes errechnet werden kann. Hierfür gilt die Grundvoraussetzung, dass die Retardierung reversibel ist. Sorption wird daher in den Transportrechnungen für die Langzeitsicherheitsuntersuchungen von Endlagern zumeist über K_d -Werte berücksichtigt. Die gefundenen Gleichgewichtskonstanten sind spezifisch für die zugrunde gelegten Sorptionsmodelle. Die Herausforderung bleibt ein Modell für komplexe, heterogene Systeme zu entwickeln. Der K_d -Wert reagiert zudem sehr sensitiv auf Änderungen im pH-Wert oder der

⁹⁵ Atkins, Peter W.; Paula, Julio de; Bär, Michael (2013): Physikalische Chemie. 5. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH Verl. (Wiley VCH Lehrbuchkollektion 1). Online verfügbar unter <http://textbooks.wiley-vch.de/book/atkins2472/>.

Ionenstärke. Er ist streng genommen nur für die Bedingungen gültig, unter denen er gemessen wurde.

Die Ursachen für eine Sorption sind unterschiedlichste physikalische, chemische und elektrostatische Wechselwirkungen. Sorption ist stark vom Redox-Potential und dem pH-Wert des Wassers und der Menge an Komplexbildner, wie etwa dem Carbonat- oder Hydroxyl-Ion, abhängig. Diese haben eine starke Auswirkung auf die Löslichkeit der vorhandenen Radionuklide⁶² (vgl. Beispiel Uran in Kapitel 6.3.3). Des Weiteren ist Sorption abhängig von der Adsorptionskapazität des adsorbierenden Stoffs, der vorliegenden chemische Spezies des adsorbierten Radionuklids sowie der Stärke der vorliegenden Wechselwirkung⁹⁶.

Adsorption durch Oberflächenkomplexierung erfolgt durch eine Bindung einer chemischen Spezies an einer Wasser-Festkörper-Grenze mittels koordinativer Bindung⁹⁶. Das Prinzip entspricht jenem der Komplexierung in wässrigen Lösungen (siehe Kapitel 6). Bei dieser Art der Sorption kann eine Unterscheidung zwischen sogenannten inner-sphärischen Komplexen und außer-sphärischen Komplexen vorgenommen werden.

- Inner-sphärische Komplexe treten nur unter speziellen chemischen Bedingungen auf und zeichnet sich durch eine direkte Bindung der Ionen mit einem kovalenten Bindungsanteil an die Oberflächengruppen des adsorbierenden Materials aus (Chemisorption). Es kommt zu einem teilweisen Verlust der Hydrathülle. Die Ladungsdichte nimmt für das Kation zu.
- Außer-sphärische Komplexe treten bei hydratisierten Ionen auf (wiederum siehe Kapitel 6), da die Bindung in diesem Fall mit mindestens einem Wassermolekül zwischen dem adsorbierten Ion und der Oberflächengruppe vorliegt⁹⁶ (Physisorption). Das Kation rückt unter Beibehaltung seiner Hydrathülle bis zu einer bestimmten Entfernung an die Oberfläche heran. Dabei überwiegen elektrostatische Wechselwirkungen wie z. B. van-der-Waals-Wechselwirkung, Dipol-Dipol Wechselwirkung etc...

⁹⁶ Sigg, L., Stumm, W., Aquatische Chemie: Einführung in die Chemie aquatischer Gewässer, 5. Überarbeitete Auflage, vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich (2011), UTB-ISBN: 978-3-8252-8463-3, Kap. 9.3, S. 333 f.

Sorption in Form von Ionenaustausch⁹⁷ ist unter Endlager-relevanten Bedingungen, von besonderer Relevanz, da in Wasser gelöste Radionuklide als Ionen vorliegen. Der Begriff Ionenaustausch beschreibt eine chemische Wechselwirkung die auftritt, wenn ein elektrisch geladener Festkörper entgegengesetzt elektrisch geladene Teilchen in Lösungen nahe genug an seine Oberfläche zieht, um eine elektrostatische Bindung mit diesen zu bilden und im Gegenzug Teilchen der gleichen Ladung zu emittieren.

Da die meisten geologischen Materialien, einschließlich Böden, Sedimente und Schwebstoffe, von Natur aus eine negative Ladung auf ihrer Oberfläche haben, findet die meiste Interaktion mit Kationen in Lösung statt.⁹⁸

Die Relevanz des Ionenaustausches als Sorptionsvorgang kann am Beispiel der Sorption an Tonmineralien illustriert werden:

- Die kationischen Radionuklide binden insbesondere an Tongestein- und Tonoberflächen⁹⁹⁽¹⁰⁰⁾, da diese in der Natur häufig anionisch vorliegen, was elektrostatische Anziehung und Ionenaustausch erlaubt. Sind diese Bedingungen nicht vorhanden, zeigen sich deutlich schwächere Bindungen.
- Die radiologisch relevanten langlebigen Nuklide ¹²⁹I, ⁹⁹Tc oder ⁷⁹Se, die im wässrigen Milieu in anionischer Form vorliegen, würden solche Barrieren nahezu ungehindert passieren. Mit bestimmten organischen Kationen¹⁰¹ modifizierte Tone

⁹⁷ Ionenaustausch: Austausch von gelösten Ionen, durch Ionen gleicher Ladung an einer Materialoberfläche

⁹⁸ Onishi, Y., et al: Critical Review: Radionuclide Transport, Sediment Transport and Water Quality, Mathematical Modelling and Radionuclide Adsorption/Desorption Mechanisms, NUREG/CR., Volume 1322. U.S. Nuclear Regulatory Commission (1981)

⁹⁹ Im Basisaufbau sind Tonminerale elektrisch ungeladen. In den meisten vorkommenden Dreischichtmineralen haben die Schichten jedoch durch fehlende Besetzungen oder durch den isomorphen Ersatz von Si⁴⁺ durch Al³⁺ (Tetraederladung) oder von Al³⁺ durch Mg²⁺ (Oktaederladung) eine negative Ladung von 0,2 bis 2 Ladungen pro Formeleinheit. Das Ladungsgleichgewicht wird in diesen Fällen durch außen an die Schichten angelagerte Kationen wie Na⁺, K⁺, und Ca²⁺ hergestellt. Ein Tonmineralpartikel enthält mehrere übereinander gestapelte Mineralschichten, wobei im Schichtzwischenraum außer den angelagerten Kationen auch Wassermoleküle angesammelt sein können¹⁰⁰. (Lagaly und Köster, 1993)

¹⁰⁰ Lagaly, G. und Koster, H., Tonminerale und Tone. In: Jasmund K. und Lagaly G. (Hrsg.), Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt, Kap. 1, S. 1– 32. Steinkopff, Darmstadt, (1993)

¹⁰¹ Die organischen Kationen, die für die Herstellung der Organotone genutzt werden, gehören zur Klasse der Tenside (z.B. hydrophobe Carboxylketten), die die Eigenschaft haben, sich an Grenzflächen zu sammeln und zu adsorbieren, und dadurch die Eigenschaften der Grenzfläche zu verändern.

- sogenannte Organotone - sind dagegen in der Lage, Anionen zu adsorbieren¹⁰². Die Adsorption der Anionen Iodid, Pertechnetat und Selenit an Tonminerale erfolgt hauptsächlich über den Anionenaustausch mit Chlorid.

Wie auch bei den chemischen Bindungen ist der Übergang von der Oberflächenkomplexierung zum Ionenaustausch fließend. Wann ein Ionenaustausch und wann eine Oberflächenkomplexierung für die Sorption eines Stoffes verantwortlich ist, kann in vielen Fällen nicht eindeutig unterschieden werden. Fast immer sind beide Mechanismen (Oberflächenkomplexierung und Ionenaustausch) gleichzeitig nebeneinander wirksam.

Ob Sorption auf die Radionuklidmobilisierung retardierend oder mobilisierend wirkt, hängt vom sorbierenden Stoff ab: Die Sorption von Radionukliden an Barrieren der geotechnischen Barrieren, am Wirtsgestein oder am Deckgebirge gilt im Allgemeinen als rückhaltend.²⁴

7.4 Kolloidaler Transport

Der Prozess der Sorption von Radionukliden kann jedoch auch an Grundwasserkolloiden erfolgen. Neben Kolloiden organischer Zusammensetzung (bestehend aus Huminstoffen) in geologischen Lagern, sind auch Kolloide, die aus der geotechnischen Bentonit-Barriere entstehen können, in Betracht zu ziehen¹⁰³. An Kolloide sorbiert können die Radionuklide über größere Strecken relativ stabil transportiert werden. Allgemein betrachtet, ist die Rolle der Kolloide beim Transport von Schadstoffen im Grundwasser aber noch nicht gut verstanden. Die Kolloidbildung kann, abhängig von den geochemischen und hydrodynamischen Bedingungen des Nahfelds des Endlagersystems, sowohl rückhaltend als auch mobilisierend auf die Mobilisierung der Radionuklide wirken^{89,104}.

¹⁰² Bors, J., Dultz, St., Riebe, B.; Retention of radionuclides by organophilic bentonite, Eng. Geol., 54(1-2): 195-206 (1999)

¹⁰³ H. Geckeis, M. Altmaier, S. Fanghänel (Eds.), Annual Report 2018/19, Institute for Nuclear Waste Disposal, Karlsruhe Institute of Technology, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany.

¹⁰⁴ Vilks, P. and Bachinski D.B., Natural Colloids in Groundwater from Granite and their Potential Impact on Radionuclide Transport. AECL-11635, COG-96-311-1, Geochemistry Research Branch, Whiteshell Laboratories, Pinawa, Manitoba ROE 1L0. (1997).

Sorption an Kolloide mobilisiert insbesondere solche Radionuklide, welche eigentlich wegen ihrer starken Sorptionseigenschaften sowie ihrer geringen Löslichkeit als wenig mobil gelten^{62,105}. So können die als schwerlöslich geltenden Elemente der Aktiniden Am und Pu, die einen relevanten Bestandteil des radioaktiven Abfalls bilden, durch die Bildung von kolloidalen Systemen in Gewässern über größere Distanzen transportiert werden^{106,107}. Der physikalische Transport der Kolloide führt zu einer Mobilisierung der schwerlöslichen Radionuklide und somit zu einer Erhöhung der Konzentration im Transportmedium (Wasser)¹⁰⁸. Bei ausreichend hohen Konzentrationen kann das Kolloid selbst aus unlöslichem Pu/Am Oxid gebildet werden (intrinsisches Kolloid) und sollte damit ein ähnliches Transportverhalten wie makroskopische Mengen der beteiligten Aktinidenverbindung (z.B. Pu(OH)₄(s), Am(OH)₃(s)) aufweisen.

Kolloid-disperse Systeme sind jedoch nur stabil, wenn die kolloidalen Teilchen im Dispersionsmedium (Grundwasser) daran gehindert sind sich zusammen zu lagern und in weiterer Folge auszuflocken (Sedimentation/Ausfällung). Die Stabilität des kolloid-dispersen Systems steht in direkter Korrelation mit der Teilchengröße, sowie der Oberflächenladung der kolloidalen Partikel. Große Teilchen sowie eine geringere Oberflächenladung reduzieren die Stabilität kolloid-disperser Systeme. Teilchen mit hoher Oberflächenladung stoßen sich stärker ab und verhindern damit den Zusammenschluss zu größeren Partikeln, welche leichter ausfallen und gravitativ sedimentieren⁶³. Dies führt zu einer Immobilisierung der enthaltenen/adsorbierten Radionuklide und wirkt in weiterer Folge rückhaltend^{64,109}.

¹⁰⁵ Geckeis, H., Metz, V., Kienzler, B., INE: Geochemisches Verhalten der Radionuklide im Mehrbarrierensystem nuklearer Endlager, Nachrichten – Forschungszentrum Karlsruhe Jahrgang. 36, 2/2004, S.110-115.

¹⁰⁶ Kersting, A. B. et al. Migration of plutonium in ground water at the Nevada test site. Nature 97, 56–59. <https://doi.org/10.1038/16231> (1999).

¹⁰⁷ McCarthy, J.F., Zachara, J.M., Subsurface Transport of Contaminants, Environ. Sci. Technol. 23(5), 496-502. (1989)

¹⁰⁸ Nordenson, H. Ueber spontane Kolloidbildung von Metallen in Kontakt mit einem Dispersionsmittel. Kolloidchem Beih 7, 91–109 (1915). <https://doi.org/10.1007/BF02557097>

¹⁰⁹ Zhao, P., Steward, S., Literature Review of Intrinsic Actinide Colloids Related to Spent Fuel Waste Package Release Rates, Lawrence Livermore National Laboratory (1997)

7.5 Mitfällung

Die Mitfällung von Radionukliden, insbesondere der Aktiniden, während der Bildung neuer Mineralphasen oder während der Auflösung-Wiederausfällung einer vorhandenen Mineralphase beruht auf unterschiedlichen Mechanismen. Man unterscheidet

- Isomorphe Substitution (Mischkristallbildung).
- Einbau in Kristallfehlstellen.
- Nicht-homogener Einbau: Einbau von diskreten Partikel z. B. von Kolloiden oder in Flüssigkeitseinschlüssen.

Der Einbau durch Substitution erfolgt eher bei der Kristallbildung in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts, während die letzten beiden Einbaumechanismen eher in hoher Übersättigung weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht ablaufen.

Im Nahfeld spielen hier die Eisen-Korrosionsprodukte der Abfallbehälter oder auch Fe-haltige Mineralien sowie die zementhaltigen Phasen der technischen Barriere eine wichtige Rolle für die Rückhaltung bestimmter Radionuklide. Die verschiedenen Rückhaltemechanismen Mitfällung, Sorption und Reduktion sind hierbei jedoch nicht voneinander abzugrenzen bzw, bedingen sich unter Umständen gegenseitig. Bei leicht erhöhtem pH-Wert ($\text{pH} > 8$) fällt $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zuverlässig bereits Spurenkonzentration der Teilchen-reaktiven Aktiniden Pu, Am und Cm mit aus¹¹⁰. Unter anaeroben und reduzierenden Bedingungen werden auch U, Np und Tc an Magnetit bzw. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ mit großer Wahrscheinlichkeit mitgefällt^{111, 112}. Eine schwache Sorption des Spaltproduktes Cs an Magnetit konnte bisher nur nach vorausgegangener Sorption von Silikaten beobachtet werden¹¹³. Bei der Zersetzung von Zementpasten, die als Verfüllmaterial eingesetzt werden können, wurde in einem gewissen alkalischen

¹¹⁰ Lovett, M. B., Boggis, S. J. and Blowers, P.; The determination of alpha-emitting nuclides of plutonium, americium and curium in environmental materials: Part I. Sea water. MAFF Direct. Fish. Res., Lowestoft, UK, 7 (1990).

¹¹¹ López-Lora, M., Levy, I., and Chamizo, E.; Simple and fast method for the analysis of ²³⁶U, ²³⁷Np, ²³⁹Pu and ²⁴⁰Pu from seawater samples by accelerator mass spectrometry. *Talanta* 200, 22–30 (2019).

¹¹² Shi, K., Hou, X., Roos, P., and Wu, W.; Determination of technetium-99 in environmental samples: a review. *Anal. Chim. Acta* 709, 1–20 (2012).

¹¹³ Marmier, N., Fromage, F.: Sorption of Cs(I) on magnetite in the presence of silicates. *J. Coll. Interface Sci.* 223: 83–88 (2000).

pH-Bereich zur Ausfällung / Sorption der anionischen Spezies der Spalt- bzw. Aktivierungsprodukte $^{36}\text{Cl}^-$, $^{129}\text{I}^-$, $^{79}\text{SeO}_3^{2-}$, und $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ beobachtet¹¹⁴.

¹¹⁴ Pointeau, I., Coreau, N., Reiller, P. E.; Uptake of anionic radionuclides onto degraded cement pastes and competing effect of organic ligands, *Radiochim. Acta* 96: 367–374 (2008).

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung von Barrieren verschiedener Endlagertypen (Bohrloch, Tiefenlagerung, oberflächennah bzw. Oberflächenlagerung), Quelle AGES.	10
Abbildung 3: Graphische Darstellung der Zerfallsgleichung, wobei der zeitliche Verlauf der vorhandenen Kerne als Anteil der ursprünglich vorhandenen Kerne aufgetragen ist. Die Zeitachse ist in Einheiten der Halbwertszeit dargestellt; nach jeweils einer Halbwertszeit halbiert sich die Anzahl der Kerne.....	14
Abbildung 4: Beispiel für transientes Gleichgewicht bei dem das Nuklid Blei-211 mit einer Halbwertszeit von 36,1 min zu Wismuth-211 zerfällt ($t_{1/2} = 2,17$ min).....	18
Abbildung 5: Beispiel für säkulares Gleichgewicht bei dem das Nuklid Radium-226 mit einer HWZ von 1600 a zu Radon-222 ($t_{1/2} = 3,825$ d) zerfällt.....	19
Abbildung 6: Beispiel für „Fehlendes Gleichgewicht“ bei dem das Nuklid Blei-214 mit einer HWZ von 26,8 min zu Wismuth-214 ($t_{1/2} = 19,9$ min) zerfällt. Mutter- und Tochternuklide haben eine ähnlich lange HWZ, so dass sich kein radioaktives Gleichgewicht einstellen kann.	20
Abbildung 7: Einfache planare Geometrie nach Baer zur Darstellung des Wasserzutritts in ein Endlager nach dem Darcy-Gesetz.....	32
Abbildung 7: Na ⁺ -Ion mit Hydrathülle welches den Aquakomplex Na(OH ₂) ₆ ⁺ bildet. (Quelle: commons.wikimedia.org/wiki/File:Na%2BH2O.svg).....	41
Abbildung 8: Vergleich advektiver Transport durch Klüfte im kristallinen Gestein (oben) vs. diffuser Transport in Tongestein (unten). Adaptiert nach.....	51
Abbildung 10: Prinzipdarstellung advektiven und diffusiven Transports nach (Kim, B.-W., Lee, H. 2020).....	52

Literaturverzeichnis

Arbeitskreis Auswahlverfahren Endlagerstandorte: Auswahlverfahren für Endlagerstandorte – Empfehlungen des AkEnd, Arbeitskreis Auswahlverfahren Endlagerstandorte, (2002).

Atkins, Peter W.; Paula, Julio de; Bär, Michael, Physikalische Chemie. 5. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH Verl. (Wiley VCH Lehrbuchkollektion 1). (2013). Online verfügbar unter <http://textbooks.wiley-vch.de/book/atkins2472/>.

Bateman, H., "Solution of a System of Differential Equations Occurring in the Theory of Radioactive Transformations," Proc. Cambridge Phil. Soc. 15, 423 (1910).

Bear, J. Dynamics of fluids in porous media. Elsevier, Philadelphia. (1972).

Bear, J. Hydraulics of Groundwater. McGraw-Hill. (1979).

Berka, R., Katzlberger, Ch., Philippitsch, R., Schubert, G., Korner, M., Landstetter, C., Motschka, K., Pirkl, H., Grath, J., Draxler, A.,, Erläuterungen zur geologischen Themenkarte Radionuklide in den Grundwässern, Gesteinen und Bachsedimenten Österreichs 1:500.000. – 109 S., Wien.(2014). ISBN: 978-3-85316-075-6

Berka, R., Philippitsch, R., Katzlberger, Ch., Schubert, G., Hörhan, Th., Radionuklide in Grundwässern, Gesteinen und Bachsedimenten Österreichs 1:500 000. Herausgegeben von der Geologischen Bundesanstalt, Wien (2014) Radionuklidkarte 2014 END_RN500v1.pdf (bml.gv.at)

Betten, J. Kontinuumsmechanik; Springer: Berlin, 2001.

Blatt, H., G. Middleton und R. Murray. Origin of Sedimentary Rocks, 2nd Ed. Prentice-Hall. (1980).

Bors, J., Dultz, St., Riebe, B.; Retention of radionuclides by organophilic bentonite, Eng. Geol., 54(1-2): 195-206 (1999)

Chi Fru, E.; Athar, R. (2008): In situ bacterial colonization of compacted bentonite under deep geological high-level radioactive waste repository conditions. Applied Microbiology and Biotechnology 79, 499–510.

Choppin, G., Liljenzin, J., Ryberg, J., Ekberg, C., Radiochemistry and Nuclear Chemistry, 4th edition, Oxford, UK: Academic Print (2013), ISBN: 978-0-12-405897-2

Choppin, G.R., Actinide speciation in the environment, Radiochim. Acta 91, 645–649 (2003)

Da Silva, M.L. and D.M. Bonotto. Uranium isotopes in groundwater occurring at Amazonas State, Brazil. Appl Radiat Isot 97: 24-33 (2015).

Datenbank: <https://earthref.org/KDD-old/>

Datenbank: [https://www.ufz.de/index.php?de=31698&contentonly=1&m=0&lserd_data\[mvc\]=Public/start](https://www.ufz.de/index.php?de=31698&contentonly=1&m=0&lserd_data[mvc]=Public/start)

de Marsily, G., Gonçalves, J., Violette, S., Castro, M.: Migration mechanisms of radionuclides from a clay repository toward adjacent aquifers and the surface, C. R. Physique 3 (2002) 945–959

Environment Agency, Development of the partition coefficient (Kd) test method for use in environmental risk assessments, Science Report SC020039/4,
https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/290425/scho0705bjiz-e-e.pdf

EPA, A review on distribution coefficient (KD) of some selected radionuclides in soil/sediment over the last three decades UND understanding variation in partition coefficient KD values, EPA, Volume II,
<https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-05/documents/402-r-99-004b.pdf>

EPA, ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Final Closure of Hazardous Waste Landfills and Surface Impoundments, Technical Guidance Document, US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Washington D.C., USA (1989).

Freeze, R. A. und J. A. Cherry. Groundwater. Prentice-Hall. (1979).

Friedmann, L., Herb, S., Höbel, W., Höller, C., Kaschube, M., Lessig, U., Leutner, G., Lindenthal, W., Reifenhäuser, C. & Schreff, A. (2007): Untersuchungen zum Vorkommen von Uran im Grund- und Trinkwasser in Bayern. – 43 S., Bayerisches Landesamt für Umwelt

G.E.O.S. Freiberg Ingenieurgesellschaft mbH; methodische Weiterentwicklung des Leitfadens zur radiologischen Untersuchung und Bewertung bergbaulicher Altlasten – Mikrobiologisch induzierte Freisetzung von natürlichen Radionukliden aus Halden mit dem Sickerwasser; Bundesamt für Strahlenschutz; Salzgitter: (2008)

Geckeis, H., Metz, V., Kienzler, B, INE: Geochemisches Verhalten der Radionuklide im Mehrbarrierensystem nuklearer Endlager, Nachrichten – Forschungszentrum Karlsruhe Jahrgang. 36, 2/2004, S.110-115.

Geckeis, H., Röhling, K., Mengel, K., Chemie im Endlager: Endlagerung radioaktiver Abfälle, Chem. Unserer Zeit, 46, S. 282 – 293, DOI: 10.1002/ciuz.201200583, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Wilhelm (2012).

Geckeis, H., Altmaier, M., Fanghänel, S., (Eds.), Annual Report 2018/19, Institute for Nuclear Waste Disposal, Karlsruhe Institute of Technology, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany.

Gelhar, L. W., C. Welty und K. R. Rehfeldt. "A Critical Review of Data on Field-Scale Dispersion in Aquifers". Water Resources Research, 28 no. 7: 1955-1974. (1992).

Grauer, R., Behältermaterialien für die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle: Korrosionschemische Aspekte. EIR-BerichtNr.523, Eidg. Institut für Reaktorforschung Würenlingen Schweiz. (1984)

GRS, Konzeptioneller Umgang mit Gasen im Endlager, GRs-205, Gesellschaft für Anlagen und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, ISBN 3-931995-72-0. (2004).

GRS, Modellierung des reaktiven Stofftransports im Nahfeld eines Endlagers, GRS-225, Gesellschaft für Anlagen und Reaktorsicherheit (GRS)mbH, ISBN 978-3-931995-99-7. (2007)

Gülce, F. Uran in Salzlacken und Gewässern des Burgenländischen Seewinkels. Masterarbeit, Universität Wien (2018).

Hahn, O., Applied Radiochemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York 1936. Humphrey Milford, London 1936. Oxford University Press, Oxford (1936)

Haissinsky M.N.; Nuclear Chemistry and its applications (1964).

Hakonson, T. E., Capping as an Alternative for Landfill Closures-Perspectives and Approaches. (T.D. Reynolds and R.C. Morris, eds.), pp 1–18 in Procs., Landfill Capping in the Semi-arid West-Problems, Perspectives and Solutions. Environmental Science and Research Foundation, ESRF-019 (1997).

Hakonson, T.E., Lane, L.J., Springer, E.P., Biotic and Abiotic Processes, REITH, C.C., THOMSON, B.M. (Eds) in Deserts as Dumps, The Disposal of Hazardous Materials in Arid Ecosystems, University of New Mexico Press, ISBN 0-8263-1297-7.(1992).

Hakonson, T.E., Lane, L.J., Steger, J.G., Depoorter, G.L., Some Interactive Factors Affecting Trench Cover Integrity on Low level Waste Sites, in: Proc. Low Level Waste Disposal: Site Characterization and Monitoring, Arlington, VA, NUREG/CP-0028, CONF-820674, Vol. 2 (1982).

Hrnecek E. and Irlweck K. Formation of uranium (VI) complexes with monomeric and polymeric species of silicic acid. Radiochim. Acta 87, 29-36. (1999).

IAEA, Procedures and techniques for closure of near surface disposal facilities for radioactive waste, IAEA-TECDOC-1260, International Atomic Energy Agency, Vienna. (2001).

IAEA, Safety Assessment Methodologies for Near Surface Disposal Facilities, Results of a co-ordinated research project, Volume 1: Review and enhancement of safety assessment approaches and tools, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY VIENNA, 2004

IAEA, Safety Assessment Methodologies for Near Surface Disposal Facilities, Results of a co-ordinated research project, Volume 2 Test cases, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY VIENNA, 2004

IAEA, Use of Natural Analogues to Support Radionuclide Transport Models for Deep Geological Repositories for Long Lived Radioactive Wastes, IAEA-TECDOC-1109, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna (1999)

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

ICRP, Radiological Protection Policy for the Disposal of Radioactive Waste. ICRP Publication 77. Ann. ICRP 27 (S). (1997).

Jedináfiková-Křížová, K., Migration of radionuclides in the environment, J. Radioanal. Nucl. Chem., 229(1-2):13-18 (1998)

Jensen M.P. and Choppin G.R. Complexation of uranyl(VI) by aqueous orthosilicic acid. Radiochim. Acta 82, 83-88. (1998)

Kersting, A. B. et al. Migration of plutonium in ground water at the Nevada test site. Nature 97, 56–59. <https://doi.org/10.1038/16231> (1999).

Kim, B.-W., Lee, H., Modified Convergent Flow Tracing Method for Evaluating Advective Velocity and Effective Porosity in Fractured Rock Aquifers, Water 2020, 12(12),3565; <https://doi.org/10.3390/w12123565>

Kirishima A., Kimura T., Tochiyama O. and Yoshida Z., Speciation study on uranium(VI) hydrolysis at high temperatures and pressures. J. Alloys Compd. 374, 277-282. (2004).

Komori, Y.U.K., Fujiwara, A., A Study on Water Infiltration Barriers with Compacted Layered Soils, Proceeding of the 1993 International Conference on Nuclear Waste Management and Environmental Remediation, Vol 3, Prague, Czech Republic,483–490 (1993).

Lagaly, G. und Koster, H., Tonminerale und Tone. In: Jasmund K. und Lagaly G. (Hrsg.), Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt, Kap. 1, S. 1– 32. Steinkopff, Darmstadt, (1993)

Lehto, J. und Hou, X. Chemistry and Analysis of Radionuclides: Laboratory Techniques and Methodology, Wiley-VCH Verlag &Co, Weinheim, (2011).

Liu, D.; Dong, H.; Bishop, M. E.; Wang, H.; Agrawal, A.; Tritschler, S.; Eberl, D. D.; Xie, S., Reduction of structural Fe(III) in nontronite by methanogen *Methanosarcina barkeri*. Geochimica et Cosmochimica Acta 75, 1057–1071. (2011).

Liu, D.; Dong, H.; Bishop, M. E.; Zhang, J.; Wang, H.; Xie, S.; Wang, S.; Huang, L.; Eberl, D. D., Microbial reduction of structural iron in interstratified illite-smectite minerals by a sulfate-reducing bacterium. *Geobiology* 10, 150–162. (2012)

Llorens, I. A., Deniard, P., Gautron, E., Olicard, A., Fattahi, M., Jobic, S., Grambow, B., Structural investigation of coprecipitation of technetium-99 with iron phases. *Radiochim. Acta* 96, 569 (2008).

López-Lora, M., Levy, I., and Chamizo, E.; Simple and fast method for the analysis of ²³⁶U, ²³⁷Np, ²³⁹Pu and ²⁴⁰Pu from seawater samples by accelerator mass spectrometry. *Talanta* 200, 22–30 (2019).

Lovett, M. B., Boggis, S. J. and Blowers, P.; The determination of alpha-emitting nuclides of plutonium, americium and curium in environmental materials: Part I. Sea water. MAFF Direct. Fish. Res., Lowestoft, UK, 7 (1990).

Lydmark, S.; Pedersen, K., Äspö Hard Rock Laboratory. Canister Retrieval Test. Microorganisms in buffer from the Canister Retrieval Test – numbers and metabolic diversity. SKB Report P-11-06, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm. (2011).

Marmier, N., Fromage, F.: Sorption of Cs(I) on magnetite in the presence of silicates. *J. Coll. Interface Sci.* 223: 83–88 (2000).

Marsily, G. de. *Quantitative Hydrogeology*. Academic Press. (1986).

Masurat, P., Eriksson, S., Pedersen, K.: Evidence of indigenous sulphatereducing bacteria in commercial Wyoming bentonite MX-80. *Applied Clay Science* 47, 5.(2010).

Masurat, P.; Eriksson, S.; Pedersen, K., Microbial sulphide production in compacted Wyoming bentonite MX-80 under in situ conditions relevant to a repository for high-level radioactive waste. *Applied Clay Science* 47, 58–64. (2010)

Maxwell, S.L., Jones, V.D. Rapid determination of actinides in urine by inductively coupled plasma mass spectrometry and alpha spectrometry. A hybrid approach, *Talanta* 96(9-11): 569-574 (2009).

McCarthy, J.F., Zachara, J.M., Subsurface Transport of Contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 23(5), 496-502. (1989)

Meleshyn, A.: Microbial processes relevant for long-term performance of radioactive waste repositories in clays. FKZ 02E10548, Report GRS-291.(2011).

Metz, V., Geckeis, H., González-Robles, E., Loida, A., Bube, C. and Kienzler, B., Radionuclide behaviour in the near-field of a geological repository for spent nuclear fuel, *Radiochim. Acta.*, 100: 699–713 (2012)

Miller, W., Russel, A., Chapman, N., McKinley, I., Smellie, J.: Geological disposal of radioactive wastes & natural analogues. – Waste management series, volume 2, 316 S., Pergamon, (2000).

Minkley, W., Knauth, M., Brückner, D.; Discontinuum-mechanical behaviour of salt rocks and the practical relevance for the integrity of salinar barriers. ARMA, 47th US Rock Mechanics Symposium, San Francisco, CA, USA, 23-26 June 2013. Paper ARMA 13-388. (2013)

Minkley, W., Knauth, M., Wüste, U., Integrity of salinar barriers under consideration of discontinuum-mechanical aspects. Mechanical Behavior of Salt VII, Paris, France, 16-19 April 2012, 469 – 478, Taylor & Francis Group, London, ISBN 978-0-415-62122-9. (2012).

Moll H., Geipel G., Brendler V., Bernhard G. and Nitsche H. Interaction of uranium (VI) with silicic acid in aqueous solutions studied by time-resolved laserinduced fluorescence spectroscopy (TRLFS). J. Alloys Compd. 271, 765-768. (1998)

Mortimer, C., Müller, U., Chemie: Das Basiswissen der Chemie, 13. Auflage, Georg Thieme Verlag KG (2019), (ISBN 978-3-13-242274-2), S.227

NAGRA, NTB 02-03, S.382, Wettingen, Schweiz (2002)

Navarro, M., Die vereinfachte Berechnung der Konvergenzrate salzgrusverfüllter Hohlräume im Steinsalz. Report Nummer GRS-307, Gesellschaft für anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS)mbH.(2013).

Neretnieks, I., Endlagerung radioaktiver Abfälle Chem.-Ing.-Tech. 63 (1991) Nr. 6, S. 564-572

Neumann, Diss, TU Dresden (1993)

Nordenson, H. Ueber spontane Kolloidbildung von Metallen in Kontakt mit einem Dispersionsmittel. Kolloidchem Beih 7, 91–109 (1915). <https://doi.org/10.1007/BF02557097>

NuDat 3.0, National Nuclear Data Center (NNDC), Brookhaven National Laboratory, www.nndc.bnl.gov/nudat3/

ONDRAF / NIRAS: SAFIR 2, Safety assessment and feasibility interim report 2. – NIROND 2001-6 E. (2001).

Onishi, Y., et al: Critical Review: Radionuclide Transport, Sediment Transport and Water Quality, Mathematical Modelling and Radionuclide Adsorption/Desorption Mechanisms, NUREG/CR., Volume 1322. U.S. Nuclear Regulatory Commission (1981)

Ortega, X., I. Vallés and I. Serrano. Natural radioactivity in drinking water in Catalonia (Spain). Environ Int 22(Suppl 1): 347-354 (1996).

Osmond, J.K., J.B. Cowart and M. Ivanovich. Uranium isotopic disequilibrium in ground water as an indicator of anomalies. *Int J Appl Radiat Isot* 34(1): 283-308 (1983).

Paneth F.; Ueber kolloide Lösungen radioaktiver Substanzen, *Kolloid-Zeitschrift* 13, 1-4, p297. (1913)

Pointeau, I., Coreau, N., Reiller, P. E.; Uptake of anionic radionuclides onto degraded cement pastes and competing effect of organic ligands, *Radiochim. Acta* 96: 367–374 (2008).

Popp, T., Wiedemann, M., Böhnelt, H., Minkley, W., Manthei, G.: Untersuchungen zur Barriereintegrität im Hinblick auf das Ein-Endlagerkonzept. Abschlussbericht des Vorhabens: SR 2470, Institut für Gebirgsmechanik (IFG): Leipzig, (2007)

Ramsay, D. A.; The Role of Colloids in the Release of Radionuclides from Nuclear Waste, *Radiochim. Acta* 44/45, 165-170 (1988).

Rao L., Jiang J., Zanonato P., Di Bernardo P., Bismondo A. and Garnov A.Y., Complexation of uranium(VI) with malonate at variable temperatures. *Radiochim. Acta* 90, 581-588. (2002).

Romanchuk, A., Vlasova, I., Kalmykov, S. Speciation of Uranium and Plutonium From Nuclear Legacy Sites to the Environment: A Mini Review. *Frontiers in Chemistry*. DOI: 8. 10.3389/fchem.2020.00630. (2020).

Satoh I. and Choppin G. Interaction of uranyl(VI) with silicic acid. *Radiochim. Acta* 56, 85-88. (1992)

Shi, K., Hou, X., Roos, P., and Wu, W.; Determination of technetium-99 in environmental samples: a review. *Anal. Chim. Acta* 709, 1–20 (2012).

Siever R. (1957) The silica budget in the sedimentary cycle. *Am. Mineral.* 42, 821841

Sigg, L., Stumm, W., *Aquatische Chemie: Einführung in die Chemie aquatischer Gewässer*, 5. Überarbeitete Auflage, vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich (2011), UTB-ISBN: 978-3-8252-8463-3, Kap. 9.3, S. 333 f

Silva, R. J. and Nitsche, H., Actinide Environmental Chemistry, *Radiochimica Acta* 70/71: 377-396 (1995)

Starik I.E.; *Principles of Radiochemistry*, A translation of *Osnovy Radiokhimii*, Izd. AN SSSR, Moscow-Leningrad (1959)

Takeno, N., *Atlas of Eh-pH diagrams*, Geological Survey of Japan Open File Report 419. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Center for Deep Geological Environments, 2005.

Theorie of successive transformations in: Rutherford, E., Chadwick, J., & Ellis, C. *Radiations from Radioactive Substances* (Cambridge Library Collection - Physical Sciences). Cambridge: Cambridge University. (1930). pp 10-23

Toulhant, P.: Confinement and migration of radionuclides in a nuclear waste deep repository, C. R. Physique 3 (2002) 975–986

UNSCEAR. Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation: UNSCEAR 2016 Report to the General Assembly, Scientific Annex D. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR), United Nations, New York (2016).

URE, A.M, and DAVIDSON, C.M., Chemical Speciation in the Environment 2nd edition, Wiley-Blackwell, (2001)

V. Metz, M. Altmaier, H. Geckeis, Wie breiten sich Radionuklide im Untergrund aus? Fachkonferenz Teilgebiete, 2021. Mit freundlicher Genehmigung Dr. V. Metz, KIT, INE.

Vilks, P. and Bachinski D.B., Natural Colloids in Groundwater from Granite and their Potential Impact on Radionuclide Transport. AECL-11635, COG-96-311-1, Geochemistry Research Branch, Whiteshell Laboratories, Pinawa, Manitoba ROE 1L0. (1997).

www.altlasten.gv.at

Zanonato P., Di Bernardo P., Bismondo A., Liu G., Chen X. and Rao L., Hydrolysis of uranium(VI) at variable temperatures (10 - 85 C). J. Am. Chem. Soc. 126, 5515-5522. (2004).

Zhang, J.; Dong, H.; Liu, D.; Fischer, T. B.; Wang, H.; Huang, L., Microbial reduction of Fe(III) in illite–smectite minerals by methanogen *Methanosarcina mazei*. Chemical Geology 292-293, 35–44. (2012)

Zhao, P., Steward, S., Literature Review of Intrinsic Actinide Colloids Related to Spent Fuel Waste Package Release Rates, Lawrence Livermore National Laboratory (1997)



Österreichischer Beirat für die Entsorgung radioaktiver Abfälle

kontakt@entsorgungsbeirat.gv.at

entsorgungsbeirat.gv.at