



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 6910

# **Bildung von Sekundärphasen bei der Korrosion von verglasten Nuklear-Abfällen**

**P. Zimmer**

**Institut für Nukleare Entsorgung**

November 2003



**Forschungszentrum Karlsruhe  
in der Helmholtz-Gemeinschaft**

**Wissenschaftliche Berichte**

**FZKA 6910**

**Bildung von Sekundärphasen  
bei der Korrosion von verglasten Nuklear-Abfällen\***

**Petra Zimmer**

**Institut für Nukleare Entsorgung**

\*von der Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften der  
Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH)  
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
2003

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

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

ISSN 0947-8620

## **Bildung von Sekundärphasen bei der Korrosion von verglasten Nuklear-Abfällen**

### **Kurzfassung**

Ein Ziel dieser Arbeit war es, die Bildung sowie die Langzeitstabilität von Sekundärphasen zu untersuchen, die sich während eines aquatischen Angriffs aus simulierten, verglasten Nuklear-Abfällen bilden. Bei den für die Untersuchungen verwendeten Gläsern wurden die Actiniden durch Seltene Erden Elemente (als chemische Analoga), die restlichen Radionuklide durch inaktive Isotope ersetzt. Die Identifizierung von während des Glaskorrosionsprozesses gebildeten Sekundärphasen und die Kenntnis von deren Stabilität ist für Aussagen über die Langzeitsicherheit eines Endlagers von großer Bedeutung. In zwei endlagerrelevanten Salzlösungen ( $\text{MgCl}_2$ -reich bzw.  $\text{NaCl}$ -reich) als Korrosionsmedien stellen – nach 7,5 Jahren Korrosion – Sulfate, Silikate und Molybdate die wichtigsten Mineralneubildungen dar. Es wurde jedoch festgestellt, dass die Bildung, die Langzeitstabilität und die Sorptionseigenschaften dieser Minerale gegenüber den Seltenen Erden (SE) stark vom Korrosionsmedium sowie von der Entwicklung des geochemischen Milieus im Laufe der Versuchsdauer abhängen. In beiden Medien wurden mittels der REM/EDX Baryte unterschiedlicher Morphologie mit bis zu 15 Gew.-% Sr ( $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$ ) als langzeitstabile radionuklidbindende (Sr) Mineralneubildungen identifiziert. Weiterhin wurden in  $\text{MgCl}_2$ -reicher Lösung reine SE-Sulfate beobachtet. Die Bildung von SE-Sulfaten wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben. Die sekundären Silikat- und Molybdatbildungen auf den untersuchten Glasoberflächen unterscheiden sich in den beiden Salzlösungen stark in ihrem Sorptionsverhalten gegenüber den Lanthaniden und bezüglich ihrer Stabilität.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit lag darin, das Verständnis der Reaktionsmechanismen der Glaskorrosion bei Anwesenheit von metallischem Eisen zu vertiefen. Stahl spielt als umhüllendes Material des Glaskörpers im Endlager eine bedeutende Rolle (technische Barriere). Der Einfluss des metallischen Eisens auf die Lösungsmechanismen des Glases ist wiederum stark vom Korrosionsmedium und dem daraus resultierenden geochemischen Milieu abhängig. Die Glaskorrosion in geschlossenen Systemen wird u.a. kontrolliert von der in Lösung befindlichen freien, undissoziierten Kieselsäure. Es wurde festgestellt, dass Eisen bzw. dessen Korrosionsprodukte in bei-

den Lösungen (Wasser,  $\text{MgCl}_2$ -reiche Salzlösung) Einfluss auf die Konzentration der freien Kieselsäure in Lösung nehmen. Dadurch kann die Sättigungskonzentration von Kieselsäure erst nach größerem Glasumsatz erreicht werden, wodurch sich höhere Elementkonzentrationen in den Korrosionsmedien ergaben. Der Einfluss des Eisens auf die Elementfreisetzung in Wasser ist im Vergleich zu dem in  $\text{MgCl}_2$ -reicher Salzlösung vergleichsweise gering. Weiterhin wurde in der Salzlösung eine katalytische Wirkung des Eisens auf die Bildung von sekundären Molybdaten beobachtet, d.h. bei Anwesenheit von Eisen wurden diese Phasen sehr viel früher als in den Versuchen ohne Eisenzugabe beobachtet. Dies bedeutet, dass bei Anwesenheit von Eisen bzw. seiner Korrosionsprodukte die Immobilisierung von aus dem Glas gelösten SE beschleunigt wird.

Einen weiteren wichtigen Punkt im Zusammenhang mit der Mobilisierung bzw. Immobilisierung von aus dem Glas freigesetzten Radionukliden stellt der kolloidgetragene Transport von Radionukliden aus dem Nahfeld eines Endlagers dar. Das Abfallglas selbst kann aufgrund seiner Elementfreisetzung während eines Lösungsangriffes eine Quelle für eine Kolloidgeneration sein. Durch Sorption von Radionukliden an solche Kolloide und anschließenden Transport könnte somit eine Migration dieser Spezies aus dem Nahfeld eines Endlagers erfolgen. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Kolloidbildungsexperimente unter Verwendung chemisch einfach zusammengesetzter Modellgläser zeigen, dass neben den erwarteten Alumosilikat-Kolloiden auch Ca-reiche und Ti-reiche Kolloide mit Partikelgrößen zwischen 100 und 300 nm gebildet wurden. Unter Berücksichtigung der sehr komplizierten Zusammensetzungen von verglasten Nuklear-Abfällen wären eine Vielzahl weiterer Kolloidzusammensetzungen denkbar, auch die Eigenkolloidbildung (Aggregation von hydrolysierten Ionen durch Ausbildung von Oxo- oder Hydroxobrücken) von Actiniden und anderen Spaltprodukten.

## **Formation of secondary phases during the corrosion of vitrified nuclear waste**

### **Abstract**

The first aim of this work was the examination of the formation and long-term stability of secondary phases that form during an aquatic attack on simulated, vitrified nuclear waste. In the glasses used for the investigations actinides had been replaced by rare earth elements (chemical analogues), other radionuclides by inactive isotopes. For predictions about the long-term safety of nuclear waste disposals it is important to identify secondary phases that have formed during the glass corrosion process and to determine their stability. Two different saline solutions (rich in  $\text{MgCl}_2$  and in  $\text{NaCl}$ , respectively) are relevant as a corrosion medium for waste disposals. It showed that in such an environment sulfates, silicates and molybdates represent the main new formations of minerals after 7.5 years of corrosion. However, the formation, long-term stability and sorption characteristics of those minerals regarding rare earth elements depend to a high degree on the corrosion medium as well as on changes in the geochemical environment in the course of the experiment. By means of SEM/EDX barytes of different morphology with up to 15% w/w Sr ( $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$ ) were identified in both corrosion media; they were capable of binding long-term stable radionuclides like Sr. Furthermore, pure rare earth (RE) sulfates were observed in the saline solution rich in  $\text{MgCl}_2$ . This formation of RE-sulfates has not been described in the literature so far. Depending on the saline solution, the secondary silicate and molybdate minerals that formed on the glass surfaces differed noticeably in their sorption characteristics and their stability.

Another focus of the work was a more profound understanding of the glass corrosion mechanism in the presence of metallic iron since steel jackets are used as technical barriers for the vitrified nuclear waste in nuclear waste disposals. The influence of metallic iron on the dissolution mechanism of glass also depends on the corrosion medium and the resulting geochemical environment. The corrosion of glass in a closed system depends among other things on the amount of free, undissociated silicic acid. It could be shown that iron and its corrosion products had an influence on the concentration of free silicic acid in both water and saline solution rich in  $\text{MgCl}_2$ . As a result the saturation

concentration of silicic acid was not reached until a higher amount of glass had dissolved, leading to a higher element concentration in the corrosion media. This influence was more noticeable in saline solution rich in  $\text{MgCl}_2$  than in water. Furthermore, a catalytic effect of the iron on the formation of secondary molybdates was found in the saline solution; these phases had been observed much earlier compared to experiments without addition of any iron. This means that RE elements are immobilized faster if iron or corrosion products thereof are present.

Another important point in connection with the mobilization and immobilization of radionuclides released during glass corrosion is their colloidal migration out of the vicinity of a nuclear waste disposal; the waste glass itself can be a source for colloid generation due to the release of elements during an aquatic attack. By sorption of such radionuclides to colloids a migration over larger distances is possible. The experiments on colloid generation using chemically simple model glasses showed that apart from the expected aluminosilicate colloids also other colloids rich in Ca and Ti with sizes from 100 to 300 nm had been formed. Considering the very complex composition of vitrified nuclear waste a multitude of other colloid compositions is possible, as well as the formation of eigencolloids ("real colloids", aggregation of hydrolyzed ions through oxo or hydroxyl bridge formation) by actinides and other fission products.

## Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	V
1. Einleitung und Zielsetzung.....	1
2. Grundlagen und Stand der Forschung.....	5
2.1 Geochemische Nahfeldbedingungen bei der Endlagerung radio- aktiver Abfallgläser in geologischen Salzformationen .....	5
2.2 Physikalisch-chemische Eigenschaften von radioaktiven Abfallgläsern.....	7
2.2.1 Glasbildung und Glasstruktur .....	8
2.2.2 Struktureller Einbau von Radionukliden in Silikatgläser .....	13
2.2.3 Theoretische Grundlagen der Glaskorrosion.....	15
2.3 Sekundärphasenbildung: Immobilisierung von Radionukliden.....	21
2.4 Kolloidbildung bei der Glaskorrosion: Mobilisierung von Radionukliden .....	28
3. Experimentelles.....	30
3.1 Korrosionsmedien, pH-Wert-Bestimmung und analytische Methoden.....	30
3.2 Langzeitkorrosionsexperimente in hochkonzentrierten Salz- lösungen.....	33
3.3 Untersuchungen zum Einfluss von Eisen auf die Glaskorrosion und die Sekundärphasenbildung.....	35
3.3.1 Statische Versuchsreihen.....	35
3.3.2 Dynamische Versuchsreihen.....	38
3.3.3 In-situ Versuch zur Sekundärphasenbildung in einem möglichen Endlagerstandort (TSS-Versuch im Forschungsbergwerk Asse) ...	41
3.4 Untersuchungen zur Kolloidbildung während der Glaskorrosion .....	44
3.4.1 Funktionsweise und experimenteller Aufbau der Laser- induzierten Breakdown-Detektion.....	44
3.4.2 Versuchsdurchführung .....	46

---

4.	Ergebnisse und Diskussion.....	50
4.1	Langzeitkorrosionsexperimente in Lösung I und III .....	50
4.1.1	<i>pH-Wert-Entwicklung und Lösungszusammensetzung.....</i>	50
4.1.2	<i>Sorption/Co-Präzipitation von Lanthaniden und anderen relevanten Elementen in den Sekundärphasen .....</i>	52
4.1.3	<i>Zeitliche Entwicklung des Korrosionsprozesses – Vergleich mit Kurzzeitkorrosionsversuchen von bis zu drei Jahren Versuchsdauer.....</i>	71
4.1.4	<i>Sekundärphasenbildung und -langzeitstabilität unter endlagerrelevanten Randbedingungen.....</i>	85
4.2	Untersuchungen zur Glaskorrosion und Sekundärphasenbildung bei Anwesenheit von Eisen .....	89
4.2.1	<i>Statische Versuchsreihen.....</i>	89
4.2.1.1	<i>Reaktion mit Wasser.....</i>	89
4.2.1.2	<i>Reaktion mit Salzlösung II.....</i>	99
4.2.2	<i>Dynamische Versuchsreihen.....</i>	116
4.2.2.1	<i>Zeitliche Entwicklung der Durchflussexperimente .....</i>	116
4.2.3	<i>Identifizierung der Sekundärphasen des Asse-Versuchs und Vergleich mit den Laborexperimenten .....</i>	123
4.2.4	<i>Gesamtbild des Eiseneinflusses auf die Glaskorrosionsprozesse im Nahfeld eines Endlagers .....</i>	129
4.3	Kolloidmessungen mittels der Laser-induzierten Breakdown-Detektion und der Rasterelektronenmikroskopie .....	132
4.3.1	<i>Konsequenzen für den Radionuklidtransport bei der HAW-Glaskorrosion unter Nahfeldbedingungen.....</i>	141
5.	Schlussfolgerungen.....	142
6.	Anhang .....	147
I.	Zusammensetzungen der Gläser „Simulat“, „R7T7“, „GP-WAK I“ und „GP-WAK Ia“ .....	147
II.	Herstellung des Glasproduktes „GP-WAK Ia“.....	148
III.	Homogenitätsprüfung des Glases.....	149

---

IV.	Stahlzusammensetzung und Herstellung der Stahlchips.....	150
V.	Herstellung der Salzlösungen I, II und III .....	151
VI.	Tabellen der pH-Werte (Kap. 4.2.1) .....	152
VII.	Tabellen der Lösungszusammensetzungen und $NL_r$ -Werte (Kap. 4.2.1).....	154
VIII.	pH-Werte und Freisetzungsraten von Si, Mg, Na und Ca der Durchflusseexperimente (Kap. 4.2.2).....	166
IX.	Breakdown-Wahrscheinlichkeiten der Kolloidversuche (Kap. 4.3).....	169
7.	Abbildungsverzeichnis .....	171
8.	Tabellenverzeichnis .....	176
9.	Abkürzungsverzeichnis.....	179
10.	Literaturverzeichnis.....	183



## Zusammenfassung

Ein Ziel dieser Arbeit war es, die Bildung sowie die Langzeitstabilität von Sekundärphasen zu untersuchen, die sich während eines aquatischen Angriffs aus simulierten nuklearen Abfallgläsern bilden. Zu diesem Zweck wurden Glaskorrosionsexperimente bearbeitet, bei denen die Gläser für 7,5 Jahre bei 190°C in zwei endlagerrelevanten Salzlösungen (MgCl<sub>2</sub>-reich bzw. NaCl-reich) korrodiert wurden und mit aus der Literatur bekannten Ergebnissen aus kürzeren Korrosionsexperimenten (Versuchsdauer bis zu drei Jahren) verglichen. Um Aussagen über den allgemeinen Korrosionsverlauf treffen zu können wurde auch die Lösungschemie der Korrosionsmedien in die Betrachtungen mit einbezogen. Bei den verwendeten Gläsern wurden die Actiniden durch Seltene Erden Elemente (als chemische Analoga), die restlichen Radionuklide durch inaktive Isotope ersetzt.

Die Identifizierung von während des Glaskorrosionsprozesses gebildeten Sekundärphasen und die Kenntnis von deren Stabilität ist für Aussagen über die Langzeitsicherheit eines Endlagers von großer Bedeutung. Während der Auflösung von nuklearen Abfallgläsern werden Radionuklide in die Lösung freigesetzt. Sekundärphasen sind in der Lage, diese mobilisierten Spezies teilweise in ihre Kristallstrukturen einzubauen (durch Inkorporation und Adsorption) und somit einer Migration in die Geo- und Biosphäre zu entziehen.

In beiden Salzlösungen stellen Sulfate, Silikate und Molybdate die wichtigsten Mineralneubildungen dar. Es wurde jedoch festgestellt, dass die Bildung, die Langzeitstabilität und die Sorptionseigenschaften dieser Minerale gegenüber den Seltenen Erden (SE) stark vom Korrosionsmedium sowie von der Entwicklung des geochemischen Milieus im Laufe der Versuchsdauer abhängen. Ein wichtiger Punkt hierbei sind die verschiedenen pH-Wert-Entwicklungen der beiden unterschiedlichen Korrosionsmedien. Während sich in den Versuchen mit MgCl<sub>2</sub>-reicher Lösung (Lösung I) nach 7,5 Jahren Versuchsdauer pH-Werte von 3 - 3,5 einstellten, zeigten die NaCl-reichen Probelösungen (Lösung III) pH-Werte zwischen 7 und 8.

In beiden Salzlösungen wurden mittels der REM/EDX Baryte unterschiedlicher Modifikation mit bis zu 15 Gew.-% Sr ((Ba,Sr)SO<sub>4</sub>) als langzeitstabile radionuklidbindende (Sr) Mineralneubildungen identifiziert. Zusätzlich wurden in Lösung I SE-Sulfate (La,Ce,Nd,Gd)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und Baryt-Kristalle mit bis zu 5 Gew.-% SE nachgewiesen. Die Bildung von SE-Sulfaten wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben. In Lösung III wurden neben (Ba,Sr)SO<sub>4</sub> auch Baryt-Kristalle mit geringen Mengen (< 5 Gew.-%) an Ce identifiziert.

Die sekundären Silikatbildungen auf den untersuchten Glasoberflächen unterscheiden sich in den beiden Salzlösungen stark in ihrem Sorptionsverhalten gegenüber den Lanthaniden. Auf den in MgCl<sub>2</sub>-reicher Lösung I korrodierten Glasproben mit niedrigeren pH-Werten wurden in den beobachteten ausgedehnten Schichten an hydratisierten Mg-Silikaten keine signifikante Menge an SE detektiert. Im Gegensatz dazu zeigten die unterschiedlichen Modifikationen an tonmineralähnlichen hydratisierten Ca-Mg-Silikaten (Kugeln, Fasern, Blättchen) auf den in NaCl-reicher Lösung ausgelaugten Gläsern SE-Konzentrationen von bis zu 35 Gew.-%. Dieser Sachverhalt kann auf das unterschiedliche Adsorptionsvermögen von Tonmineralen in Bezug auf die Lanthaniden bei unterschiedlichen pH-Werten zurückgeführt werden.

Die Molybdatbildungen auf den Glasoberflächen zeigen aufgrund der verschiedenen pH-Werte der Salzlösungen ebenfalls ein sehr unterschiedliches Verhalten. Während die in Lösung I beobachteten SE- bzw. Ba-SE-Molybdate infolge der niedrigen pH-Werte Auflösungserscheinungen (Ätzgruben) zeigen, weisen die im leicht alkalischen Milieu (Lösung III) gebildeten Ca-Molybdate (Powellite) keine signifikanten SE-Gehalte auf. Weiterhin wurden im Verlauf des Literaturvergleichs Anzeichen dafür festgestellt, dass Molybdate im alkalischen Milieu (pH > 8) ebenfalls zur Auflösung neigen und somit nicht grundsätzlich als stabile radionuklidbindende Sekundärphasen anzusehen sind.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit lag darin, das Verständnis der Reaktionsmechanismen der Glaskorrosion bei Anwesenheit von metallischem Eisen zu vertiefen. Stahl spielt als umhüllendes Material des Glaskörpers im Endlager eine nicht zu vernachlässigende Rolle (technische Barriere). Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl statische

Versuchsreihen mit unterschiedlichen Zugaben an metallischem Eisenpulver (bzw. Stahl) in Wasser und einer  $MgCl_2$ -reichen Lösung bei Raumtemperatur,  $50^\circ C$  und  $80^\circ C$  (Gesamtversuchsdauer: 720 Tage), als auch dynamische Versuche unter kontrollierten Bedingungen ( $pH = 4$ ,  $80^\circ C$ ) mit und ohne Ferrihydrit-Kolloiden in Wasser durchgeführt. Ferner standen Glasproben aus einem in-situ-Versuch (TSS-Versuch) im Forschungsbergwerk Asse zur Verfügung, die teilweise zusammen mit einer Stahlfolie für 10,2 Jahre bei ca.  $90^\circ C$  und ca.  $200^\circ C$  in kompaktiertem Salz ( $NaCl$ , mit kleinen Anteilen von Anhydrit) gelagert wurden.

Der Einfluss des metallischen Eisens auf die Lösungsmechanismen des Glases ist wiederum stark vom Korrosionsmedium und dem daraus resultierenden geochemischen Milieu abhängig. Die Glaskorrosion in geschlossenen Systemen wird u.a. kontrolliert von der in Lösung befindlichen freien, undissoziierten Kieselsäure. Diese strebt während des Korrosionsprozesses einem Sättigungswert entgegen. Nach Überschreiten dieses Sättigungswertes werden die Glaskorrosionsraten aufgrund der verminderten Glasmatrixauflösung (Hydrolyse des Glasnetzwerkes) immer kleiner. Es wurde festgestellt, dass Eisen bzw. dessen Korrosionsprodukte in beiden Lösungen (Wasser,  $MgCl_2$ -reiche Salzlösung) Einfluss auf die Konzentration der freien Kieselsäure in Lösung nehmen, indem Kieselsäure an den Oberflächen der vorhandenen eisenhaltigen Partikel adsorbiert wird oder die Kieselsäure mit Fe-Ionen aus der Lösung sekundäre Fe-Si-Phasen bildet. Dadurch kann die Sättigungskonzentration von Kieselsäure erst nach größerem Glasumsatz erreicht werden, wodurch sich höhere Elementkonzentrationen in den Korrosionsmedien ergaben. Weiterhin wurde beobachtet, dass die Langzeitkorrosionsraten auch bei Anwesenheit von Eisen im Laufe der Versuchsdauer abnahmen. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die für eine Adsorption von Kieselsäure zur Verfügung stehenden Plätze an den Oberflächen der eisenhaltigen Phasen mit der Zeit aufgebraucht wurden.

Der Einfluss des Eisens in Wasser ist im Vergleich zu dem in  $MgCl_2$ -reicher Salzlösung vergleichsweise gering. In Wasser stellen sich innerhalb der ersten Tage pH-Werte von etwa 10 ein, was zur Folge hat, dass sich das zugesetzte Eisenpulver bzw. der Stahl passiviert, d.h. sich mit einer dünnen oxidischen Oberflächenschicht vor weiterer Oxidation schützt. Daher stehen der Kieselsäure nur wenig Sorptionsplätze zur Verfügung,

und es befinden sich auch nur sehr wenige Fe-Ionen für eine mögliche Sekundärphasenbildung in der Lösung. In der  $MgCl_2$ -reichen Salzlösung dagegen herrschen pH-Werte zwischen 4 und 7, wodurch das zugesetzte Eisen in großen Mengen oxidiert werden kann. Mit dieser Oxidation ist einerseits eine Vergrößerung der Oberfläche verbunden, andererseits stehen hohe Konzentrationen von Fe-Ionen für die Bildung von sekundären Fe-Si-Phasen zur Verfügung.

In  $MgCl_2$ -reicher Lösung wurde ferner eine katalytische Wirkung des Eisens auf die Bildung von sekundären Molybdaten beobachtet, d.h. bei Anwesenheit von Eisen wurden diese Phasen sehr viel früher (bereits nach 90 Tagen Versuchsdauer) als in den Versuchen ohne Eisenzugabe beobachtet. Hier wurden erst nach 720 Tagen (bei  $80^\circ C$ ) erste Abscheidungen von Molybdaten nachgewiesen. Die beiden Molybdate weisen unterschiedliche Morphologien auf, beide enthalten jedoch Lanthaniden. Dies bedeutet, dass bei Anwesenheit von Eisen bzw. seiner Korrosionsprodukte die Immobilisierung von aus dem Glas gelösten SE beschleunigt wird.

Einen weiteren wichtigen Punkt im Zusammenhang mit der Mobilisierung bzw. Immobilisierung von aus dem Glas freigesetzten Radionukliden stellt der kolloidgetragene Transport von Radionukliden aus dem Nahfeld eines Endlagers dar. Das Abfallglas selbst kann aufgrund seiner Elementfreisetzung während eines Lösungsangriffes eine Quelle für eine Kolloidgeneration sein. Vor allem die aus dem Glas gelöste Kieselsäure kann durch Kondensationsreaktionen Kolloide bilden. Durch Sorption von Radionukliden an solche Kolloide und anschließenden Transport könnte somit eine Migration dieser Spezies aus dem Nahfeld eines Endlagers erfolgen. Die Kolloidbildung während der Glaskorrosion wurde im Rahmen dieser Arbeit anhand chemisch einfach zusammengesetzter Silikatgläser unter Anwendung der Laser-induzierten Breakdown-Detektion (LIBD) und der REM/EDX untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass neben den erwarteten Alumosilikat-Kolloiden auch Ca-reiche und Ti-reiche Kolloide mit Partikelgrößen zwischen 100 und 300 nm gebildet wurden. Unter Berücksichtigung der sehr komplizierten Zusammensetzungen von nuklearen Abfallgläsern wären eine Vielzahl weiterer Kolloidzusammensetzungen denkbar, auch die Eigenkolloidbildung von Actiniden und anderen Spaltprodukten.

Abschließend lässt sich zusammenfassend sagen, dass die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse und die daraus gewonnenen neuen Erkenntnisse die komplexen Abläufe bei Zutritt von Lösungen an ein Abfallgebinde in einem Endlager für radiotoxische Stoffe verdeutlichen. Aus den durchgeführten Langzeitkorrosionsversuchen ergaben sich – im Vergleich zu Korrosionsexperimenten mit Versuchszeiten von bis zu drei Jahren – sehr unterschiedliche Ergebnisse in Bezug auf die Stabilität der Sekundärphasen und deren Inkorporationseigenschaften gegenüber Lanthaniden und anderen relevanten Elementen. Weiterhin konnten die Kenntnisse über den Einfluss des Eisens auf die Glaskorrosion vertieft werden. Die Kolloidbildungsexperimente lieferten einen ersten qualitativen Hinweis auf eine mögliche kolloidgebundene Radionuklidmigration, quantitative weiterführende Experimente sind zur genauen Systembeschreibung jedoch unerlässlich.



## 1. Einleitung und Zielsetzung

Neben mit fossilen Brennstoffen betriebenen Kraftwerken leisten Kernkraftwerke einen großen Beitrag zur Energieerzeugung. Derzeit sind weltweit insgesamt 439 Anlagen in Betrieb, die rund 16 - 17 % des Gesamtenergiebedarfs abdecken. In der Bundesrepublik Deutschland stellen 19 Kernkraftwerke ca. 30 % des Strombedarfs bereit (Stand: 12/2001; Quelle: Kernenergie: Weltreport 2001; atw, 4/2002).

Während der Energieerzeugung in Kernreaktoren reichern sich durch Kernspaltung und Neutroneneinfang Spaltprodukte und Actiniden in den Kernbrennstäben an. Nach Entnahme der Kernbrennstäbe aus einem Reaktor stellen diese somit hochradioaktive Abfälle dar, für deren Entsorgung derzeit zwei unterschiedliche Konzepte vorliegen: einerseits eine direkte Endlagerung der abgebrannten Brennelemente in speziellen Behältnissen, andererseits die Abtrennung der wiederverwertbaren Kernbrennstoffe (Uran und Plutonium) von den Spaltprodukten und die anschließende Immobilisierung und Endlagerung der Abfalllösungen (ROTH & WEISENBURGER, 2001).

Bei der Wiederaufarbeitung von Brennelementen unter Anwendung des PUREX-Verfahrens (Plutonium and Uranium Recovery by Extraction) fallen salpetersaure, radionuklidhaltige Lösungen an, die nicht direkt endgelagert werden können, sondern zunächst zur Immobilisierung der Radionuklide verfestigt werden müssen. Der derzeit einzige großtechnisch ausgereifte Prozess, diese Lösungen in eine feste, lagerfähige Abfallform zu überführen, stellt die Verglasungstechnologie dar. Dabei werden die Abfalllösungen, bis auf wenige Ausnahmen, in Alkaliborosilikatgläser eingeschmolzen (LUTZE, 1993).

Die Endlagerung nuklearer Abfallstoffe soll durch die Einlagerung in tiefe geologische Formationen erfolgen. Um eine möglichst hohe Langzeitsicherheit eines solchen Endlagers zu gewährleisten, ist ein Multibarrierensystem bestehend aus technischen, geotechnischen und geologischen Barrieren vorgesehen. Die zur Radionuklid-Immobilisierung endkonditionierten Abfälle (z. B. Zementierung bei schwach bis mittelaktiven bzw. Verglasung bei hochaktiven Abfällen), sowie umhüllende metallische Abfallbehälter (Fässer, Kokillen, Pollux-Behälter) stellen hierbei die technischen Barrieren dar.

Nach der Einlagerung dieser Abfallgebinde im Wirtsgestein (geologische Barriere) werden die verbleibenden Hohlräume der Einlagerungsschächte mit Versatzmaterialien (geotechnischen Barrieren) verfüllt. Je nach Abfallform und Wirtsgestein (Salzdom, Granit, Tonformation) kommen u.a. Salzgrus, Magnesiumoxid, Zemente und Tone als geotechnische Barrieren in Betracht. Zusätzlich sind untertägige Damm- und Abschlussbauwerke in den Endlagern vorgesehen. Diese Kombination aus unterschiedlichen Barrieren soll bei einem möglichen Eintritt von Lösungen in ein Endlager (Grundwasser, meteorische Wässer) vor einer Remobilisierung der Radionuklide aus den Abfallgebänden und deren Migration in die Geo- und Biosphäre schützen.

Gelangen wässrige Lösungen in das Nahfeld eines Endlagers (Störfallszenario), unterliegen die Abfallgebinde sowie die umliegenden geotechnischen Barrieren einer Vielzahl chemischer Reaktionen. Durch ablaufende Lösungs- und Transportprozesse können Radionuklide aus den Abfallgebänden remobilisiert und aus dem Nahfeld eines Endlagers transportiert werden. Die Migration von radiotoxischen Spezies wiederum kann durch Sorptions- und Fällungsprozesse (Sekundärphasenbildung) reduziert bzw. blockiert werden. Die Sekundärphasenbildung während der Glaskorrosion spielt in diesem Zusammenhang eine zentrale Rolle, da die entstehenden Mineralneubildungen teilweise in der Lage sind, die aus dem Abfallgebinde freigesetzten Radionuklide in ihre Strukturen einzubauen und somit wieder zu immobilisieren. Wichtig hierbei sind die Identifizierung von Sekundärphasen, die Radionuklide sorbieren (Adsorption, Inkorporation), und Untersuchungen zu deren Langzeitstabilität.

Zu dieser Fragestellung wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Korrosionsexperimente mit simulierten Abfallgläsern untersucht, die für 7,5 Jahre in zwei endlagerrelevanten Salzlösungen ( $MgCl_2$ -reich bzw.  $NaCl$ -reich) bei  $190^\circ C$  gelagert waren. Anschließend erfolgte ein Vergleich mit Literaturdaten aus kürzeren Korrosionsexperimenten (mit bis zu drei Jahren Versuchsdauer), die unter den gleichen Bedingungen durchgeführt worden waren (ROTHER et al., 1992; ABDELOUAS et al., 1995; GRAMBOW et al., 1996; LUCKSCHEITER & NESOVIC, 1996; ABDELOUAS et al., 1997), um die zeitliche Entwicklung der Lösungsschemie sowie die Langzeitstabilität der einzelnen Sekundärphasen zu verfolgen.

Die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen technischen und geotechnischen Barrieren während ablaufender Lösungs- und Fällungsreaktionen sind ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt, der in der Langzeitsicherheitsanalyse eines Endlagers berücksichtigt werden muss. Hierzu gehört auch die wechselseitige Beeinflussung von Glas und umhüllendem metallischem Behälter. In der Literatur sind einige Daten zum Einfluss von Eisen bzw. dessen Korrosionsprodukten auf die Glaskorrosion zu finden (MCVAY & BUCKWALTER, 1983; PEDERSON et al., 1983; SHADE et al., 1984; MCGRAIL, 1986; BART et al., 1987; GRAMBOW, 1987; IMAKITA et al., 1994; INAGAKI et al., 1996; MITSUI & AOKI, 2001). Eine detaillierte Untersuchung der sich bildenden Sekundärphasen und Angaben über eine mögliche Inkorporation von Radionukliden in die Mineralneubildungen oder in Korrosionsprodukte des Eisens existiert bisher aber nicht. Weiterhin fehlen Langzeitversuche in endlagerrelevanten  $MgCl_2$ -reichen Salzlösungen. Daher wurde in dieser Arbeit der Einfluss von Eisen auf die Glaskorrosion, vor allem in Hinblick auf die Sekundärphasenbildung, systematisch untersucht. Es wurden statische Versuchsreihen (Batch-Experimente) mit einem Simulatglas in einer endlagerrelevanten  $MgCl_2$ -reichen Lösung sowie, zum Vergleich, in Wasser bei 25 °C, 50 °C und 80 °C über einen Gesamtzeitraum von zwei Jahren durchgeführt. Ergänzend dazu wurden Durchflussexperimente durchgeführt, um den Einfluss von Ferrihydrit-Kolloiden auf die Glaskorrosion unter kontrollierten Bedingungen ( $pH = 4$ ,  $T = 80^\circ C$ ) zu untersuchen. Weiterhin standen Glasproben aus einem in-situ Versuch im Forschungsbergwerk Asse (TSS-Versuch, TSS = Thermische Simulation der Streckenlagerung) zur Bearbeitung zur Verfügung. Bei diesen Proben handelte es sich um Glasproben, die entweder einzeln für sich oder zusammen mit Stahlfolien für 10,2 Jahre in kompaktiertem Salz bei ca. 90 °C bzw. ca. 200 °C eingelagert worden waren.

Der dritte Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf Untersuchungen zur Kolloidbildung während der Glaskorrosion. Aufgrund ihrer Größe zwischen 1 und 1000 nm (SHAW, 1980) weisen Kolloide im Verhältnis zu ihrer Masse eine große Oberfläche auf, die für hohe Sorptionskapazitäten zahlreicher Schadstoffe verantwortlich ist. Insbesondere kleine Partikel weisen eine hohe Mobilität auf und können daher als Teil der mobilen Phase angesehen werden (KNOPP, 1996). Anders als gelöste ionische Spezies in Flüssigkeiten dringen Teilchen aufgrund ihrer Größe nicht in kleine Porenräume der Geomatrix ein und können dadurch eine höhere Migrationsgeschwindigkeit in strömenden Fluiden

erreichen (ARTINGER et al., 1998). Derartige Nano-Partikel vermögen Schadstoffe wie Radionuklide, über die thermodynamische Löslichkeit ihrer Verbindungen hinaus in Flüssigkeiten zu stabilisieren (KIM, 1986; KIM, 1991; KIM, 1994) und dadurch über weite Strecken zu transportieren (MCCARTHY, 1986; KIM et al., 1987; NUTTAL & LONG, 1993). So wurde beispielsweise nach den Atomtests auf den amerikanischen Testgeländen von Los Alamos und in Nevada ein Pu(IV)-Transport über wesentlich größere Distanzen beobachtet, als durch die Anwendung von Zwei-Phasen-Modellen (fest/flüssig) zu erwarten war (HOFMANN, 2001).

In einem Endlager stellt das Abfallglas aufgrund seiner komplexen Zusammensetzung eine potentielle Quelle für Kolloide dar. Bei Auflösungsprozessen der Silikatglasmatrix entsteht u.a. freie Orthokieselsäure ( $H_4SiO_4$ ), welche durch Polykondensationsreaktionen Kolloide bilden kann. Bei einer Einbindung radiotoxischer Spezies (Adsorption, Inkorporation) während der Polykondensation könnten die aus dem Abfallglas freigesetzten Radionuklide kolloidal in der mobilen Phase stabilisiert werden und dadurch vermehrt aus dem Nahfeld eines Endlagers in die Geo- und Biosphäre gelangen.

Die Laser-induzierte Breakdown-Detektion (LIBD) stellt eine sehr empfindliche Methode zur Charakterisierung von Kolloiden dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde unter Anwendung der LIBD die Kolloidbildung während der Glaskorrosion von Silikatgläsern unterschiedlicher Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Zeit (30 Tage) qualitativ untersucht. Die Größe und die Zusammensetzung der während des Korrosionsprozesses gebildeten Kolloide wurde anschließend mit Hilfe der REM/EDX ermittelt.

## 2. Grundlagen und Stand der Forschung

### 2.1 Geochemische Nahfeldbedingungen bei der Endlagerung radioaktiver Abfallgläser in geologischen Salzformationen

Abgesehen von einer Tiefenendlagerung radioaktiver Abfälle in massiven Tonformationen oder Granitgesteinen werden aufgrund der günstigen Eigenschaften von Steinsalz mächtige Salzformationen für die Erstellung eines Endlagers in Betracht gezogen. Besonders die hohe Plastizität und Wärmeleitfähigkeit des Salzes sowie die geringe Durchlässigkeit für Wasserzuläufe von außen spielen hierbei eine wichtige Rolle (PAPP, 1997).

Ein Wasserzutritt (Grundwässer, meteorische Wässer) in einen Salzstock und somit das Auftreten von Salzlösungen in einem Endlager kann allerdings nicht vollständig ausgeschlossen werden. Weiterhin muss damit gerechnet werden, dass während der Kristallisation der Salze (durch Meerwassereindunstung) oder durch anschließende Metamorphoseprozesse Lösungsreste (sog. „Gebirgslösungen“) im Salzgestein oder in Form von Fluideinschlüssen in den Salzmineralen selbst gespeichert sein können. Diese möglichen Lösungsvorkommen können in ihrer Zusammensetzung in weiten Bereichen variieren, wobei die Konzentrationen der Hauptkomponenten durch Gleichgewichte des hexären Systems (Na-K-Ca-Mg-Cl-SO<sub>4</sub>) ozeanischer Salze gegeben sind (PAPP, 1997).

Nach Erkundung möglicher Endlagerstandorte in Salzformationen in Deutschland wurden vom „Arbeitskreis für HAW-Produkte“ (Stellungnahme Nr. 3) für die Durchführung von Korrosionsexperimenten an radioaktiven Abfallgläsern (HAW-Gläser, HAW = High Active Waste) drei hochkonzentrierte Referenzsalzlösungen definiert (KIENZLER & LOIDA, 2001). Die chemischen Zusammensetzungen, die Ionenstärken und die in Bezug auf das erhöhte Diffusionspotential korrigierten pH-Werte dieser Salzlösungen (vgl. Kap. 3.1) sind in Tab. 2.1 zusammengestellt.

Alle drei Salzlösungen sind mit Halit (NaCl), die Lösungen II und III zusätzlich mit Anhydrit (CaSO<sub>4</sub>) gesättigt. Lösung III stellt eine Lösung dar, welche beim Ausheizen des

Wirtsgesteins auftreten kann (z.B. im Salzstock Gorleben, mittlere Zusammensetzung des Wirtsgesteins: 93 % Halit, 5 % Anhydrit, 2 % Polyhalit). Die Genese von Lösung II ist noch nicht geklärt. Lösung I ist eine bei 55°C am Punkt Q des quinären, wässrigen Systems (Na-K-Mg-Cl-SO<sub>4</sub>) ozeanischer Salze gesättigte Lösung (Sättigung bezüglich Halit (NaCl), Kainit (KMgClSO<sub>4</sub> · 3 H<sub>2</sub>O), Sylvin (KCl) und Carnallit (KMgCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O)) (EUGSTER et al., 1980). Sie wird auch als Q-Lauge bezeichnet und entsteht in einem Salzstock bei der Berührung von NaCl-gesättigten Lösungen mit Kaliflözen (KIENZLER & LOIDA, 2001).

**Tab. 2.1:** Zusammensetzungen der Salzlösungen I - III  
(alle Angaben in mol/kg H<sub>2</sub>O)

Element	Salzlösung I	Salzlösung II	Salzlösung III
Na <sup>+</sup>	0,378	0,083	6,036
K <sup>+</sup>	0,967	0,022	0,037
Mg <sup>2+</sup>	4,471	5,401	0,018
Ca <sup>2+</sup>	-	0,316	0,021
Cl <sup>-</sup>	9,933	11,538	6,036
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,177	0,0006	0,058
pH	6,53	6,28	6,85
Ionenstärke	14,9	17,3	6,2

Gelangen hochkonzentrierte MgCl<sub>2</sub>- bzw. NaCl-reiche Salzlösungen in das Nahfeld eines Endlagers, werden die herrschenden pH-Werte und Redoxbedingungen durch die Radiolyse und die Behälterkorrosion verändert. Die Radiolyse führt zur Bildung von Wasserstoff, Sauerstoff und gelösten Chloriten wie ClO<sup>-</sup> und ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> (KELM & BOHNERT, 1996). Aufgrund der höheren Mobilität des Wasserstoffs wird die Nettobilanz der Radiolyse oxidierend. Demgegenüber steht die Wasserstofffreisetzung während der Behälterkorrosion, welche die aus der Radiolyse hervorgehenden oxidierenden Bedingungen ausgleichen kann (KIM & GRAMBOW, 1999).

Die zu erwartenden pH-Werte im Nahfeld eines Endlagers sind von der Zusammensetzung der an den Abfall gelangenden Salzlösungen und von den ablaufenden chemi-

schen Prozessen (Lösungs-, Transport- und Fällungsmechanismen) abhängig. Bisherige statische Glaskorrosionsuntersuchungen mit den  $MgCl_2$ -reichen Salzlösungen I und II haben eine Entwicklung zu pH-Werten zwischen 3 und 4 gezeigt. Im Gegensatz dazu wurden in der  $NaCl$ -reichen Lösung III maximale pH-Werte zwischen 9 und 10 erreicht (KIM & GRAMBOW, 1999).

Durch den radioaktiven Zerfall kurzlebiger Isotope des im Abfallgebände vorhandenen Radionuklidinventars und der damit verbundenen Wärmeentwicklung werden sich die Temperaturen im Nahfeld eines Endlagers in den ersten Jahren erhöhen. Durch gezielte Planung und Steuerung des jeweiligen Radionuklidinventars im Abfallgebände und durch die Endlagergeometrie kann die jeweilige Maximaltemperatur im Nahfeld eines Endlagers gesteuert werden. Im Falle einer Einlagerung im Salz werden maximale Temperaturen von  $200^\circ C$ , im Granit von  $100^\circ C$  und in Tongestein von  $90^\circ C$  angestrebt. Nach ca. 1000 Jahren wird die Temperatur auf die jeweilige umliegende Gesteinstemperatur zurückgefallen sein (LUTZE & GRAMBOW, 1992; PAPP, 1997).

## 2.2 Physikalisch-chemische Eigenschaften von radioaktiven Abfallgläsern

Großtechnisch werden heute weltweit Alkaliborosilikatgläser zur Verglasung hochradioaktiver Lösungen eingesetzt, da sie sich durch eine hohe Löslichkeit einer großen Bandbreite an Oxiden auszeichnen. Ein weiterer Vorteil besteht in ihren niedrigen Schmelztemperaturen ( $900^\circ C$  -  $1200^\circ C$ ), wodurch auch die Immobilisierung von leichtflüchtigen Radionukliden wie Cäsium oder Technetium während des Verglasungsprozesses ermöglicht wird (ROTH & WEISENBURGER, 2001).

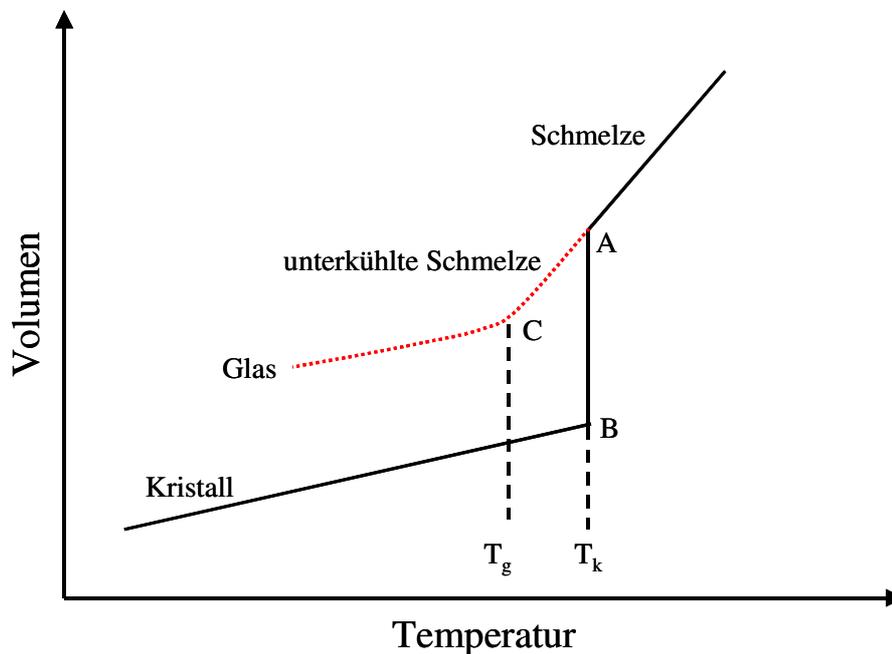
Für die Verglasung wurden spezielle Glasrezepturen entwickelt und optimiert (z. B. von LUCKSCHEITER & NESOVIC, 1996), die sowohl in Bezug auf die Einschmelzprozesstechnik (Viskosität, elektrische Leitfähigkeit) als auch im Hinblick auf die Glasqualität (Kristallisationsneigung, hydrolytische Beständigkeit) hohen Anforderungen genügen. Neben 40 - 50 Gew.-%  $SiO_2$ , ca. 20 Gew.-%  $B_2O_3$  und  $Al_2O_3$  sowie bis zu 20 Gew.-% Netzwerkwandlern ( $Na_2O$ ,  $Li_2O$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$  und  $MgO$ ), enthalten die Glasprodukte zwischen 15 und 20 Gew.-% HAW-Oxide (High-Active-Waste), die sich aus Spaltproduk-

ten, Actiniden, Prozesschemikalien und aus Korrosionsoxiden der Prozessanlagen zusammensetzen (LUTZE, 1993). Die für diese Arbeit relevanten Glaszusammensetzungen sind in Tab. A1 im Anhang zusammengestellt.

### 2.2.1 Glasbildung und Glasstruktur

#### Glasbildung

Als Gläser werden anorganische, meist oxidische Schmelzprodukte bezeichnet, die während der Abkühlung erstarren, ohne zu kristallisieren. Sie entstehen unter der Voraussetzung, dass während des Erstarrens einer Schmelze die Abkühlgeschwindigkeit höher ist als die Kristallisationsrate. Der Unterschied zwischen Kristallisation und Glasbildung ist schematisch in Abb. 2.1 anhand der Temperatur-Volumen-Entwicklung während der Abkühlung einer Schmelze dargestellt.



**Abb. 2.1:** Temperatur-Volumen-Verlauf bei der Kristallisation und der Glasbildung  
 $T_k$  = Kristallisationstemperatur  
 $T_g$  = Transformationstemperatur

Das Volumen einer Schmelze nimmt mit sinkender Temperatur stetig ab. Ist die Abkühlgeschwindigkeit klein genug, beginnt bei  $T_k$  die Kristallisation (A), die bei konstanter Temperatur verläuft (A-B). Nach der Kristallisation nimmt das Volumen des entstandenen Kristalls aufgrund seines kleineren Ausdehnungskoeffizienten langsamer ab als das der Schmelze. Es handelt sich hierbei um einen Phasenübergang erster Ordnung. Der gebildete Kristall befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Schmelze. Bei hoher Abkühlgeschwindigkeit bleibt bei Erreichen von  $T_k$  die Kristallisation aus und die unterkühlte Schmelze bewegt sich entlang der Linie A-C. Bei Erreichen der Transformationstemperatur  $T_g$  (C) geht die Schmelze infolge ihrer steigenden Viskosität in den thermodynamisch metastabilen Glaszustand über. Bei Gläsern spricht man auch von „eingefrorenen Flüssigkeiten“ (SCHOLZE, 1988).

### ***Glasstruktur***

Durch Beugungsexperimente (Röntgen-, Elektronen- und Neutronenbeugung) und anschließende Fouriertransformation der Beugungsdiagramme können Atompaar-Verteilungsfunktionen ( $g(r)$ ) gewonnen werden.

Die durchschnittliche Anzahldichte ( $\rho_0$ ) von Atomen in einem Material wird gegeben durch die Anzahl der Atome ( $n$ ) im Gesamtvolumen ( $V$ )

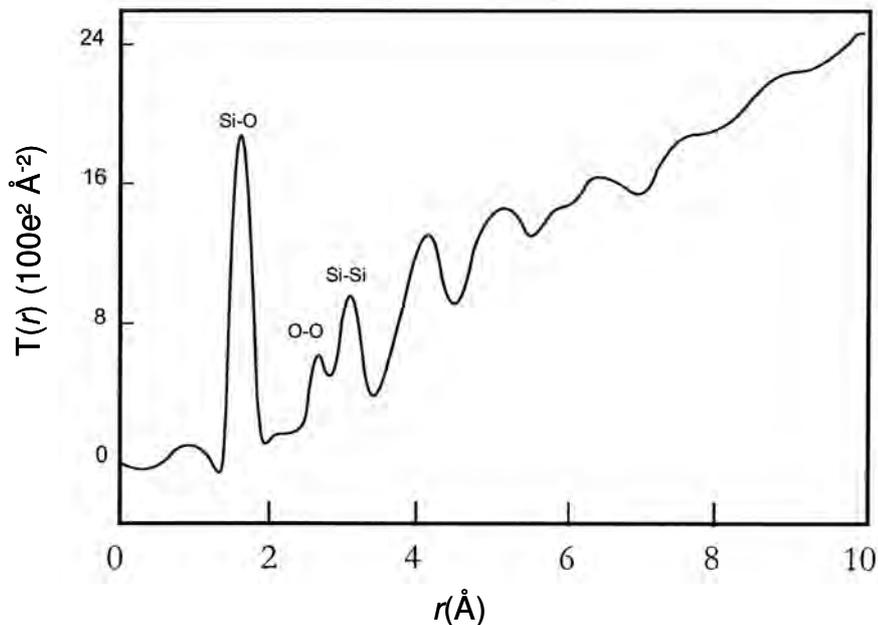
$$\rho_0 = \frac{n}{V} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

und die Wahrscheinlichkeit ( $dp$ ), mit welcher man im Abstand ( $r$ ) von einem Ursprungsatom ein weiteres Atom auffindet, kann durch den Term

$$dp = \rho_0 g(r) dr \quad (\text{Gl. 2.2})$$

angegeben werden. Die Darstellung und Analyse einer Atompaar-Verteilungsfunktion als Gesamtkorrelationsfunktion  $T(r) = 4\pi r \rho_0 g(r)$  oder als Differentialkorrelationsfunktion  $D(r) = [4\pi r \rho_0 g(r) - 4\pi r \rho_0]$  erlaubt Rückschlüsse auf die Nah- bzw. Fernordnung innerhalb des untersuchten Materials (WRIGHT, 1994).

In Abb. 2.2 ist die Gesamtkorrelationsfunktion von Silikatglas dargestellt. Sie zeigt innerhalb kurzer Abstände drei scharfe Maxima, die den Atomparkorrelationen von Si-O ( $r \approx 1,63 \text{ \AA}$ ), O-O ( $r \approx 2,65 \text{ \AA}$ ) und Si-Si ( $r \approx 3,07 \text{ \AA}$ ) entsprechen. Die Maxima in größeren Distanzen können aufgrund von Überlappungen einzelner Atomparkorrelationen keinen definierten Bindungsabständen mehr zugeordnet werden, was auf eine fehlende Fernordnung in der Glasstruktur hinweist.

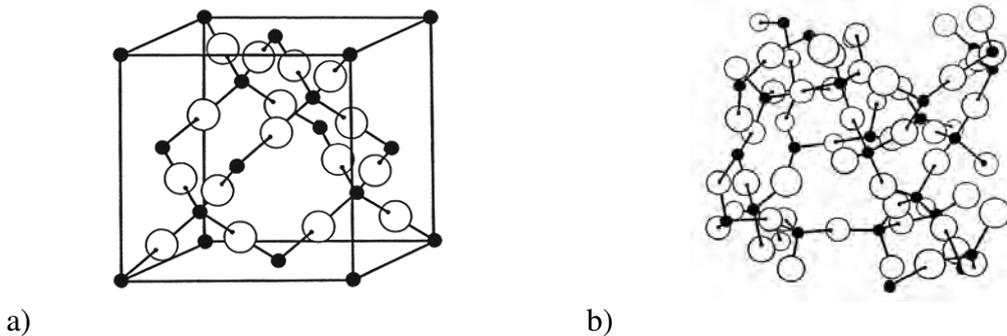


**Abb. 2.2:** Gesamtkorrelationsfunktion  $T(r)$  von Silikatglas (modifiziert nach WRIGHT, 1994)

Silikatgläser besitzen somit nur eine gewisse Nahordnung, die sich aus der regelmäßigen tetraedrischen Koordination der Sauerstoffatome um die Siliziumatome ergibt. Diese Tetraeder können unregelmäßig in die Matrix eingebettet sein, doch wurden mittels Neutronenbeugungsuntersuchungen auch kleinere geordnete Bereiche (Gruppen-, Ketten- und Ringbildung von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern) in Gläsern beobachtet (WRIGHT et al., 1995).

Aufgrund der fehlenden Fernordnung besitzen Gläser kein Kristallgitter, sondern ein dreidimensional ungeordnetes Glasnetzwerk. Während in einem Kristall die einzelnen

Struktureinheiten translatorisch gleichwertig und somit geordnet in ein Kristallgitter eingebaut sind, folgt die Anordnung der Struktureinheiten im Glas einer statistischen Verteilung. Zur Illustration des Unterschiedes zwischen einer Kristallstruktur und einem Glasnetzwerk ist in Abb. 2.3 die Struktur von Hoch-Cristobalit einem schematischen Glasnetzwerk von  $\text{SiO}_2$ -Glas gegenübergestellt.



**Abb. 2.3:** Vergleich: Kristallgitter – Glasnetzwerk (DOREMUS, 1994)  
 a) Kristallstruktur von Hoch-Cristobalit (geordnete Anordnung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder im Kristallgitter)  
 b) Glasnetzwerk mit über Ecken verknüpften  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern in Silikatglas  
 (schwarze Kugeln = Si, weiße Kugeln = O)

Die am häufigsten verwendeten Hypothesen zur Beschreibung der Glasstruktur sind die Netzwerkhypothese von ZACHARIASEN (1932), die kristallchemische Aspekte betrachtet, und die Feldstärketheorie von DIETZEL (1942), bei der Feldstärke- und Bindungsverhältnisse berücksichtigt werden.

Nach der Netzwerkhypothese von ZACHARIASEN (1932) können nur aus solchen oxidischen Verbindungen Gläser entstehen, die das Goldschmidt'sche Radienverhältnis-Kriterium für kleine Koordinationspolyeder erfüllen, d.h. deren Radienverhältnis von Kation zu Anion ( $r_K : r_A$ ) zwischen 0,155 und 0,414 liegt. Dies entspricht Koordinationszahlen der Kationen von 3 (0,155 - 0,225) bzw. 4 (0,225 - 0,414). Bei größeren Radienverhältnissen ist eine regelmäßige räumliche Anordnung der Anionen um das Kation aufgrund abnehmender Bindungskräfte nicht möglich. Weiterhin dürfen die Sauerstoffatome nur mit jeweils zwei Kationen und die Koordinationspolyeder nur über Ecken, nicht über Kanten oder Flächen miteinander verbunden sein (SCHOLZE, 1988).

Der Feldstärke-Theorie von DIETZEL (1942) liegt die Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen zugrunde. Zwischen einem Kation und einem Anion mit den Wertigkeiten  $z_K$  und  $z_A$  die sich im Abstand  $r$  [nm] voneinander befinden wirkt die Feldstärke  $F$  ( $e$  = Elementarladung [C]):

$$F = \frac{z_K \cdot z_A \cdot e^2}{r^2} \text{ [C}^2/\text{nm}^2\text{]} \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Bei Betrachtung eines Systems mit nur einem Anion, z.B. bei oxidischen Gläsern, vereinfacht sich die Beziehung zu:

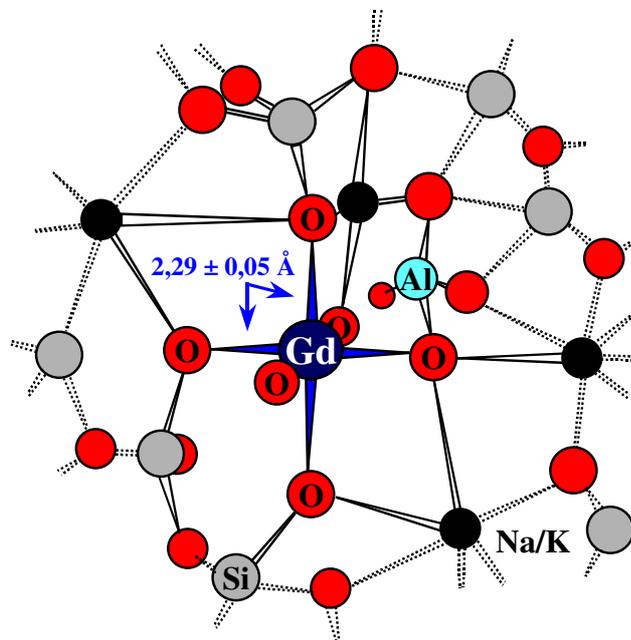
$$F \sim \frac{z_K^2}{r^2} \text{ [1/nm}^2\text{]} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Nach dieser Beziehung können Kationen in Netzbildner, Netzwandler und sogenannte Zwischenoxide unterteilt werden. Netzbildner besitzen eine Feldstärke zwischen  $1/\text{nm}^2$  und  $2/\text{nm}^2$ . Bei Borosilikatgläsern bilden über gemeinsame Ecken verknüpfte  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder sowie planare, trigonale Struktureinheiten und Tetraeder des Bor ( $\text{BO}_3$  und  $\text{BO}_4$ ) das Glasnetzwerk aus. Auch andere Elemente mit hoher Ladung bei kleinem Radius, wie z.B. Molybdän, Phosphor oder Antimon, können als Netzbildner auftreten. Als Netzwandler werden Kationen mit Feldstärken  $< 0,35/\text{nm}^2$  definiert. Durch sie wird das Glasnetzwerk aufgebrochen, indem sie die kovalenten Oxogruppen (Si-O-Si) lösen und in die entstehenden Hohlräume eingebaut werden. Sie bilden dort mit den umliegenden Sauerstoffatomen Koordinationspolyeder mit Koordinationszahlen von 6 und 8 aus. Zu dieser Gruppe gehören die Alkali- und Erdalkalielemente. Elemente wie Aluminium, Titan oder Zirkon stellen Zwischenoxide dar. Diese können im Glas sowohl als Netzbildner als auch als Netzwandler auftreten. Ihre Feldstärken befinden sich im Bereich zwischen denen von Netzbildnern- und wandlern. Ihre Ionenradien sind bei einer Koordinationszahl von 4 kleiner als  $0,8 \text{ \AA}$ , womit sie noch klein genug sind, um die Zentren von leicht aufgeweiteten Sauerstoff-Tetraedern zu besetzen und somit als Netzbildner zu fungieren. In größeren Sauerstoff-Polyedern (Oktaeder, Hexaeder, Ikosaeder) sind ihre Ionenradien so groß, dass sie typischen Netzwandlern entsprechen. Elemente mit Feldstärken  $> 2/\text{nm}^2$ , wie z.B. Kohlenstoff, neigen nicht zur Glasbildung (SCHOLZE, 1988).

### 2.2.2 Struktureller Einbau von Radionukliden in Silikatgläser

Wie bei den übrigen Glasbestandteilen ist auch die Koordination von Lanthaniden und Actiniden in einer Glasstruktur abhängig von ihren Ionenradien und ihren Feldstärken. Der Einbau von Lanthaniden und Actiniden in die Struktur von Silikatgläsern wurde mit Röntgenabsorptionsmethoden (EXAFS = Extended X-ray Absorption Fine Structure und XANES = X-ray Absorption Near-Edge Structure) untersucht.

LARSON et al. (1990) ermittelten für die SE-Elemente  $Gd^{3+}$  und  $Lu^{3+}$  Koordinationszahlen von  $6 \pm 2$  und für das etwas größere  $Pr^{3+}$ -Ion Koordinationszahlen von  $8 \pm 2$ . Als Abstände zwischen den Lanthaniden und den benachbarten Sauerstoff-Atomen wurden bei diesen Untersuchungen  $2,29 \pm 0,05 \text{ \AA}$  für  $Gd^{3+}$ ,  $2,20 \pm 0,05 \text{ \AA}$  für  $Lu^{3+}$  und  $2,49 \pm 0,05 \text{ \AA}$  für  $Pr^{3+}$  ermittelt. Für die Elemente  $Er^{3+}$  und  $Lu^{3+}$  wurde von ANTONIO et al. (1997) ebenfalls eine 6-fache Koordination in der Silikatglasstruktur nachgewiesen. Zur Illustration der oktaedrischen Koordination der Seltenen Erden in einer Glasstruktur ist in Abb. 2.4 der Einbau von  $Gd^{3+}$  skizziert.

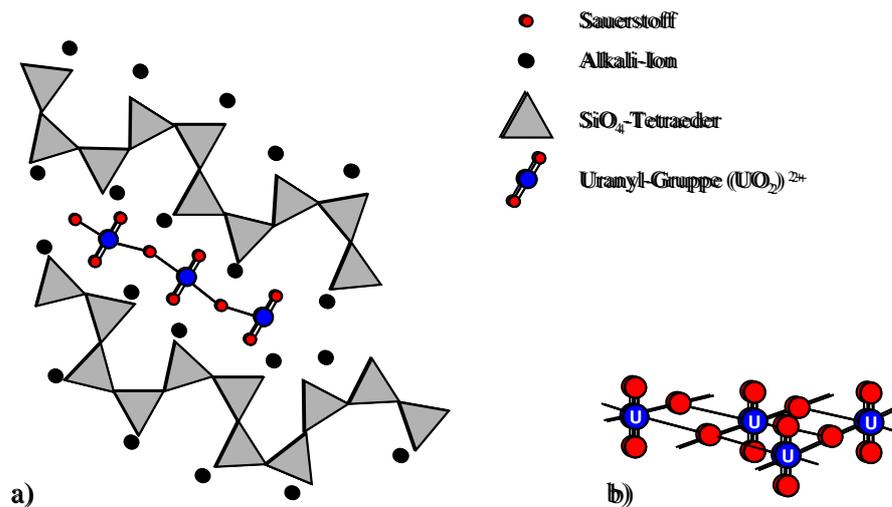


**Abb. 2.4:** Skizze des Einbaus von  $Gd^{3+}$  in eine Silikatglas-Struktur mit oktaedrischer Koordination der umgebenden Sauerstoff-Atome

Die Koordinationszahlen der vierwertigen Actiniden  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{Np}^{4+}$  und  $\text{Pu}^{4+}$  im Glas werden bei KNAPP et al. (1984) mit  $8 \pm 1$  angegeben. Die höhervalenten Actiniden  $\text{Np}^{5+}$  und  $\text{U}^{6+}$  besitzen nach KNAPP et al. (1984) aber kompliziertere Anordnungen der umgebenden Sauerstoffatome. So bestimmten die Autoren bei EXAFS-Messungen eines Glases der Zusammensetzung  $(0,25 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,75 \text{ SiO}_2)_{1-x} (\text{UO}_3)_x$  ( $x = 0,02, 0,05, 0,07$  und  $0,10$ ) für die Koordination des  $\text{U}^{6+}$  in der Glasstruktur zwei unterschiedliche U-O-Abstände. Zwei U-O-Abstände betragen  $1,85 \text{ \AA}$ , was dem Bindungsabstand von  $\text{U}^{6+}$  und  $\text{O}^{2-}$  in Uranylgruppen ( $\text{U}=\text{O}$ ) entspricht. In der zweiten Koordinationssphäre wurden weitere vier bis fünf  $\text{O}^{2-}$ -Ionen mit Abständen von  $2,2 - 2,3 \text{ \AA}$  beobachtet. Ferner wurde mit steigender  $\text{UO}_3$ -Konzentration im Glas eine steigende Anzahl weiterer  $\text{U}^{6+}$ -Ionen in unmittelbarer Nachbarschaft (U-U Abstände von  $3,3 \text{ \AA}$ ) des betrachteten  $\text{U}^{6+}$ -Ions nachgewiesen (Tab. 2.2). Die Autoren schlossen aus ihren Ergebnissen auf eine Clusterbildung der vorliegenden  $\text{U}^{6+}$ -Ionen, wodurch sich auch die enorme Löslichkeit von  $\text{U}^{6+}$ -Ionen von bis zu 30% in den untersuchten Silikatgläsern erklärt. Für vierwertige Actiniden dagegen werden Löslichkeiten von  $< 5\%$  angegeben. Abb. 2.5 zeigt das von KNAPP et al. (1984a) vorgeschlagene Modell der Einlagerung von Uranyl-Schichten in eine Silikatglas-Struktur. Für  $\text{Np}^{5+}$ -Ionen, die ebenfalls eine große Löslichkeit von bis zu 10 % in Silikatgläsern aufweisen, wird eine ähnliche Clusterbildung vermutet, da die gemessenen Bindungsabstände zwischen denen von  $\text{U}^{4+}$  und  $\text{U}^{6+}$  liegen (VEAL et al., 1987).

**Tab. 2.2:** Durchschnittliche Anzahl (N) benachbarter U-Atome und Anzahl (n) der Atome eines Uran-Clusters in Abhängigkeit der  $\text{UO}_3$ -Konzentration (x) in einem Glas der Zusammensetzung  $(0,25 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,75 \text{ SiO}_2)_{1-x} (\text{UO}_3)_x$  (KNAPP et al., 1984a)

x	N	n
0,02	$0,4 \pm 0,2$	1,1 - 1,3
0,05	$1,8 \pm 0,7$	2 - 7
0,07	$2,6 \pm 1,0$	3 - 100
0,10	$3,8 \pm 1,6$	6 - $\infty$



**Abb. 2.5:** Modell der Clusterbildung von U<sup>6+</sup>-Ionen in einer Silikatglas-Struktur (KNAPP et al., 1984a)  
 a) Einlagerung der pseudo-planaren U<sup>6+</sup>-Cluster in eine Silikatglas-Struktur  
 b) Detailliertere Ansicht der U<sup>6+</sup>-Cluster

### 2.2.3 Theoretische Grundlagen der Glaskorrosion

Die Korrosion (Auflösung) nuklearer Abfallgläser durch an den Abfall gelangende Lösungen bedingt eine Freisetzung von Radionukliden in die fluide Phase. Durch einen möglichen Transport der freigesetzten Radionuklide in der mobilen Phase des Endlagernahfelds können diese in die Geo- und Biosphäre gelangen (LUTZE, 1993). Aufgrund dessen ist die Untersuchung der hydrolytischen Beständigkeit von HAW-Gläsern sowie die Klärung der bei der Glaskorrosion ablaufenden chemischen Prozesse eine der wichtigsten Fragestellungen im Zusammenhang mit der langfristigen Endlagersicherheit.

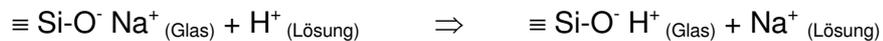
Der Korrosionsmechanismus von HAW-Gläsern in aquatischen Lösungen lässt sich in drei Einzelprozesse gliedern (GRAMBOW et al., 1997):

1. Ionenaustausch von Netzwerkwandlern aus dem Glas durch H<sup>+</sup> bzw. H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> aus der angreifenden Lösung (Interdiffusion) und Ausbildung einer dealkalisierten Schicht

2. Hydrolyse der kovalenten Bindungen (Oxobrücken) des Glasnetzwerkes und kongruente Auflösung des Glases
3. Kondensation und/oder Präzipitation der hydrolisierten Spezies und Ausbildung amorpher Alterationsschichten und sekundärer Phasen

### ***Ionenaustausch/Interdiffusion***

Der Vorgang der Interdiffusion lässt sich für Alkalisilikatgläser am Beispiel von Na<sup>+</sup> durch die Reaktionsgleichung

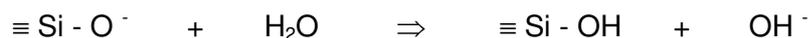
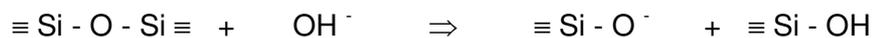


beschreiben. Die während des Ionenaustauschs gebildeten freien Silanolgruppen kondensieren unter H<sub>2</sub>O-Abspaltung nach unten stehender Reaktionsgleichung. Es bilden sich wasserreiche, an Netzwerkwandlern verarmte Gelschichten (Alterationsschichten) auf den Glasoberflächen aus (SCHOLZE, 1988).



### ***Hydrolyse***

Bei der Hydrolyse des Glasnetzwerkes laufen schematisch folgende Reaktionen ab (SCHOLZE, 1988; PAUL, 1990):



Das nach der zweiten Reaktionsgleichung frei werdende OH<sup>-</sup>-Ion steht für einen weiteren Angriff der Glasoberfläche zur Verfügung (autokatalytischer Prozess). Bei fort-

schreitender Reaktion kommt es zur Bildung von freier Orthokieselsäure ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) und somit zur kontinuierlichen Auflösung des Glasnetzwerkes.

### **Massenbilanz**

In der Massenbilanz der Glaskorrosion sind die relativen Anteile der Interdiffusion bzw. der Hydrolyse abhängig vom Diffusionskoeffizienten  $D$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] der Alkali- bzw. Erdalkaliendiffusion und der Rate  $a_r$  [ $\text{m}/\text{s}$ ] der Netzwerkauflösung. Im Zeitraum  $t = 0$  bis  $t \ll a_r^2/D$ , wird die Gesamtreaktion durch den Ionenaustausch bestimmt. Die Menge  $Q$  [ $\text{mol}/\text{m}^2$ ] an ausgelaugten Alkaliionen kann durch die Gleichung

$$Q = C_0 \cdot 2 \cdot \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}} \quad [\text{mol}/\text{m}^2] \quad (\text{Gl. 2.5})$$

berechnet werden ( $C_0$  = Konzentration der Alkaliionen im Glas [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]).

Unter der Bedingung  $t \gg a_r^2/D$  dominiert die Matrixauflösung; dabei ist die Menge an gelösten Alkaliionen gegeben durch (GRAMBOW, 1984):

$$Q = C_0 \cdot \left( a_r \cdot t + \frac{D}{a_r} \right) \quad [\text{mol}/\text{m}^2] \quad (\text{Gl. 2.6})$$

### **Kinetik der Glaskorrosion**

Mit fortschreitender Glaskorrosion ist in geschlossenen Systemen eine Abnahme der Auflösungsraten zu beobachten, was auf die Bildung von schützenden Gelschichten auf den Glasoberflächen und auf Sättigungseffekte in der Lösung zurückgeführt wird (MALOW, 1982; GRAMBOW, 1984; VERNAZ et al., 2001).

Den meisten Modellen zur Beschreibung des Langzeitkorrosionsverhaltens von Gläsern liegt eine Ableitung der allgemeinen Ratengleichung für die oberflächenkontrollierte Auflösung von silikatischen Mineralphasen nach AAGARD & HELGESON (1982) bzw. LASAGA (1998) zugrunde:

$$r = k_0 A_{\min} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) a_{\text{H}^+}^{n_{\text{H}^+}} g(l) \prod_i a_i^{n_i} f(\Delta G) \quad (\text{Gl. 2.7})$$

$r$  = Auflösungsrate des Minerals in mol/(m<sup>2</sup>·s)

Die Ratenkonstante  $k_0$  [mol/(m<sup>2</sup>·s)] beinhaltet alle prä-exponentiellen Faktoren inklusive die der Oberflächenreaktionen,  $A_{\min}$  [m<sup>2</sup>] ist die reaktive Oberfläche des Minerals,  $E_a$  [J/mol] die Aktivierungsenergie der Reaktion,  $R$  [J/(mol·K)] die allgemeine Gaskonstante und  $T$  [K] die absolute Temperatur. Der Einfluss des pH-Wertes auf Auflösungs- bzw. Präzipitationsvorgänge auf den reaktiven Oberflächen wird durch den Term  $a_{\text{H}^+}^{n_{\text{H}^+}}$  berücksichtigt, wobei  $a_{\text{H}^+}$  für die Aktivität der Protonen in der Lösung steht. Eine mögliche Abhängigkeit der Auflösungsrate von der Ionenstärke wird durch  $g(l)$  ausgedrückt; die Aktivitäten  $a$  aller Spezies in Lösung, welche die Auflösungsreaktion katalysieren bzw. hemmen, sind im Produkt aller  $a_i^{n_i}$  zusammengefasst. Die Funktion der freien Reaktionsenthalpie  $f(\Delta G)$ , auch als Affinitätsterm bezeichnet, beschreibt die Abweichung des Systems vom chemischen Gleichgewicht ( $\Delta G = 0$ ).

Mit 
$$f(\Delta G) = 1 - \left(\frac{\text{IAP}}{K_{\text{SP}}}\right)^\sigma \quad (\text{Gl. 2.8})$$

wobei    IAP = Ionenaktivitätsprodukt der ratenkontrollierenden Reaktion  
            $K_{\text{SP}}$  = Gleichgewichtskonstante der ratenkontrollierenden Reaktion  
            $\sigma$  = Nettoreaktionsordnung

lässt sich Gl. 2.7 vereinfacht darstellen durch:

$$r = r_0 \left[ 1 - \left(\frac{\text{IAP}}{K_{\text{SP}}}\right)^\sigma \right] \quad (\text{Gl. 2.9})$$

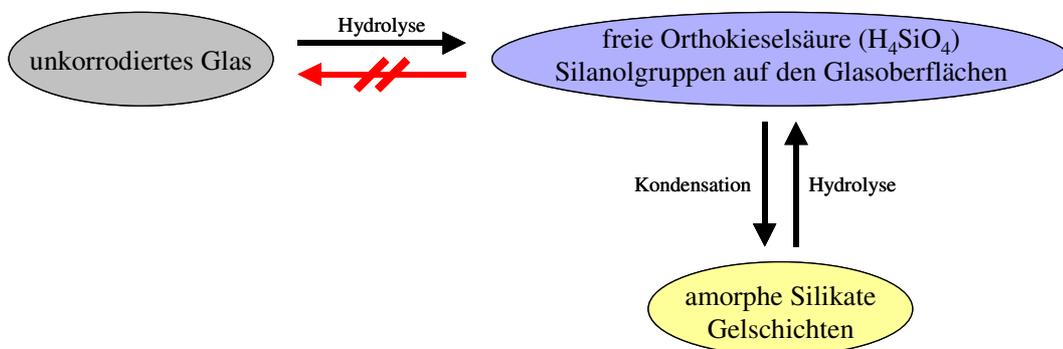
$r_0$  fasst hierbei alle anderen Einflussgrößen der Auflösungsrate (Temperatur, pH-Wert usw.) zusammen.

Unter der Annahme, dass in einem geschlossenen System die Interdiffusion nach kurzer Reaktionszeit zurückgedrängt wird und die parallel ablaufende Hydrolyse des Siliziums die ratenbestimmende Reaktion darstellt, kann in erster Näherung eine Raten-gleichung für die Auflösung von HAW-Glas beschrieben werden durch (GRAMBOW, 1985):

$$r = r_0 \cdot \left( 1 - \frac{a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{a_{\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{sat})}} \right) \quad (\text{Gl. 2.10})$$

mit	$r$	=	Gesamtrate der Korrosion [g/(cm <sup>2</sup> · s)]
	$r_0$	=	Geschwindigkeitskonstante der Vorwärtsreaktion (Vorwärtsrate der Netzwerkauflösung [g/(cm <sup>2</sup> · s)])
	$a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$	=	Aktivität der Kieselsäure in Lösung [mol/l]
	$a_{\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{sat})}$	=	Aktivität der Kieselsäure bei Erreichen der Sättigungskonzentration [mol/l]

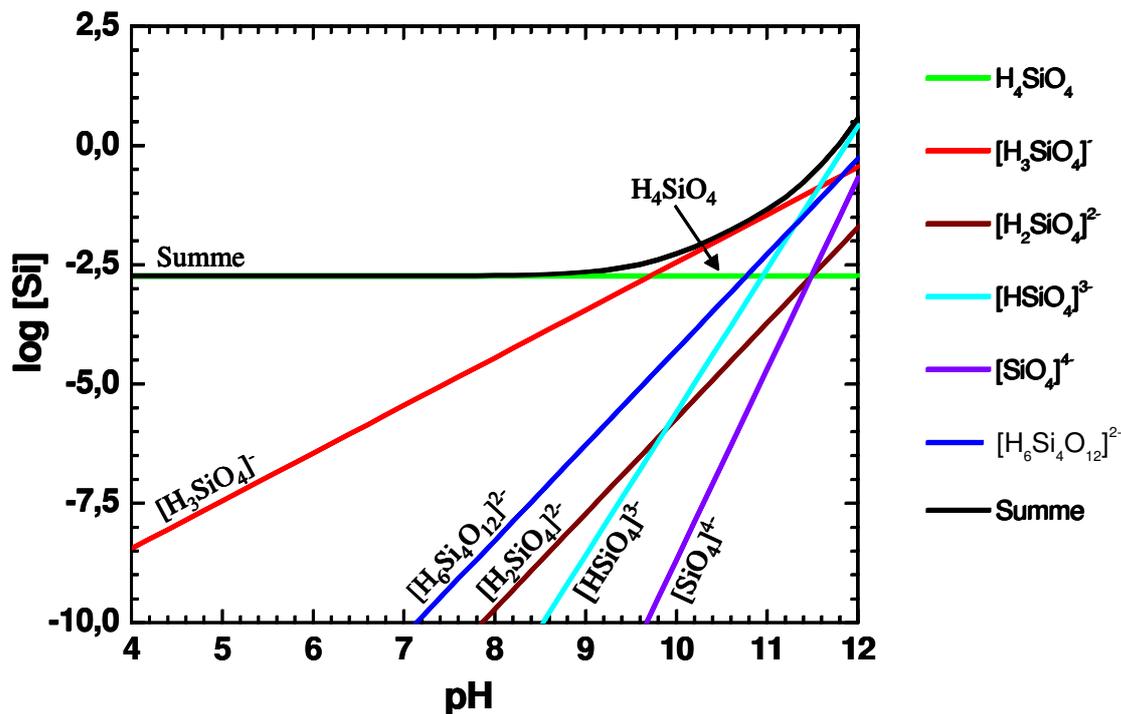
Bei Annäherung der Si-Konzentration in Lösung an die Sättigung wird die Rate der Glasauflösung immer kleiner, aber nicht gleich null. Gläser sind thermodynamisch metastabil, wodurch für die Glasauflösung keine Gleichgewichtsreaktion formuliert werden kann. Bei Überschreiten der Si-Sättigungskonzentration präzipitieren die gelösten Glasbestandteile nicht in Form von Glas, sondern es werden durch Kondensationsreaktionen der Kieselsäure amorphe Silikatphasen bzw. Alterations-/Gelschichten auf den Glasoberflächen ausgebildet. In Abb. 2.6 ist dieser Sachverhalt graphisch dargestellt.



**Abb. 2.6:** Schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse bei Erreichen der Si-Sättigungskonzentration

Der nach Erreichen der Si-Sättigungskonzentration weiterhin stattfindende Elementtransport aus dem Glas in die Lösung verläuft über (ratenbestimmende) Diffusionsprozesse durch die auf den Glasoberflächen gebildeten Alterationsschichten (WERME et al., 1990; GRAMBOW et al., 1995).

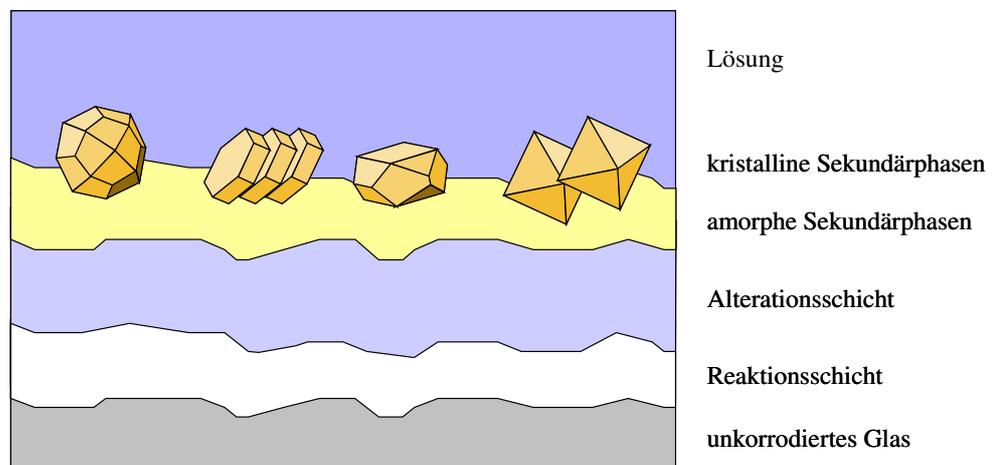
Die Si-Sättigungskonzentration wird durch die Konzentration an undissoziierter Orthokieselsäure ( $H_4SiO_4$ ) in Lösung bestimmt. Diese ist neben der Ionenstärke ( $I$ ) und der Temperatur ( $T$ ) abhängig vom pH-Wert, welcher den Dissoziationsgrad der Orthokieselsäure beeinflusst. In Abb. 2.7 ist die Löslichkeit von amorphem  $SiO_2$  als  $\log [Si]$  für pH-Werte zwischen 4 und 12 ( $I \approx 0$  und  $T = 298$  K) dargestellt (Dissoziationskonstanten von LINDSAY, 1979). Sie zeigt, dass die Löslichkeit von  $SiO_2$  bis zu pH-Werten von ca. 8,5 praktisch konstant bleibt, bei höheren pH-Werten aber infolge steigender Dissoziation der Orthokieselsäure und der damit verbundenen Erhöhung der Si-Sättigungskonzentration stark zunimmt.



**Abb. 2.7:** Löslichkeit von amorphem  $SiO_2$  und Dissoziationsgrad von  $H_4SiO_4$  in Abhängigkeit vom pH-Wert ( $I \approx 0$ ,  $T = 298$  K) nach LINDSAY (1979)

### 2.3 Sekundärphasenbildung: Immobilisierung von Radionukliden

Durch die Korrosion nuklearer Abfallgläser können Radionuklide in Lösung freigesetzt und somit mobilisiert werden. Durch Adsorptionsprozesse an Mineraloberflächen technischer und geotechnischer Barrieren oder durch Inkorporation in Sekundärphasen können diese radiotoxischen Spezies wieder immobilisiert werden. Durch Überschreitung diverser Löslichkeitsprodukte bilden sich während der Glaskorrosion neben den oben genannten silikatischen Sekundärphasen weitere amorphe und kristalline Mineralneubildungen (u.a. Molybdate, Sulfate und Phosphate) auf den Glasoberflächen aus. Je nach geochemischem Milieu (Eh/pH-Bedingungen) und den daraus resultierenden Oxidationsstufen und Speziesverteilungen der Radionuklide können diese sekundären Mineralphasen Actiniden bzw. deren Spaltprodukte in ihre Strukturen einbauen und somit deren Migration in die Geo- und Biosphäre blockieren. Die während des Glaskorrosionsprozesses entstehenden Alterations- und Sekundärphasenschichten sind in Abb. 2.8 schematisch dargestellt.



**Abb. 2.8:** Entstehung von Alterations- und Sekundärphasenschichten während der Glaskorrosion (modifiziert nach MENDEL, 1984)

Als Reaktionsschicht oder Reaktionszone wird die unmittelbar an das unkorrodierte Glas anschließende ca. 1  $\mu\text{m}$  dicke Schicht bezeichnet, die aufgrund des Ionenaustausches an Alkalien und häufig auch an Bor angereichert ist. Die daran angrenzende

(je nach Glaszusammensetzung, Versuchsführung und Reaktionszeit) bis zu 100 µm dicke Alterationsschicht hat eine im Vergleich zum Ursprungsglas ( $\rho \approx 2,5 \text{ g/cm}^3$ ) verringerte Dichte von 0,8 - 2,0  $\text{g/cm}^3$  und ist porös genug, um den Elementtransport aus der Reaktionszone in die Lösung zu ermöglichen. Die letzte Schicht bilden die amorphen und kristallinen Sekundärphasen (LUTZE, 1993).

Über die Bildung von amorphen und kristallinen Sekundärphasen während der Glaskorrosion in endlagerrelevanten Salzlösungen (Lösungen I - III, Tab. 2.1) gibt es bereits zahlreiche Untersuchungen (LUTZE, 1993; ABDELOUAS et al., 1995; LUCKSCHEITER & NESOVIC, 1996; GRAMBOW et al., 1996; ABDELOUAS et al., 1997). Mit Ausnahme der Experimente von GRAMBOW et al. (1996), die unter Verwendung eines radioaktiven Glases durchgeführt wurden, stammen die publizierten Ergebnisse aus Korrosionsversuchen, bei denen simulierte Abfallgläser zum Einsatz kamen, d.h. in denen die Radionuklide durch inaktive Isotope bzw. durch Lanthaniden, als chemische Analoga für die Actiniden, ersetzt wurden. Von LUTZE (1993), ABDELOUAS et al. (1995 & 1997) sowie von LUCKSCHEITER & NESOVIC (1996) werden Ergebnisse vorgestellt, die aus Korrosionsexperimenten stammen, bei denen zwei unterschiedliche, aber chemisch sehr ähnlich zusammengesetzte simulierte Abfallgläser verwendet wurden. Während LUTZE (1993) und ABDELOUAS et al. (1995 & 1997) die Sekundärphasenbildung an einem Simulat des französischen Abfallglases R7T7 der Verglasungsanlage La Hague in Frankreich untersuchten, führten LUCKSCHEITER & NESOVIC (1996) Korrosionsversuche an simuliertem GP-WAK I - Glas durch, dessen Rezeptur für die Verglasung der hochradioaktiven Abfalllösungen (ca. 80  $\text{m}^3$ ) der stillgelegten Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) entwickelt wurde. Die chemischen Zusammensetzungen der simulierten Gläser R7T7 und GP-WAK I finden sich in Tab. A.1 im Anhang.

Obwohl die Experimente der verschiedenen Autoren unter unterschiedlichen Bedingungen (Temperatur, Glaszusammensetzung, Versuchsdauer, Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der Glasoberfläche zum Korrosionsmedium) durchgeführt wurden, sind die einzelnen Sekundärphasenbildungen auf den Glasoberflächen einander ähnlich. Zu den am häufigsten beobachteten Mineralneubildungen gehören Silikate, Molybdate und Sulfate. In den Tabellen 2.3 bis 2.5 sind die bei 190°C neugebildeten Sekundärphasen der einzelnen Autoren zusammengestellt.

**Tab. 2.3:** Sekundärphasen bei 190 °C (Lösung I)  
(k. A. = keine Angabe)

	t	S/V (m <sup>-1</sup> )	Phase	Elementeinbau	Ref.
Silikate	0,25 d, 2 d, 3 d, 12 d, 36 d	10	Hydrotalcit	-	[3]
	5,5 a	1,4	Hydrotalcit	-	[3]
	112 d, 1 a, 2 a, 3 a	1000	Mg-Silikate	-	[2]
	112 d, 1 a, 2 a, 3 a	10000	Mg-Silikate	-	[2]
	113 d, 463 d	21700	Saponit	Mo, Zr, U, Nd	[3]
	5,5 a	1,4	Saponit	Mo, Zr, U, Nd	[3]
	5,5 a	1,4	Chlorit	-	[3]
	5,5 a	1,4	Zirkon	Zr, Th, Nd	[3]
Sulfate	113 d, 463 d	21700	Baryt	Sr	[3]
	2 a	1000	Baryt	Sr	[2]
	k. A.	k. A.	Baryt	Sr	[1]
	k. A.	k. A.	Calciumsulfat	Fe	[1]
Molybdate	56 d	10000	Powellit	Ba, La, Nd	[2]
	k. A.	k. A.	Powellit	Pr, La, Nd	[1]
Sonstige	36 d	10	α-FeOOH	Fe	[3]
	3 a	10000	Fe-reicher Einschluss	Fe	[2]
	113 d, 463 d	21700	Cerianit	Ce	[3]
	k. A.	k. A.	„Kugeln“	Mo, Ce, Te, Nd	[1]
	k. A.	k. A.	„Kugeln“	Zr, Th	[1]

Ref.: [1] = LUTZE (1993); [2] = LUCKSCHEITER &amp; NESOVIC (1996); [3] = ABDELOUAS et al. (1997)

**Tab. 2.4:** Sekundärphasen bei 190 °C (Lösung II)  
(k. A. = keine Angabe)

	t	S/V (m <sup>-1</sup> )	Phase	Elementeinbau	Ref.
Silikate	90 d	10000	tonähnliche Minerale	-	[4]
	90 d	10000	Si-reiche Schichten	-	[4]
Sulfate	90 d	10000	Calciumsulfat	-	[4]
Molybdate	90 d	10000	Powellit	La, Nd	[4]
	k. A.	k. A.	Powellit	Pr, La, Nd, (Zr)	[1]
Sonstige	90 d	10000	Halit, Calcit	-	[4]
	k. A.	k. A.	„Kugeln“	Ce, Te, Mo, Nd, Pr, Cr	[1]
	k. A.	k. A.	„Kugeln“	Ce, Nd, U	[1]

Ref.: [1] = LUTZE (1993); [4] = GRAMBOW et al. (1996)

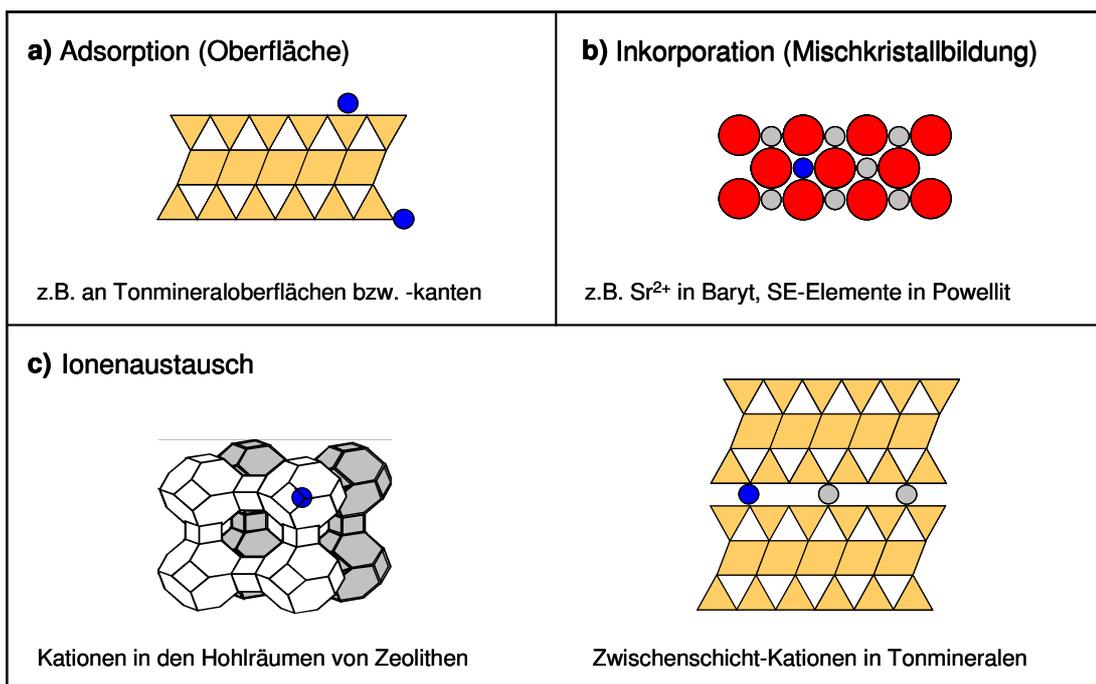
**Tab. 2.5:** Sekundärphasen bei 190 °C (Lösung III)  
(k. A. = keine Angabe)

	t	S/V (m <sup>-1</sup> )	Phase	Elementeinbau	Ref.
Silikate	112 <i>d</i>	10000	Ca-Silikate	-	[2]
	3 <i>a</i>	10000	Ca-Silikate	-	[2]
	35 <i>d</i>	2100	Saponit	Zr, Zn, U, Mo, Fe, Nd	[5]
	120 <i>d</i>	210	Saponit	U, Fe, Nd	[5]
	427 <i>d</i>	2100	Saponit	Zn, U, Mo, Fe, Nd	[5]
	427 <i>d</i>	2100	Quarz	-	[5]
	1 <i>a</i>	1000	U-Silikate	U	[2]
	427 <i>d</i>	2100	Coffinit	U	[5]
	427 <i>d</i>	2100	Analcim	-	[5]
	2 <i>a</i>	10000	Analcim	-	[2]
	k. A.	k. A.	Analcim	-	[1]
Sulfate	181 <i>d</i>	10000	Baryt	Ca	[1]
	427 <i>d</i>	2100	Baryt	-	[1]
	112 <i>d</i>	1000	Calciumsulfat	-	[2]
	427 <i>d</i>	2100	Calciumsulfat	-	[5]
	k. A.	k. A.	Calciumsulfat	-	[1]
Molybdate	427 <i>d</i>	2100	Powellit	Pr, La, Nd	[5]
	k. A.	k. A.	Powellit	Pr, La, Nd	[1]
	k. A.	k. A.	Powellit	-	[1]
Sonstige	427 <i>d</i>	2100	Cerianit	Te, Ce, Nd	[5]
	k. A.	k. A.	„Kugeln“	Ce, Te, U	[1]
	3 <i>a</i>	10000	Apatit	U	[2]
	k. A.	k. A.	Apatit	-	[1]
	k. A.	10000	Calcit	-	[1]

Ref.: [1] = LUTZE (1993); [2] = LUCKSCHEITER & NESOVIC (1996); [5] = ABDELOUAS et al. (1995)

Die in den Tabellen 2.3 bis 2.5 als Sekundärphasen aufgeführten Verbindungen Halit und Calciumsulfat werden nicht als „echte“ Mineralneubildungen angesehen. Es handelt sich hierbei vielmehr um sogenannte „Quench-Phasen“, die nach Beendigung der Experimente beim Abkühlen der Proben aus Komponenten der Salzlösungen selbst auf den Glasoberflächen auskristallisiert sind (LUTZE, 1993; GRAMBOW et al., 1996).

Als mögliche Mechanismen für die Sorption von Lanthaniden (Actiniden) sowie anderer relevanter Elemente, wie z.B.  $\text{Cs}^+$  oder  $\text{Sr}^{2+}$ , in die sekundären Phasen (Tab. 2.3 - 2.5) kommen in Betracht: die Adsorption an Mineraloberflächen (z.B. an Silikatphasen), die Inkorporation dieser Elemente durch Mischkristallbildung (Baryt, Powellit, Zirkon) sowie Ionenaustauschprozesse (Zeolithe, Tonminerale). Der kristallchemische Einbau erfolgt hierbei z.B. durch den diadochen Ersatz von  $\text{Ba}^{2+}$  durch  $\text{Sr}^{2+}$  in Baryt (lückenlose Mischungsreihe) oder durch den Einbau von  $\text{Na}^+$  und dreiwertigen Lanthaniden anstelle von  $\text{Ca}^{2+}$  in das Kristallgitter von Powelliten. Der Ionenaustausch in Tonmineralen betrifft die Zwischenschicht-Kationen der einzelnen Schichtpakete; in Zeolithen können die in den großen Hohlräumen der Strukturen eingelagerten Kationen ausgetauscht werden. In Abb. 2.9 sind die verschiedenen Sorptionsprozesse schematisch wiedergegeben.



**Abb. 2.9:** Schematische Darstellung möglicher Sorptionsprozesse: Adsorption (a), Inkorporation (b) und Ionenaustausch (c) an/in sekundäre Phasen

Auch die sich während der Glaskorrosion ausbildenden Alterations- bzw. Gelschichten sind, abhängig vom Korrosionsmedium, in der Lage, Radionuklide zurückzuhalten. So beschreiben LUTZE et al. (1989) die Anreicherung von Zr und Th in den Si-, Mg- und Al-reichen Alterationsschichten auf in Lösung I ( $MgCl_2$ -reich) korrodierten Glasproben (R7T7, 190°C) bzw. von Zr und Ce auf in Lösung II ( $MgCl_2$ -reich) ausgelaugten Glasoberflächen. Die Anreicherung an Mg in diesen Schichten kann durch die Diffusion von Mg-Ionen aus den Salzlösungen in die an Alkalien verarmte Gelschicht und der dort stattfindenden Bildung von Mg-reichen (Alumo-) Silikatphasen erklärt werden. Nach der Korrosion in Lösung III (NaCl-reich) wurde die Rückhaltung von Zr, Ce, U und kleinen Mengen an Te nachgewiesen. Dies wird mit der unmittelbaren Bildung schwerlöslicher Verbindungen dieser Elemente in den Alterationsschichten selbst erklärt (LUTZE et al., 1989).

SCHILD et al. (1998) untersuchten die Anreicherung verschiedener Glasbestandteile in den Alterationsschichten nach Korrosion von GP-WAK I - Simulatglas bei unterschiedlichen pH-Werten (Wasser, Raumtemperatur, 100 Tage Versuchsdauer) mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS). Bei einem pH-Wert von 2 wurden im Vergleich zum unkorrodierten Glas erhöhte Konzentrationen an Ti, Zr, Cr, Mo und Fe in den Alterationsschichten beobachtet. Bei pH = 7 und pH = 9 dagegen wurden erhöhte Mg- und Cs-Konzentrationen nachgewiesen.

Eine weitere Materialquelle für die Sekundärphasenbildung stellen die umhüllenden metallischen Behälter dar. Durch deren Korrosion in Salzlösungen entstehen eine Reihe von Eisenoxiden und -oxohydroxiden (SMAILOS, 1993), die als Sorbentien bzw. als Wirtskristalle für Radionuklide zur Verfügung stehen können.

Neben der Temperatur, dem pH-Wert und der Zusammensetzung des angreifenden Korrosionsmediums nehmen die Materialien der technischen und geotechnischen Barrieren Einfluss auf die Elementfreisetzung aus dem Abfallglas und auf die Sekundärphasenbildung während der Glaskorrosion. Die sich unmittelbar an das Abfallglas anschließende technische Barriere ist der metallische Abfallbehälter. Untersuchungen über die Wechselwirkungen zwischen HAW-Glas und Abfallbehältern bzw. deren Korrosionsprodukten beschreiben u.a. MCVAY & BUCKWALTER (1983), PEDERSON et al.

(1983), SHADE et al. (1984), MCGRAIL (1986), BART et al. (1987), GRAMBOW (1987), IMAKITA et al. (1994), INAGAKI et al. (1996) und MITSUI & AOKI (2001).

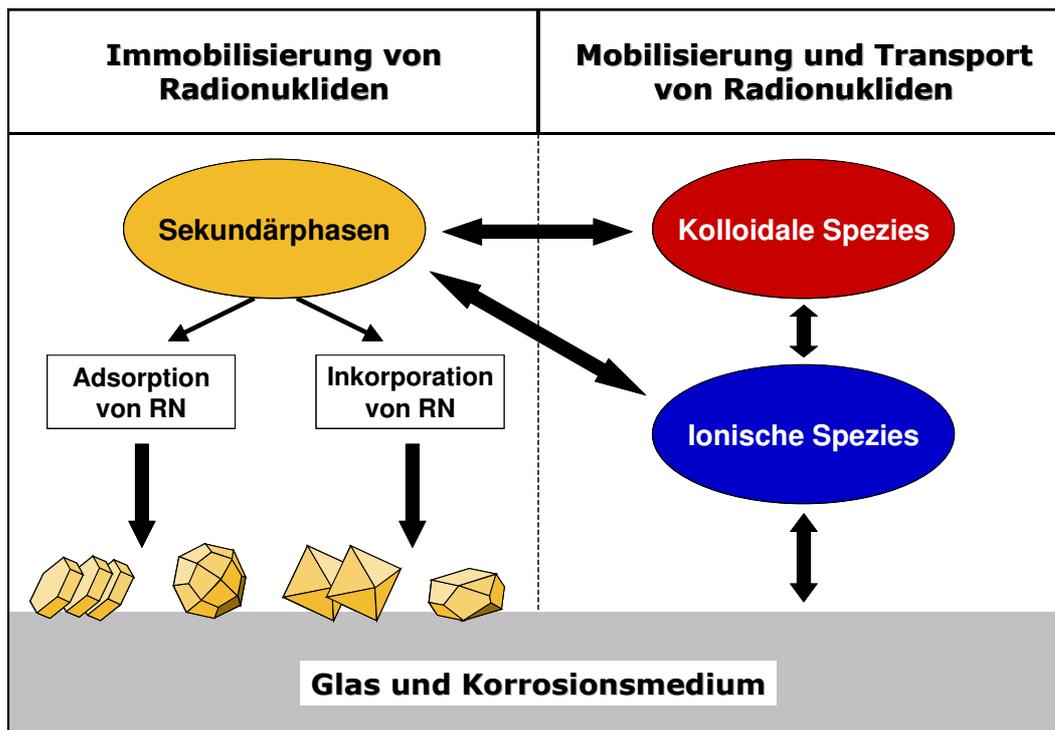
Mit Ausnahme von SHADE et al. (1984) und MCGRAIL (1986) führten die oben aufgeführten Autoren die Versuche in verschiedenen natürlichen Grundwässern bzw. in deionisiertem Wasser durch. SHADE et al. (1984) verwendeten eine NaCl-reiche Salzlösung. Sie führten damit bei 150°C über 28 Tage statische Glaskorrosionsversuche unter Zusatz von Stahl durch. Sie beobachteten, im Vergleich zu Proben ohne Stahlzugabe, eine erhöhte Elementfreisetzung von B, Cs und Si sowie eine verminderte Freisetzung von Mo aus dem Abfallglas. MCVAY & BUCKWALTER (1983) untersuchten, ebenfalls über einen Gesamtzeitraum von 28 Tagen, den Einfluss von Stahl bei der Korrosion von Glas in zwei unterschiedlichen Grundwässern bei 90°C. Auch hier wurden höhere Konzentrationen der Elemente B und Cs in den Korrosionslösungen nachgewiesen. Experimente unter Verwendung von Magnetit (BART et al., 1987; INAGAKI et al., 1996) in Wasser ergaben ebenfalls eine erhöhte Glaskorrosion.

Als mögliche Erklärungen für diesen Sachverhalt werden Sorptionsprozesse von Si an Magnetit (BART, et al., 1987), die Bildung von Fe/Si-Kolloiden (MCVAY & BUCKWALTER, 1983) und die Ausbildung von Fe-Si-Präzipitaten (MCVAY & BUCKWALTER, 1983) herangezogen. Diese Prozesse entfernen Si aus der Korrosionslösung, sodass die Si-Sättigungskonzentration nicht erreicht werden kann (vgl. Kap. 2.2) und eine vermehrte Glasauflösung beobachtet wird.

Durch Korrosionsuntersuchungen von MCGRAIL (1986) unter Verwendung eines radionuklidhaltigen Glases, Stahl und einer NaCl-reichen Lösung bei 90°C zeigte sich, dass die Konzentrationen von  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  und  $^{237}\text{Np}$  im Korrosionsmedium bei Anwesenheit von Stahl stark zurückgedrängt werden. Neben den sich einstellenden reduzierenden Bedingungen während der Stahlkorrosion ( $\text{H}_2$ -Freisetzung), welche die Löslichkeiten von Radionukliden herabsetzen, wird bei MCGRAIL (1986) die Sorption dieser Ionen an sich bildende Fe-Kolloide diskutiert.

### 2.4 Kolloidbildung bei der Glaskorrosion: Mobilisierung von Radionukliden

Der oben beschriebenen Sekundärphasenbildung und der damit verbundenen möglichen Immobilisierung von aus dem Abfallglas gelösten radiotoxischen Spezies steht der kolloidgetragene Transport von Radionukliden aus dem Nahfeld eines Endlagers gegenüber (Abb. 2.10). Hierbei stellt die Glasmatrix selbst eine potenzielle Quelle für eine Kolloidbildung dar. Besonders die Polykondensation von in Lösung vorliegender Orthokieselsäure ( $H_4SiO_4$ ) unter Einbindung von Radionukliden und deren Abtransport durch ein fließendes aquatisches Medium (Grundwasser, Salzlösungen) stellt eine Möglichkeit der Ausbreitung dieser Spezies in die Geo- bzw. Biosphäre dar. Auch die Bildung von Eigenkolloiden oder die Sorption gelöster radiotoxischer Spezies an Kolloide, die während der Behälterkorrosion oder durch Lösungsprozesse der geotechnischen Barrieren entstehen können, kommen hierbei in Betracht.



**Abb. 2.10:** Immobilisierung gelöster Radionuklide durch Inkorporation bzw. Adsorption an Sekundärphasen gegenüber Mobilisierung radiotoxischer Spezies durch ionischen und/oder kolloidalen Transport (Eigenkolloidbildung, Sorption an Fremdkolloide) aus dem Nahfeld eines Endlagers

Nach GECKEIS et al. (1998) ist die Relevanz von Kolloiden als Transportmittel für radiotoxische Stoffe aus einem Endlager in Salzformationen aufgrund der vorherrschenden hohen Ionenstärken in der mobilen Phase (konzentrierte Salzlösungen) als gering einzuschätzen. In Lösungen mit hoher Ionenstärke kommt es als Folge der Abnahme der diffusen elektrischen Doppelschicht an der Kolloidoberfläche zu einer stärkeren Annäherung der Kolloide an einen Kollektor (anderes Kolloid, Geomatrix). Dadurch überwiegt die van-der-Waals-Anziehung gegenüber der elektrostatischen Abstoßung, und es resultiert eine höhere Koagulationsrate (DLVO-Theorie<sup>1</sup>), d.h. die Kolloide unterliegen der Sedimentation (Ausfällung) oder der Adsorption an die Geomatrix (SHAW, 1980). Aus diesem Grund können in fluiden Systemen mit hoher Ionenstärke in der Regel nur geringe Kolloidkonzentrationen nachgewiesen werden.

Im Gegensatz dazu können in aquatischen Systemen mit geringer Ionenstärke (Grundwässer, meteorische Wässer) Kolloide in der mobilen Phase stabil vorliegen und somit einen wichtigen Beitrag zur Schadstoffmigration leisten. Gerade bei Stoffen mit einer sehr geringen Löslichkeit, wie z.B. den tetravalenten Actiniden kann die Bildung von Eigenkolloiden bzw. die Sorption an vorliegende Fremdkolloide beim Stofftransport eine dominierende Rolle spielen (LIESER & HILL, 1992; KIM, 1994; HOFMANN, 2001). Somit können Kolloide bei einer Einlagerung von nuklearen Abfällen in granitische Formationen oder in Tongestein einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf eine mögliche Radionuklidfreisetzung nehmen.

---

<sup>1</sup> DLVO - Theorie = Deryagin - Landau und Verwey - Overbeek - Theorie

### 3. Experimentelles

#### 3.1 Korrosionsmedien, pH-Wert-Bestimmung und analytische Methoden

In diesem Kapitel werden die in den durchgeführten Experimenten verwendeten Korrosionsmedien (Wasser, Salzlösungen I - III), die pH-Wert-Messungen, die vorgenommenen pH-Wert-Korrekturen sowie die zur Lösungs- und Festkörperanalytik verwendeten Analysemethoden kurz vorgestellt.

##### **Wasser**

Das für die Experimente verwendete gereinigte Wasser (MQ-Wasser) wurde mittels des Milli-Q-Systems der Firma Millipore hergestellt. Spezifiziert wird dieses Wasser durch einen Gesamtschwermetallgehalt von  $\leq 1$  ppb und durch einen Widerstand von 18,2 M $\Omega$ /cm.

##### **Salzlösungen**

Zum Einsatz kamen die vom „Arbeitskreis für HAW-Produkte“ vorgeschlagenen Salzlösungen I bis III (vgl. Kap. 2.1, Tab. 2.1). Genaue Angaben über die Herstellung dieser Lösungen befinden sich im Anhang.

##### **pH-Wert-Messungen und Korrekturen**

Die in Tab. 2.1 angegebenen pH-Werte der Salzlösungen I bis III entsprechen nicht den experimentell bestimmten pH-Werten. Die in konzentrierten Salzlösungen gemessenen pH-Werte müssen aufgrund der hohen Ionenstärke und des daraus resultierenden hohen Diffusionspotentials an der Elektrode gemäß Gleichung 3.1 korrigiert werden (GRAMBOW & MÜLLER, 1990; NECK et al., 1995).

$$\text{pH}_{\text{korr}} = \text{pH}_{\text{exp}} + \Delta\text{pH} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

mit:  $\text{pH}_{\text{korr}}$  = korrigierter pH-Wert  
 $\text{pH}_{\text{exp}}$  = gemessener pH-Wert  
 $\Delta\text{pH}$  = Korrekturterm

Alle in dieser Arbeit angegebenen pH-Werte wurden bei Raumtemperatur unter Verwendung einer kombinierten Elektrode (System ROSS, Fa. Orion) nach Kalibrierung mit Standardpuffern (Fa. Orion) gemessen und gemäß Gleichung 3.1 korrigiert. Die verwendete Einstabelektrode besteht aus einer Glaselektrode als pH-sensitive Halbzelle und einer  $I_3^-/I^-$ -Redoxpuffer-Referenzhalbzelle anstelle des üblichen Ag/AgCl-Bezugssystems. Als Zwischenelektrolytlösung wurde 3M KCl-Lösung eingesetzt. Unter Verwendung dieser Elektrode und bei Zugrundelegung der Pitzer pH-Wert-Konvention (PITZER, 1991) betragen die  $\Delta$ pH-Korrekturterme aus Gl. 3.1: 1,53 für Lösung I, 1,89 für Lösung II und 0,41 für Lösung III (GRAMBOW & MÜLLER, 1990).

### ***Analytische Methoden***

#### ***Lösungszusammensetzungen***

Für die Elementanalytik der unterschiedlichen Probelösungen standen die induktiv-plasmagekoppelte Atomemissionsspektroskopie (ICP-AES, Modell: Plasma 400) und die induktiv-plasmagekoppelte Massenspektroskopie (ICP-MS, Modell: Elan 6000), beides Geräte der Firma Perkin-Elmer, zur Verfügung. Für photometrische Si-Bestimmungen wurde ein Spektralphotometer (Modell: Carry 50) der Firma Varian eingesetzt (Kap. 3.3.2 und Kap. 3.4.2).

Für die photometrische Si-Bestimmung kam das Reagenzienkit Spectroquant® der Firma Merck zum Einsatz. Die Konzentrationsbestimmung des Si beruht hierbei auf der Bildung von  $\beta$ -Silicomolybdänblau ( $H_4Si(Mo_3O_{10})_4$ ) aus monomerer Kieselsäure in Lösung („lösliche Kieselsäure“). Unter „löslicher Kieselsäure“ wird die in Lösung befindliche freie Kieselsäure plus dem Anteil an Polykieselsäure verstanden, der während der Reaktion mit Molybdat in Lösung geht. Der entstehende blaue Komplex wird bei einer Wellenlänge von 820 nm gemessen. Die Nachweisgrenze der Methode liegt bei 5 ppb (Herstellerangabe).

#### ***Sekundäre Phasen auf den Glasoberflächen***

Die Identifizierung der Sekundärphasen auf den Glasoberflächen erfolgte mittels eines Feldemissions-Rasterelektronenmikroskops (FE-REM) der Firma CamScan (Modell:

44 FE). Die Elementanalysen, die aufgrund der Oberflächenrauigkeit der korrodierten Glasproben teilweise nur als semi-quantitativ angesehen werden können, wurden mit Hilfe eines im Mikroskop integrierten energiedispersiven Röntgendetektors (EDX) der Firma Noran (Modell: Vantage) durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung der Kathode betrug 25 kV ( $I = 0,5 \text{ mA}$ ), die Messzeiten für die Elementanalysen jeweils 100 Sekunden. Für Aufnahmen von Elementverteilungsbildern wurde ebenfalls mit einer Kathodenspannung von 25 kV gearbeitet. Die Auflösung betrug  $128 \times 128$  Pixel (entspricht einer Gesamtfläche von  $1,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$ ), die Integrationszeit pro Pixel 3 Sekunden. Vor den Untersuchungen mit der REM/EDX wurden die Gläser mit Cr bedampft (Edwards, Xenonsput).

### **Lichtmikroskopie**

Für lichtmikroskopische Untersuchungen (Kap. 4.3) wurde ein Stereomikroskop (Modell: Wild M8) der Firma Leica mit angeschlossener digitaler Bildverarbeitung (Quick-Cam, Fa. Logitech) verwendet.

### **Röntgendiffraktometrie**

Für die röntgenographische Identifizierung der eisenhaltigen Sekundärphasen (vgl. Kap. 3.3.1) sowie des Salzes des in-situ-Versuchs im Forschungsbergwerk Asse (Kap. 3.3.3) wurde ein Röntgendiffraktometer der Firma Bruker (Modell: D8) mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung bei 40 kV und 40 mA eingesetzt. Die Intensitäten wurden unter Verwendung einer variablen Blende in einem Winkelbereich von  $3 - 63^\circ$  ( $2\theta$ ) im „step-scan“-Modus bei einer Schrittweite von  $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$  je 4 Sekunden aufgenommen. Der für die Durchflusseexperimente eingesetzte Ferrihydrit (Kap. 3.3.2) wurde in einem  $2\theta$ -Winkelbereich von  $10 - 80^\circ$ , ebenfalls im „step-scan“-Modus, gemessen. Hier betrug die Schrittweite  $0,02^\circ$  pro 2 Sekunden. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte über das Computerprogramm „Diffrac plus Version 6.0“ der Firma Bruker mit Hilfe der JCPDS-Datenbank (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

### **Bestimmung spezifischer Oberflächen**

Die Bestimmung spezifischer Oberflächen erfolgte mit der BET-Methode (benannt nach Brunnauer, Emmett und Teller). Hierzu wurde ein Gerät der Firma Quantachrome (Modell: Autosorb 1) mit Stickstoff als Absorptionsgas verwendet.

### ***Photonenkorrelationsspektroskopie***

Die Größenverteilung der Ferrihydrit-Kolloide (Kap. 3.3.2) wurde mit Hilfe der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) bestimmt. Hierzu stand ein modifiziertes Gerät der Fima Brookhaven Corp. (Modell: Bi-90plus ZetaPlus) zur Verfügung, bei dem u.a. der standardmäßig im Gerät eingebaute Laser durch einen 100 mW-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm ersetzt wurde, um die Nachweisempfindlichkeit zu steigern (vgl. Kap. 3.4.1, Abb. 3.7).

### ***Laser-induzierte Breakdown-Detektion***

Die Funktionsweise und der experimentelle Aufbau der Laser-induzierten Breakdown-Detektion (LIBD), welche für Untersuchungen zur Kolloidbildung während der Glaskorrosion eingesetzt wurde, wird in Kap. 3.4.1 ausführlich beschrieben.

## **3.2 Langzeitkorrosionsexperimente in hochkonzentrierten Salzlösungen**

Am Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des Forschungszentrums Karlsruhe GmbH werden schon seit längerer Zeit Langzeitkorrosionsversuche mit Modellgläsern für hochradioaktive Abfallgläser („Simulatgläser“) durchgeführt. Von diesen wurden im Rahmen dieser Arbeit Probenansätze bearbeitet, die bereits 7,5 Jahre lang bei 190 °C in Salzlösung I und III (vgl. Kap. 2.1, Tab. 2.1) eingelagert waren.

Im verwendeten Modellglas wurden die Actiniden durch Lanthaniden, die restlichen Radionuklide durch inaktive Isotope ersetzt. Bei den bearbeiteten Proben stand die Untersuchung der Langzeitstabilität der Sekundärphasen und deren Sorptions- bzw. Inkorporationseigenschaften gegenüber Lanthaniden und anderen relevanten Elementen (z.B. Sr und Cs) im Vordergrund.

### ***Versuchsdurchführung***

Die bearbeiteten statischen Korrosionsexperimente wurden in Stahllautoklaven mit Ta-Einsätzen durchgeführt. Es wurde ein Simulatglas mit 25 Gew.-% Simulat-Oxiden verwendet (Zusammensetzung siehe Tab. A.1 im Anhang unter „Simulat“). Das Glas wurde mit einer Wolframcarbid-Kugelmühle gemahlen und durch Sieben fraktioniert.

Es wurden Experimente mit unterschiedlichen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnissen (S/V), bezogen auf die Glasoberfläche, durchgeführt. Für Versuche mit einem  $S/V = 1000 \text{ m}^{-1}$  wurde Glaspulver mit einer Korngröße von 200 - 280  $\mu\text{m}$ , für Versuche mit einem  $S/V = 10\,000 \text{ m}^{-1}$  mit einer Korngröße von 70 - 100  $\mu\text{m}$  verwendet. Die spezifischen Oberflächen der Fraktionen wurden mit der BET-Methode sowie stereologisch bestimmt. Sie betragen  $0,0198 \text{ m}^2/\text{g}$  für die Fraktion 200 - 280  $\mu\text{m}$  und  $0,0522 \text{ m}^2/\text{g}$  für die Fraktion 70 - 100  $\mu\text{m}$  (LUCKSCHEITER & NESOVIC, 1996).

Vor Einsatz der Glaspulver wurden diese mehrmals mit MQ-Wasser und abschließend mit Ethanol gewaschen, um feine Glasstaubpartikel von den Oberflächen zu entfernen, und anschließend bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet. Da bei diesen Versuchen die Sekundärphasenbildung im Vordergrund stand, wurde jedem Autoklaven ein polierter Glaschip ( $15 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$ ) zugegeben, um die Mineralneubildungen nach Versuchsende mit der REM/EDX besser untersuchen zu können. Um die Sättigung der Salzlösungen bezüglich  $\text{CaSO}_4$  (Lösung III) und  $\text{NaCl}$  (Lösung I und III) bei  $190^\circ\text{C}$  zu gewährleisten, wurden den Versuchen feste Salze zur Nachsättigung zugesetzt. Näheres hierzu findet sich bei LUTZE et al. (1988).

Nach der Reaktionszeit von 7,5 Jahren wurden die Autoklaven innerhalb einer Stunde auf ca.  $90^\circ\text{C}$  abgekühlt, geöffnet und die Lösungen sofort von den Feststoffen getrennt. Je ein Teil der Lösungen wurde zur Abtrennung von Sol- bzw. Kolloidteilchen durch Filter mit einer Porengröße von  $0,45 \mu\text{m}$  (Sartorius) filtriert und nach geeigneter Verdünnung mit der ICP-AES bzw. der ICP-MS analysiert. In der verbleibenden Lösung wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur der pH-Wert gemessen. Die Glaspulver wurden mehrmals mit heißem MQ-Wasser gespült, um leichtlösliche Salze, die sich während des Abkühlens auf den Glasoberflächen niedergeschlagen haben könnten, zu entfernen, und anschließend bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet. Die Glaschips wurden mehrmals in MQ-Wasser getaucht und bei Raumtemperatur getrocknet.

### **3.3 Untersuchungen zum Einfluss von Eisen auf die Glaskorrosion und die Sekundärphasenbildung**

Zur systematischen Untersuchung des Eiseneinflusses auf die Korrosion von HAW-Glas und auf die Sekundärphasenbildung wurden im Labor unterschiedliche statische (Batch-Experimente) und dynamische (Durchflusseexperimente) Versuche unter Einsatz verschiedener eisenhaltiger Phasen (duktiles Eisen, Feinkornbaustahl, Ferrihydrit-Kolloide) durchgeführt. Ferner standen Glasproben zur Verfügung, die im Versuchsbergwerk Asse für 10,2 Jahre in kompaktiertem Salz (mit und ohne Stahlfolie) gelagert worden waren.

#### **3.3.1 Statische Versuchsreihen**

Die statischen Versuchsreihen (Batch-Experimente) wurden in MQ-Wasser sowie in der  $MgCl_2$ -reichen Lösung II (Kap. 2.1, Tab. 2.1) bei  $20 \pm 2^\circ C$  (RT),  $50 \pm 5^\circ C$  und  $80 \pm 5^\circ C$  angesetzt. Die Versuchsdauer betrug jeweils 10, 20, 30, 60, 90, 180, 360 und 720 Tage und die Versuche wurden unter Normalatmosphäre (Luft) durchgeführt. Als Glas wurde ein GP-WAK I - Simulatglas mit einer Korngröße von 200 - 280  $\mu m$  eingesetzt. Diese Glasfraktion besitzt eine spezifische Oberfläche von 0,0198  $m^2/g$  (vgl. Kap. 3.2). Das verwendete Glas wurde zunächst im Labormaßstab (ca. 2 kg) in Platintiegeln bei  $1100^\circ C$  -  $1200^\circ C$  erschmolzen. Die Zusammensetzung des Glases findet sich im Anhang unter „GP-WAK Ia“ (Tab. A.1). Dort finden sich auch Angaben über die Herstellung des Glases und Homogenitätsuntersuchungen mittels REM/EDX. Das Glas wurde wie in Kap. 3.2 beschrieben gemahlen, gewaschen und getrocknet. Das S/V-Verhältnis, bezogen auf das Glaspulver, betrug bei allen Proben  $1000 m^{-1}$ .

Das verwendete elementare Eisen (Fa. Merck) besitzt eine Korngröße von 10  $\mu m$ ; seine mittels BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche beträgt 0,3001  $m^2/g$ . Hieraus ergaben sich bei 0,2 g bzw. 1,0 g Einwaage Eisenpulver pro 50 ml Korrosionslösung (vgl. Tab. 3.1) S/V-Verhältnisse von  $1200 m^{-1}$  bzw.  $6000 m^{-1}$ . Die Zusammensetzung des verwendeten Feinkornbaustahls und Angaben zur Herstellung der Stahlplättchen sind im Anhang zusammengestellt.

Pro Korrosionsmedium (Wasser, Salzlösung), Temperatur und Versuchsdauer wurden vier unterschiedliche Proben mit variablen Zugaben von elementarem Eisen bzw. Stahl angesetzt:

1. Proben ohne metallisches Eisen
2. Proben mit 0,2 g Eisenpulver (= einer Oberfläche von  $6 \cdot 10^4 \text{ mm}^2$ ) pro 50 ml Lösung
3. Proben mit 1,0 g Eisenpulver (= einer Oberfläche von  $3 \cdot 10^5 \text{ mm}^2$ ) pro 50 ml Lösung
4. Proben mit einem Stahlplättchen  
(Größe:  $10 \times 10 \times 4,5 \text{ mm}^3$ , Oberfläche:  $380 \text{ mm}^2$ , Gewicht:  $3,46 \pm 0,10 \text{ g}$ )

Die genauen Zusammensetzungen der einzelnen Versuche zeigt Tab. 3.1.

**Tab. 3.1:** Versuchsansätze pro Temperatur (RT, 50°C und 80°C) und Einlagerungsdauer (10, 20, 30, 60, 90, 180, 360 und 720 Tage)

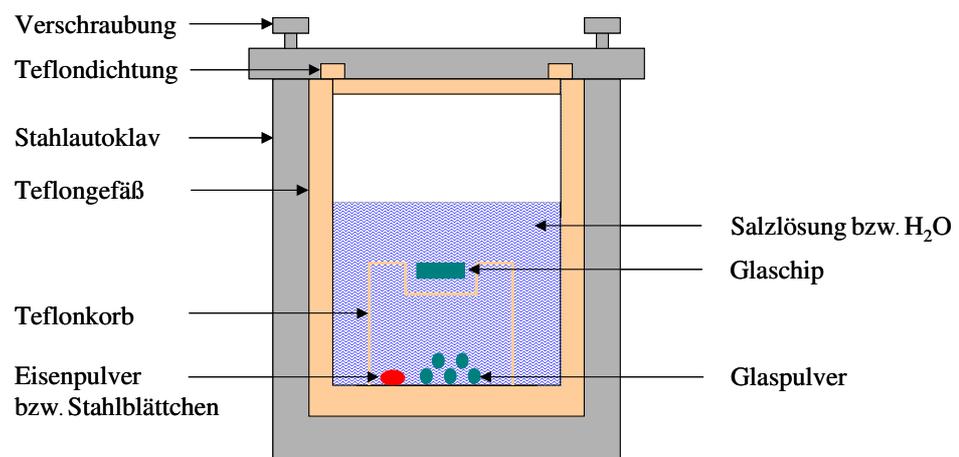
System	Eisenpulver [g]	Glaspulver [g]	H <sub>2</sub> O [ml]	Salzlösung [ml]
1	-	$2,5000 \pm 0,0005$	$50,0 \pm 0,1$	-
2	$0,2000 \pm 0,0005$	$2,5000 \pm 0,0005$	$50,0 \pm 0,1$	-
3	$1,0000 \pm 0,0005$	$2,5000 \pm 0,0005$	$50,0 \pm 0,1$	-
4	Stahlplättchen	$2,5000 \pm 0,0005$	$50,0 \pm 0,1$	-
5	-	$2,5000 \pm 0,0005$	-	$50,0 \pm 0,1$
6	$0,2000 \pm 0,0005$	$2,5000 \pm 0,0005$	-	$50,0 \pm 0,1$
7	$1,0000 \pm 0,0005$	$2,5000 \pm 0,0005$	-	$50,0 \pm 0,1$
8	Stahlplättchen	$2,5000 \pm 0,0005$	-	$50,0 \pm 0,1$

Den Versuchsreihen mit einer Versuchsdauer von 10, 90, 180, 360 und 720 Tagen wurde jeweils ein polierter Glaschip (Größe:  $10 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$ , Gewicht:  $0,74 \pm 0,05 \text{ g}$ ) hinzugefügt, um nach Versuche die während der Glaskorrosion entstandenen Sekundärphasen mit dem REM/EDX detailliert untersuchen zu können. Die Herstellung der Glaschips wird im Anhang beschrieben.

Alle Versuche bei Raumtemperatur, sowie jene bis zu einer Korrosionsdauer von 90 Tagen bei 50 °C und 80 °C wurden in 300 ml PFA-(Savillex®)-Gefäßen durchgeführt. Für die übrigen wurden Stahlautoklaven mit Tefloneinsätzen verwendet (Abb. 3.1), um einen möglichen Lösungsverlust infolge der längeren Korrosionsdauern und den erhöhten Temperaturen zu vermeiden. Die Dichtheit der einzelnen Probengefäße wurde durch regelmäßige Wägungen überprüft. Der maximale Lösungsverlust lag bei < 1%.

Nach der jeweiligen Versuchsdauer wurden die Savillex®-Gefäße bzw. die Autoklaven geöffnet und die Lösungen sofort von den Festkörpern abgetrennt. Die Lösungen wurden durch 0,45 µm Membranfilter (Fa. Satorius) filtriert und nach geeigneter Verdünnung mit 1M HNO<sub>3</sub> mit der ICP-AES bzw. der ICP-MS analysiert. Die pH-Wert-Messung der Lösungen erfolgte bei Raumtemperatur.

Nach Abtrennung der eisenhaltigen Phasen vom Glaspulver (durch Dekantieren, Zentrifugieren, Re-Suspendieren mit MQ-Wasser) wurden diese bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet und anschließend mit Hilfe der XRD identifiziert. Die Glaspulver wurden mehrmals mit heißem MQ-Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet, die Glaschips hingegen wiederholt vorsichtig in MQ-Wasser getaucht und bei Raumtemperatur getrocknet.



**Abb. 3.1:** Schematische Darstellung der statischen Versuche im Stahlautoklaven. Der den Proben zugefügte Glaschip befand sich vom Glaspulver und dem Eisen separiert auf einem Teflonkorb.

### 3.3.2 Dynamische Versuchsreihen

Es wurden Durchflusseexperimente mit der Glasfritte „VG 98/12.2“ (Zusammensetzung s. Kap. 3.4.2, Tab. 3.3) unter definierten Bedingungen ( $T = 80^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 4$ , Rührgeschwindigkeit: 250 upm) durchgeführt. Zum einen wurde das Glas mit MQ-Wasser, zum anderen mit einer 6-Linien-Ferrihydrit-Suspension ( $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ) korrodiert.

Bei der eingesetzten Glasfritte „VG 98/12.2“ handelt es sich um industriell hergestellte ca. 1,0 - 1,5 mm große Glasperlen, die bei technischen Verglasungsversuchen eingesetzt wurden. Die geringe spezifische Oberfläche der Glasperlen – mittels der BET-Methode nicht bestimmbar – wurde durch Wägung und Durchmesserbestimmung ermittelt und beträgt  $0,0026 \text{ m}^2/\text{g}$ . Vor Einsatz der Fritte im Experiment wurden die Glasperlen zur Entfernung von Produktionsstäuben und kleinen Glaspartikeln mit Wasser im Ultraschallbad für 30 Minuten gereinigt, anschließend 15 - 20 mal mit MQ-Wasser gewaschen und bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet.

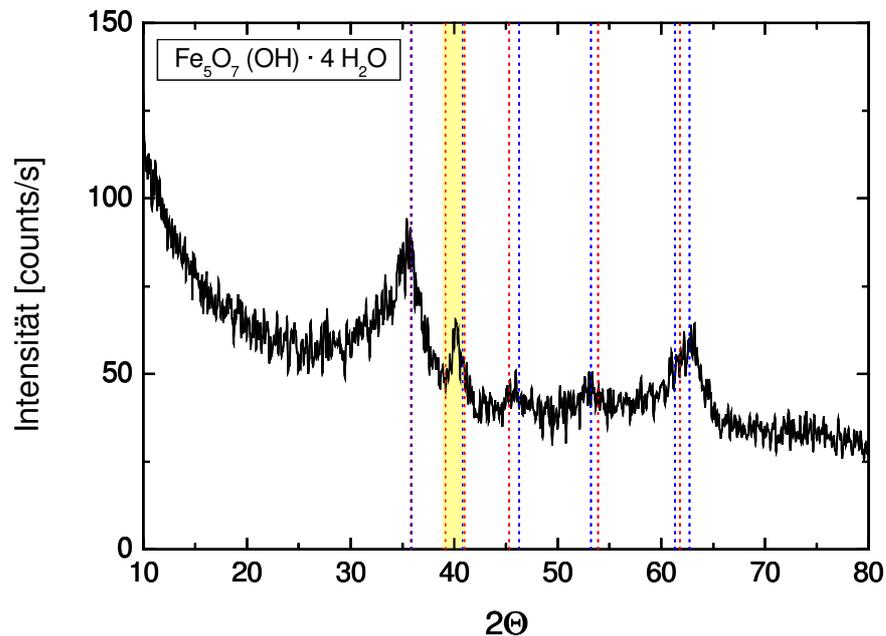
Die Herstellung der 6-Linien-Ferrihydrit-Kolloide erfolgte nach der bei SCHWERTMANN & CORNELL (1991) beschriebenen Methode. Es wurden 4 Liter MQ-Wasser im Trockenschrank auf  $75^\circ\text{C}$  erhitzt und unter starkem Rühren 40 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  zugegeben. Anschließend wurde die Lösung für weitere 12 Minuten im Trockenschrank belassen und danach schnell abgekühlt (Eiswasser). Zur Entfernung des Nitrates wurde die Lösung in Dialyseschläuche gegeben und für drei Tage unter ständigem Wechseln des Wasserbades dialysiert.

Zur Charakterisierung der hergestellten 6-Linien-Ferrihydrit-Suspension wurden ca. 20 ml bei Raumtemperatur eingetrocknet und anschließend röntgenographisch (XRD) untersucht. In der Literatur (FLEISCHER et al., 1975) bzw. in der JCPDS-Kartei (Karteinummer: 29-0712) sind unterschiedliche Angaben über die d-Werte (bzw. die  $2\theta$ -Winkel) des amorphen Ferrihydrits zu finden. In Tab. 3.2 sind diese Literaturdaten denen des hergestellten Ferrihydrits gegenübergestellt. Abb. 3.2 zeigt das aufgenommene Röntgendiffraktogramm des hergestellten Ferrihydrits. Die roten, gepunkteten Linien im Röntgendiffraktogramm kennzeichnen die Werte von FLEISCHER et al. (1975), die

blauen Linien die Werte aus der JCPDS-Kartei. Es wurde eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten festgestellt.

**Tab. 3.2:** d-Werte und  $2\Theta$  - Werte (Cu-K $\alpha$ ) von Ferrihydrit

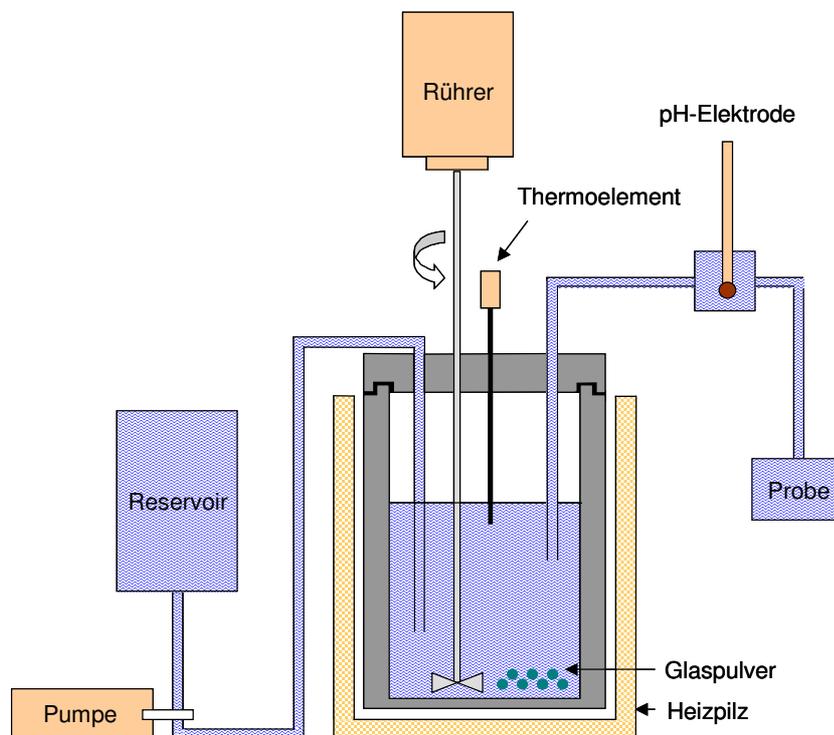
hkl	FLEISCHER et al. (1975)		JCPDS-Kartei (29-0712)		diese Arbeit	
	d-Wert [nm]	$2\Theta$	d-Wert [nm]	$2\Theta$	d-Wert [nm]	$2\Theta$
106			0,148	62,73		
115	$\approx 0,15$	61,80	0,151	61,34	0,147	63,00
114	0,17	53,88	0,172	53,21	0,173	53,04
113	0,20	45,30	0,196	46,28	0,198	45,88
200	0,22 - 0,23	40,98	0,221	40,80	0,225	40,00
110	$\approx 0,25$	35,88	0,250	35,89	0,253	35,38



**Abb. 3.2:** Röntgendiffraktogramm des hergestellten 6-Linien-Ferrihydrits (rote Linien =  $2\Theta$ -Werte von FLEISCHER et al. (1975), blaue Linien =  $2\Theta$ -Werte aus der JCPDS-Kartei). Der gelb unterlegte Bereich kennzeichnet den bei FLEISCHER et al. angegebenen Bereich des 200-Reflexes

Durch Verdünnen der hergestellten Ferrihydrit-Suspension ( $c_{\text{Ferrihydrit}} \approx 1 \text{ g/l}$ ) mit MQ-Wasser (mit 1 M HCl eingestellter pH-Wert =  $4,00 \pm 0,05$ ) wurden Lösungen mit einer Konzentration von  $4,45 \pm 0,38 \text{ mg/l}$  ( $n = 7$ , AES) hergestellt. Die mittlere Partikelgröße der Ferrihydrit-Kolloide in diesen verdünnten Lösungen wurde mit Hilfe der Photonenkorrelationspektroskopie (vgl. Kap. 3.1) bestimmt und lag bei  $22 \pm 4 \text{ nm}$ .

Die dynamischen Korrosionsexperimente wurden in einem Durchflussreaktor aus Titan der Firma Paar Instruments mit einem integrierten Heizpilz und angeschlossener Kolbenhubpumpe durchgeführt. Das Material Titan wurde Stahl vorgezogen, um eine eventuelle Kontamination mit Eisen während der Versuche zu vermeiden. Die Temperaturkontrolle erfolgte mittels eines Thermoelements das direkt in die Versuchslösung eintauchte. Zur online-Kontrolle des pH-Wertes wurde am Probenauslass des Reaktors eine pH-Elektrode angebracht. Diese musste aber beim Versuch mit Ferrihydrit entfernt werden, da die Ferrihydrit-Kolloide das Diaphragma der Elektrode zugesetzt hätten. Bei diesem Experiment wurde der pH-Wert sofort nach der Probenahme bestimmt. Der schematische Aufbau der Apparatur ist in Abb. 3.3 dargestellt.



**Abb. 3.3:** Schematische Darstellung des Durchflussreaktors

Für jeden Versuch wurden  $0,5000 \pm 0,0005$  g der Glasfritte in den Titanbehälter eingewogen und mit 150 ml der jeweiligen Korrosionslösung versetzt. Nach Verschließen des Reaktors und Erreichen der Versuchstemperatur ( $80 \pm 1$  °C) wurde die Pumpe eingeschaltet. Die Pumpgeschwindigkeit betrug bei beiden Versuchen zunächst ca. 2,0 ml/min und wurde im Verlauf der Experimente auf ca. 1,0 ml/min bzw. ca. 0,5 ml/min reduziert (genaue Angaben finden sich im Anhang, Tab. A.33 und Tab. A.34).

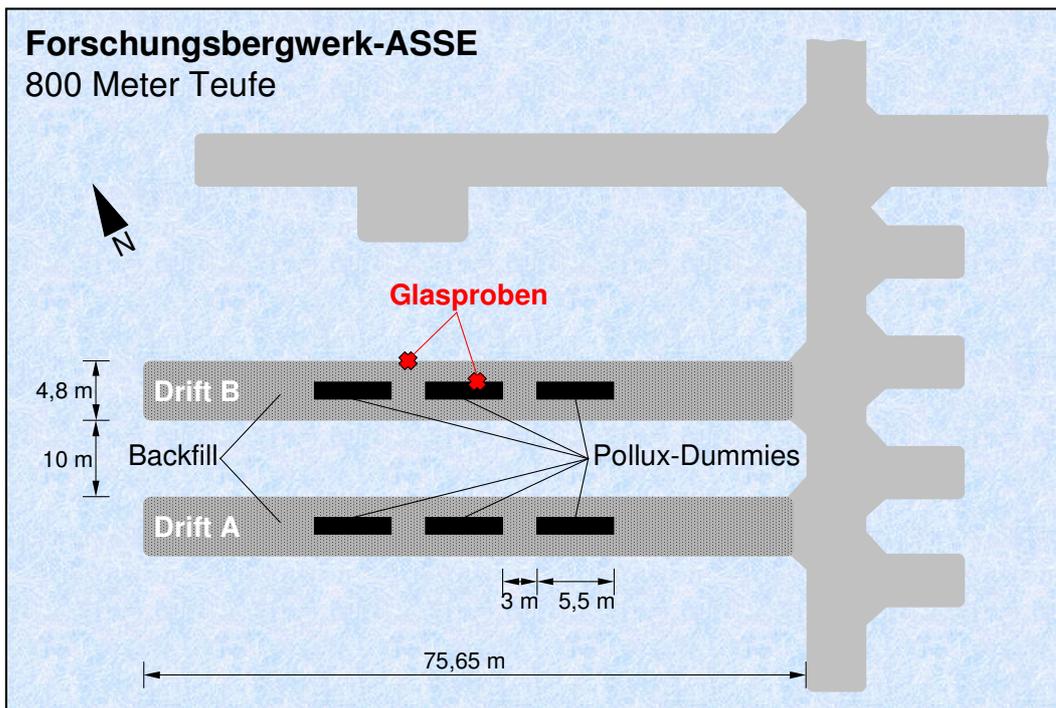
In den Probenlösungen wurden die Konzentrationen von Na, Mg und Ca, als Vertreter von Netzwerkwandlern, mit der ICP-AES bzw. mit der ICP-MS ermittelt. Die Si-Konzentration (Netzwerkbildner) der Proben wurde photometrisch bestimmt (vgl. Kap. 3.1).

### ***3.3.3 In-situ Versuch zur Sekundärphasenbildung in einem möglichen Endlagerstandort (TSS-Versuch im Forschungsbergwerk Asse)***

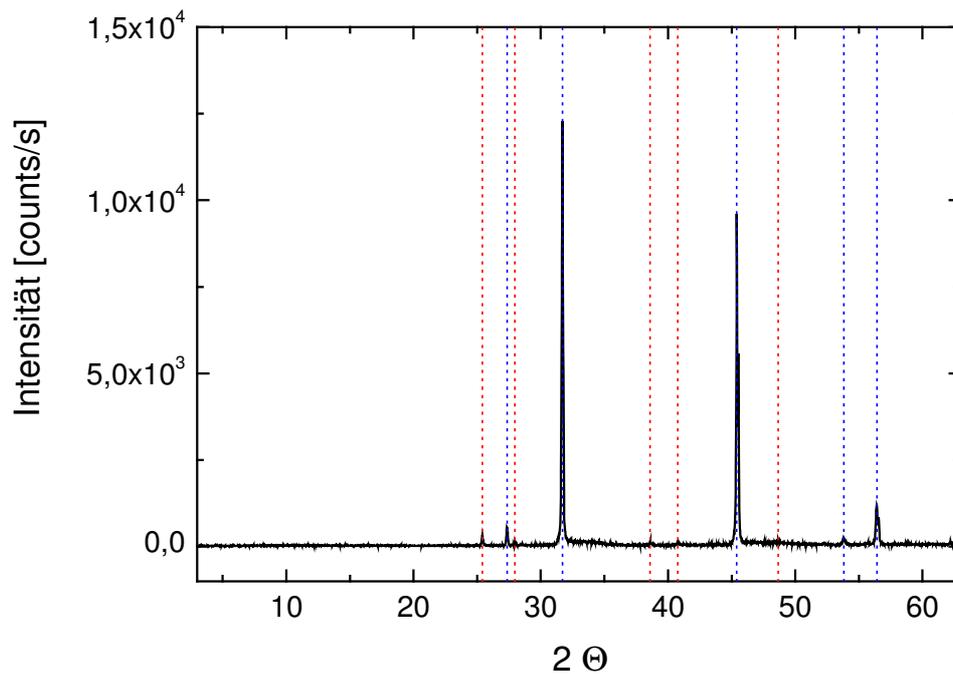
Im Forschungsbergwerk Asse wurden im Zuge des TSS-Versuchs (TSS = Thermische Simulation der Streckenlagerung) u.a. Glasproben (mit und ohne Stahlfolie (X18Cr8Ni-Stahl)) für 10,2 Jahre in kompaktiertem Salzgrus eingelagert. Der TSS-Versuch selbst diente vorrangig dazu, die Einlagerung abgebrannter Brennelemente in Salzformationen zu simulieren und die thermischen und thermomechanischen Auswirkungen einer Streckenlagerung auf die technischen und geotechnischen Barrieren sowie auf das Wirtsgestein zu studieren. Weiterhin sollten mit Hilfe dieses in-situ-Versuchs die bestehenden Rechenmodelle zur Vorhersage der zeitlichen Entwicklung eines Endlagers evaluiert und verifiziert werden (PUDEWILLS, 1997).

Insgesamt 6 Pollux-Behälter (Länge 5,5 m) mit elektrisch betriebenen Erhitzern von je 6,4 kW Heizleistung, welche die von abgebrannten Brennelementen ausgehende Wärmeentwicklung simulierten, wurden in Tunnelschächte (Breite: 4,8 m) eingebracht und mit kompaktiertem Salzgrus („Backfill“) mit geringer Restfeuchte von ca. 0,1% verfüllt (DROSTE et al., 2001). Um die Temperaturentwicklung on-line zu verfolgen, wurden Temperaturmessenrichtungen an den Pollux-Behältern, im Salzgrus und im umgebenden Wirtsgestein angebracht. Eine schematische Darstellung des TSS-Ver-

suchs zeigt Abb. 3.4. Das Testfeld lag bei einer Teufe von 800 m im sogenannten „Straßfurt Halit“. Das Röntgendiffraktogramm des dort anstehenden Salzes ist in Abb. 3.5 dargestellt. Neben Halit (NaCl, blaue Linien) und Spuren von Anhydrit (CaSO<sub>4</sub>, rote Linien) wurden keine weiteren Salze nachgewiesen. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Glasproben (GP-WAK I) befanden sich einerseits an der Außenwand eines Pollux-Behälters bei ca. 180 - 210 °C, andererseits an der Tunnelwand eines Einlagerungsschachtes bei ca. 90 °C (siehe rote Kreuze in Abb. 3.4). Nach insgesamt 10,2 Jahren Einlagerungszeit (inkl. einer Abkühlzeit von 1,2 Jahren und 0,8 Jahren Rückholzeit) wurden die Glasproben entnommen (Abb. 3.6), das verbleibende Salz mit MQ-Wasser abgespült und bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet. Nach besputtern mit Cr wurden die Glasproben mit der REM/EDX hinsichtlich der Sekundärphasenbildung untersucht. Näheres zum TSS-Versuch findet sich z.B. bei PUDEWILLS (1997 & 1998).



**Abb. 3.4:** Schematische Darstellung des TSS-Versuchs im Forschungsbergwerk Asse (modifiziert nach SCHNEEFUß et al., 1996)



**Abb. 3.5:** Röntgendiffraktogramm des Salzes (Straßfurt Halit, 800 m Tiefe) des Forschungsbergwerks Asse, in dem die Glasproben gelagert wurden. Es besteht aus Halit (blaue Linien) und enthält Spuren von Anhydrit (rote Linien).



**Abb. 3.6:** Entnahme der Glasproben nach 10,2 Jahren Lagerung in kompakttem Salz

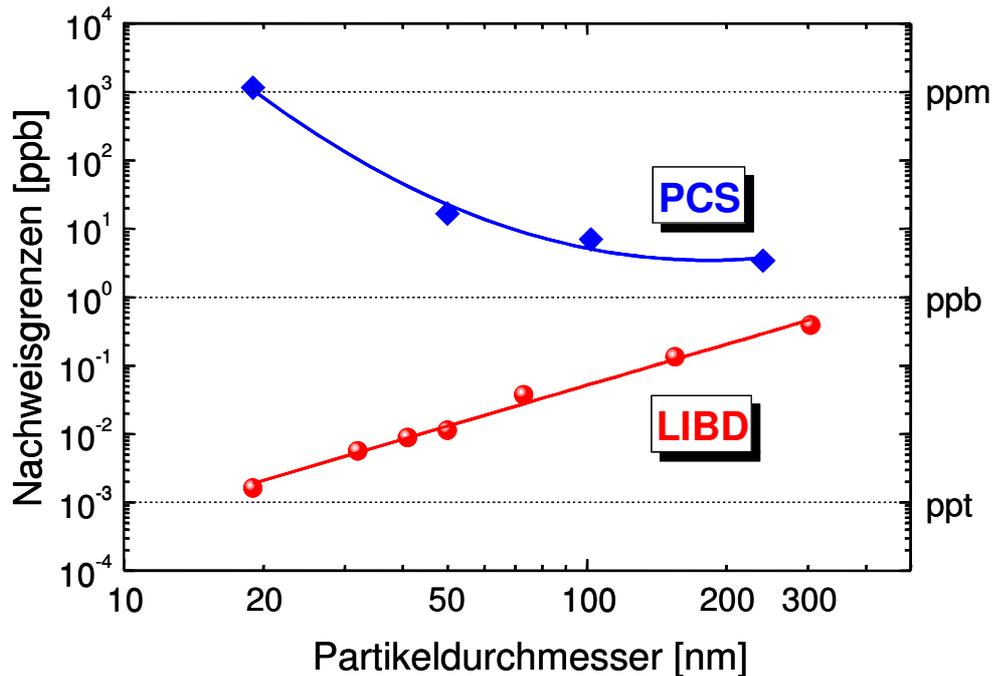
### 3.4 Untersuchungen zur Kolloidbildung während der Glaskorrosion

Die Untersuchungen zur Kolloidbildung während der Glaskorrosion wurden in dynamischen Experimenten mit Hilfe der Laser-induzierten Breakdown-Detektion (LIBD) durchgeführt. Vor der eigentlichen Versuchsdurchführung wird im folgenden Kapitel kurz die Funktionsweise und der experimentelle Aufbau der LIBD beschrieben.

#### 3.4.1 Funktionsweise und experimenteller Aufbau der Laser-induzierten Breakdown-Detektion

Die verfügbaren analytischen Methoden zur Charakterisierung von Nanopartikeln sind im Teilchenbereich  $< 100$  nm oft zu unempfindlich bzw. erfordern häufig Abtrenn- und Aufkonzentrationsprozeduren, die zu Artefakten bei der sehr empfindlichen Kolloidcharakterisierung führen können (STUMM, 1977). Der Hauptvorteil der Laser-induzierten Breakdown-Detektion (LIBD) gegenüber konventionellen Streulichtmethoden wie der PCS ist eine Partikeldetektion bis in den unteren kolloidalen Größenbereich ( $\varnothing \ll 100$  nm) bei äußerst geringen Partikelkonzentrationen (ppt-Bereich). Mit der LIBD kann gegenüber der PCS eine um mehrere Größenordnungen höhere Nachweisempfindlichkeit (vgl. Abb. 3.7) erzielt werden (BUNDSCHUH et al., 2001; RABUNG, 2002).

Das Prinzip der LIBD basiert auf der Erzeugung und Detektion von Breakdown-Ereignissen an kolloidalen Partikeln in Flüssigkeiten. Ein Breakdown (dielektrischer Zusammenbruch) entsteht in Materie durch Wechselwirkung mit Licht hoher Intensität. Dabei werden durch die hohen elektrischen Feldstärken Elektronen aus den Atomen bzw. Molekülen freigesetzt (Initialelektronen), welche weitere Lichtquanten absorbieren und im elektrischen Feld des Laserpulses beschleunigt werden (inverse Bremsstrahlung). Dabei können sie weitere Elektronen aus dem Atomverband herausschlagen, sodass es zur Ausbildung eines Plasmas kommt (RADZIEMSKI & CREMERS, 1989; FUJIMORI et al., 1992).

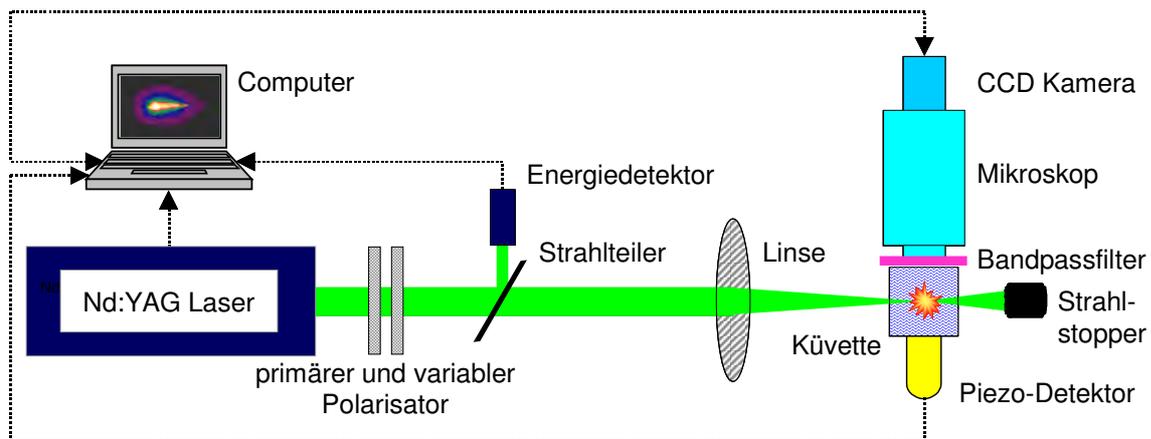


**Abb. 3.7:** Vergleich der Nachweisgrenzen von LIBD und PCS (BUNDSCHUH et al., 2001; RABUNG, 2002)

Die LIBD basiert auf dem Unterschied der Breakdown-Schwellen (Laserpulsleistungsdichte, die zur Erzeugung eines Plasmas erforderlich ist) zwischen fester, flüssiger und gasförmiger Materie, welche für Feststoffe am niedrigsten ist (BETTIS, 1992). Die Laserpulsenergie wird dementsprechend so eingestellt, dass in der reinen Flüssigkeit keine Breakdown-Ereignisse ausgelöst werden, jedoch bei Anwesenheit von Feststoffen (Kolloidpartikeln) die Breakdown-Schwelle im Fokusbereich überschritten wird. Die Breakdown-Ereignisse können dabei über eine piezoelektrische Detektion der Druckwelle oder die Registrierung der Plasmaemission mit einer Kamera gezählt werden.

In Abb. 3.8 ist der schematische Aufbau der Laser-induzierten Breakdown-Detektion dargestellt. Zur Breakdown-Erzeugung wird ein gepulster Feststofflaser (Lasermaterial: Nd-YAG) mit einer Wellenlänge von 532 nm (frequenzverdoppelte Grundwellenlänge) eingesetzt. Die Laserpulsenergie wird über einen primären und einen sekundären, variablen Polarisator abgeschwächt und geregelt. Die Laserenergie wird mittels eines kalibrierten Pyrodetektors gemessen. Dafür wird ein Teil des Laserstrahls mit Hilfe eines Strahlteilers ausgekoppelt und auf den Pyrodetektor geleitet. Der Hauptanteil des

Laserstrahl wird mittels einer Linse in eine Quarz-Küvette mit der zu untersuchenden Probenlösung fokussiert. Die beim Breakdown-Prozess entstehenden Plasmalichtemissionen werden über ein Mikroskop vergrößert und mit Hilfe einer CCD-Kamera (charge coupled device = ladungsgekoppeltes Halbleiterbauelement) detektiert. Simultan werden die erzeugten Druckwellen mittels eines an die Küvettenwand angepressten piezoelektrischen Wandlers (PZT, piezo electrical transducer) aufgezeichnet.



**Abb. 3.8:** Schematischer Aufbau der Laser-induzierten Breakdown-Detektion

### 3.4.2 Versuchsdurchführung

Die Untersuchungen zur Kolloidbildung während der Glaskorrosion wurden in geschlossenen Tests durchgeführt, bei denen das Korrosionsmedium im Kreislauf geführt wurde, um die Elementkonzentrationen zu erhöhen bzw. die sich bildenden Kolloide im System anzureichern. Für die Untersuchungen wurden die Glasfritte „VG 98/12.2“ und zum Vergleich zwei Glaskugelsorten (Fa. Roth) unterschiedlicher Größe (Durchmesser: 0,25 - 0,50 mm bzw. 0,75 - 1,00 mm) eingesetzt. Die Zusammensetzungen der Gläser sind in Tab. 3.3 aufgelistet. Die mittels BET-Methode ermittelten spezifischen Oberflächen der Gläser der Firma Roth betragen  $0,0074 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $d = 0,25 - 0,50 \text{ mm}$ ) bzw.  $0,0037 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $d = 0,75 - 1,00 \text{ mm}$ ), die berechnete spezifische Oberfläche der Glasfritte „VG 98/12.2“ beträgt  $0,0026 \text{ m}^2/\text{g}$  (vgl. Kap. 3.3.2).

In Hinblick auf die hohe Empfindlichkeit der LIBD (vgl. Abb. 3.7) wurden alle Gläser vor ihrem Einsatz im Versuch zur Reinigung zweimal für 60 Minuten im Ultraschallbad behandelt und anschließend 20 - 30 mal mit MQ-Wasser gespült. Nach dem Einwiegen wurden die Gläser nochmals 20 - 30 mal gewaschen, um auch kleinste Partikel von den Oberflächen zu entfernen.

**Tab. 3.3:** Zusammensetzung der Glasfritte „VG 98/12.2“ und der Glasperlen der Firma Roth (alle Angaben in Gew.-%)

Oxid	VG 98/12.2 <sup>§</sup>	Glasperlen* d = 0,25 - 0,50 mm	Glasperlen* d = 0,75 - 1,00 mm
SiO <sub>2</sub>	53,2	72,2	72,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; BaO <sup>#</sup>	14,8	0,03	0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,4	0,94	0,55
Na <sub>2</sub> O	18,6	13,1	13,4
K <sub>2</sub> O	-	0,28	0,13
MgO	2,2	4,02	4,16
CaO	4,5	8,67	9,14
TiO <sub>2</sub>	4,3	0,04	0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,05	0,12
SO <sub>3</sub>	-	0,55	0,30
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO, PbO	-	< 0,01	< 0,01

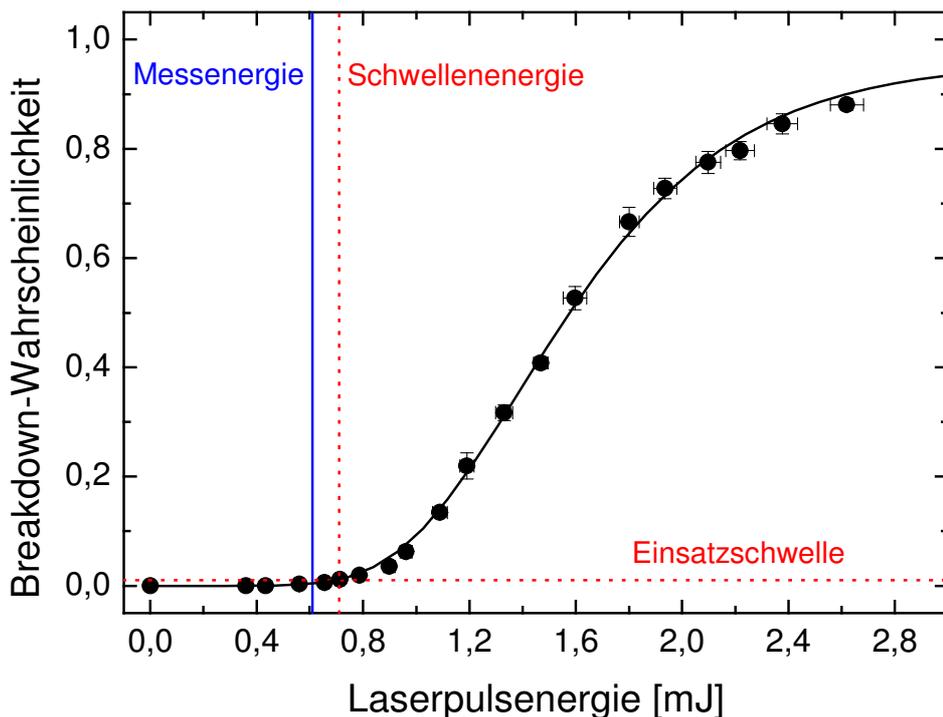
<sup>§</sup> (LUCKSCHEITER & NESOVIC, 1996)

\* Angaben der Firma Roth

<sup>#</sup> BaO nur in den Glasperlen Firma Roth

Vor Beginn der eigentlichen Korrosionsversuche wurden die Breakdown-Häufigkeiten in Abhängigkeit von der eingestrahlten Laserpulsenergie in MQ-Wasser bestimmt, um die auch in der Literatur beschriebenen typischen sigmoidalen Kurvenverläufe zu erhalten (BUNDSCHUH et al., 2001), mit Hilfe derer die Breakdown-Schwelle des eingesetzten Reinstwassers bestimmt werden kann (vgl. Abb. 3.9). Um sicherzustellen, dass während der Experimente ausschließlich Kolloide detektiert werden, wurde anschließend die Laserpulsenergie um 0,1 mJ gegenüber der Breakdown-Einsatzschwelle des reinen MQ-Wassers verringert. In Abb. 3.9 sind die Breakdown-Wahrscheinlichkeiten

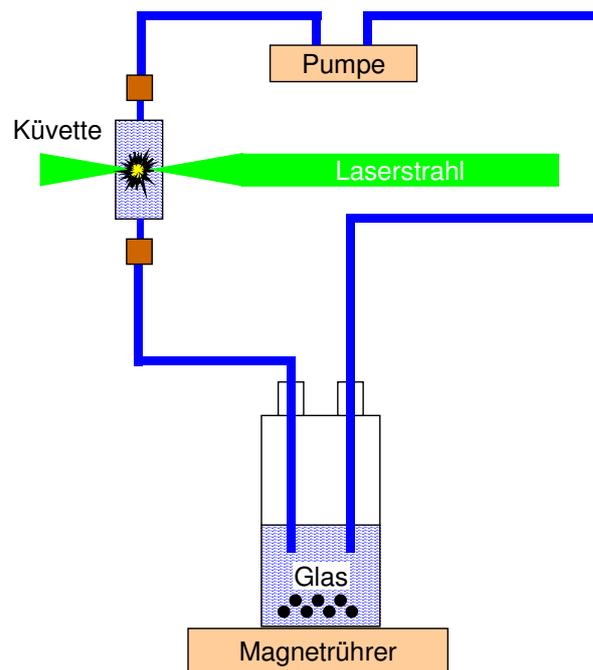
von MQ-Wasser in Abhängigkeit von der Laserpulsenergie dargestellt. Ab einer Laserpulsenergie von 0,71 mJ wurde eine Breakdown-Wahrscheinlichkeit von  $> 0,01$  detektiert (Einsatzschwelle des MQ-Wassers, siehe rote gepunktete Linie). Die für die Korrosionsversuche verwendete Laserpulsenergie von 0,61 mJ ist durch die blaue Linie gekennzeichnet.



**Abb. 3.9:** Breakdown-Wahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von der Laserpulsenergie von MQ-Wasser

Für die Korrosionsversuche wurden, unabhängig von ihrer Größe,  $1,000 \pm 0,001$  g der Glaskugeln auf 100 ml MQ-Wasser in 200 ml PFA-(Savillex<sup>®</sup>)-Gefäße eingewogen. Dieses Lösungsvolumen wurde mit einer Pumpgeschwindigkeit von 1 ml/min. mittels einer peristaltischen Pumpe im Kreislauf durch den in Abb. 3.10 dargestellten Versuchsaufbau geführt. Um die Kolloidbildung während der Glaskorrosion qualitativ zu bestimmen, wurden die Breakdown-Wahrscheinlichkeiten jeder Probe in bestimmten Zeitintervallen über einen Gesamtzeitraum von 30 Tagen gemessen. Hierbei wurden bei jeder Messung die Breakdown-Wahrscheinlichkeiten mit jeweils 10 x 500 Laserpulsen bestimmt.

Nach Beendigung der jeweiligen Versuche wurde ein Teil der Lösungen ultrafiltriert (cut off: 10 kD  $\approx$  1,5 nm). Die Filter wurden danach getrocknet, mit Cr besputtert und die Kolloide mittels REM/EDX untersucht. Zusätzlich wurden die korrodierten Glaskugeln rasterelektronenmikroskopisch analysiert. Die Elementkonzentrationen von B, Ba, Al, Na, K, Mg, Ca, Ti und Fe wurden mittels ICP-AES bzw. ICP-MS, die Si-Konzentration, wie in Kap. 3.1 beschrieben, photometrisch gemessen.



**Abb. 3.10:** Schematische Darstellung der Durchflusseperimente mittels LIBD

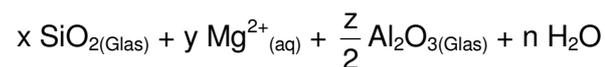
## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Langzeitexperimente in Lösung I und III

In den nachfolgenden Kapiteln werden zunächst die Ergebnisse der in Kap. 3.2 beschriebenen Langzeit-Korrosionsexperimente in  $\text{MgCl}_2$ -reicher Lösung I und  $\text{NaCl}$ -reicher Lösung III ausführlich vorgestellt und diskutiert. Anschließend erfolgt ein Vergleich der gewonnenen Resultate mit Daten aus Korrosionsversuchen kürzerer Laufzeit (bis zu drei Jahren), um die bisherigen Kenntnisse über den Korrosionsverlauf von Glas in den beiden Korrosionsmedien zu erweitern und um Hinweise über die Bildung bzw. die Stabilität der beobachteten Sekundärphasen zu erhalten. In Kap. 4.1.4 folgt abschließend eine Einordnung der gewonnenen Resultate in Zusammenhang mit der Langzeitsicherheit eines nuklearen Endlagers. Dabei werden hauptsächlich die einzelnen Sekundärphasen in Bezug auf ihre Stabilität und ihre Radionuklidrückhalteeigenschaften beurteilt.

#### 4.1.1 pH-Wert-Entwicklung und Lösungszusammensetzung

In Tab. 4.1 sind die pH-Werte der untersuchten Probenlösungen vor und nach dem Experiment zusammengefasst. Daraus ist ersichtlich, dass die beiden Korrosionsmedien sehr unterschiedliche pH-Entwicklungen aufweisen. In der  $\text{MgCl}_2$ -reichen Lösung I stellten sich im Laufe der Reaktionszeit saure pH-Werte ein. Dies wird in der Literatur mit der Freisetzung von  $\text{H}^+$ -Ionen während der Bildung von sekundären Mg-Silikaten erklärt. Die nachfolgende allgemeine Reaktionsgleichung beschreibt die dabei ablaufenden Prozesse (GRAMBOW & MÜLLER, 1990).



⇒



Die leicht alkalischen pH-Werte in der NaCl-reichen Lösung III lassen sich auf die in Kap. 2.2.3 dargestellten Ionenaustausch- und Hydratationsprozesse des Glasnetzwerkes zurückführen (ABDELOUAS et al., 1995; LUCKSCHEITER & NESOVIC, 1996).

**Tab. 4.1:** pH-Werte der Proben vor und nach dem Korrosionsexperiment

	t = 0	t = 7,5 a	
		S/V = 1000 m <sup>-1</sup>	S/V = 10 000 m <sup>-1</sup>
Lösung I (MgCl <sub>2</sub> -reich)	6,53	3,50	2,92
Lösung III (NaCl-reich)	6,85	7,10	7,90

In Tabelle 4.2 sind die mittels ICP-AES gemessenen Konzentrationen von einigen – für die in Kap. 4.1.3 erfolgende Diskussion wichtigen – Elementen zusammengefasst. Das Element B wird in der Regel als Indikator für den Reaktionsfortschritt der Glaskorrosion herangezogen, da es nur in sehr geringem Maße zur Sekundärphasenbildung bzw. Sorption neigt (LUTZE, 1993). Mo und Sr stellen wichtige Bestandteile der in Kap. 4.1.2 ausführlich beschriebenen Mineralneubildungen dar. La, Pr und Nd repräsentieren die Lanthaniden, denen als Analoga für dreiwertige Actiniden eine wichtige Rolle zukommt. Anhand den aufgeführten B-Konzentrationen lässt sich zunächst feststellen, dass die Elementfreisetzung aus dem Glas in MgCl<sub>2</sub>-reicher Lösung I höher ist als in NaCl-reicher Lösung III, d.h. dass in Lösung I ein größerer Glasumsatz stattgefunden hat.

**Tab. 4.2:** Elementkonzentrationen in Lösung I und III nach 7,5 Jahren Korrosion bei 190 °C (alle Angaben in mg/l)

Element	Lösung I		Lösung III	
	S/V = 1000 m <sup>-1</sup>	S/V = 10 000 m <sup>-1</sup>	S/V = 1000 m <sup>-1</sup>	S/V = 10 000 m <sup>-1</sup>
Si	32,6	60,8	52,5	52,5
B	1730	8458	776	1267
Mo	36,0	48,7	42,3	98,1
Sr	53,1	141	26,1	23,6
La	32,9	91,4	1,5	0,9
Pr	27,7	67,7	1,4	0,9
Nd	92,9	197	4,2	3,0

#### **4.1.2 Sorption/Co-Präzipitation von Lanthaniden und anderen relevanten Elementen in den Sekundärphasen**

Mit Hilfe der REM/EDX wurden auf allen Glasproben der Salzlösungen I und III verschiedene Sulfate, Silikate und Molybdate als Mineralneubildungen identifiziert. Die Partikel-Morphologien, die chemischen Zusammensetzungen, das Einbauverhalten gegenüber den SE sowie die Stabilität dieser Sekundärphasen variieren jedoch mit Änderung des Korrosionsmediums und des S/V-Verhältnisses.

Bei einigen dieser Minerale wurde eine Assoziation mit La, Ce, Nd und Gd nachgewiesen, wobei die Häufigkeit der eingebauten/sorbierten Lanthaniden von ihrem jeweiligen Massenanteil im unkorrodierten Glas abhängt ( $Gd > Nd > Ce > La$ ). Ein Einbau der Elemente Pr, Sm und Eu in die Sekundärphasen konnte nicht nachgewiesen werden. Dies ist auf die sehr geringen Konzentrationen dieser Elemente im verwendeten Glas „Simulat“ zurückzuführen (vgl. Tab. A.1 im Anhang). Im folgenden werden die identifizierten Phasen ausführlich vorgestellt.

#### **Ausfällung von Sulfaten**

##### ***Reaktion mit Lösung I***

Die Ausfällung von Bariumsulfat (Baryt,  $BaSO_4$ ) mit beträchtlichen Gehalten an Sr (5 - 15 Gew.-%) wurde auf allen in  $MgCl_2$ -reicher Lösung I korrodierten Glasoberflächen identifiziert. Wie in Abb. 4.1 zu erkennen ist, besitzt der Baryt nicht die typische rhombische Kristallmorphologie (Kristallklasse:  $2/m\ 2/m\ 2/m$ ), sondern er bildet polykristalline Aggregate. In Abb. 4.2 ist das dazugehörige EDX-Spektrum dargestellt. Ähnliche Baryt-Morphologien wurden auch von LUCKSCHEITER & NESOVIC (1996) sowie von LUTZE (1993) als sich in Lösung I bildende Sekundärphase beobachtet.

In einigen  $(Ba,Sr)SO_4$ -Aggregaten wurden darüber hinaus geringe Mengen an SE-Elementen (< 5 Gew.-%) nachgewiesen. Auf den Glasoberflächen der Proben mit einem  $S/V = 10\ 000\ m^{-1}$  wurden ferner auch SE-Sulfate  $(La,Ce,Nd,Gd)_2(SO_4)_3$  mit hexagonalem Habitus beobachtet (siehe Abb. 4.3 und Abb. 4.4). Die Massenanteile der

Seltenen Erden variieren zwischen 3 - 5 Gew.-% für La, 4 - 9 Gew.-% für Ce, 7 - 14 Gew.-% für Nd und 10 - 18 Gew.-% für Gd. Die Beobachtung der Ausfällung von SE-Sulfaten wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben. Sie wurden somit erstmals als sekundäre Neubildungen identifiziert.

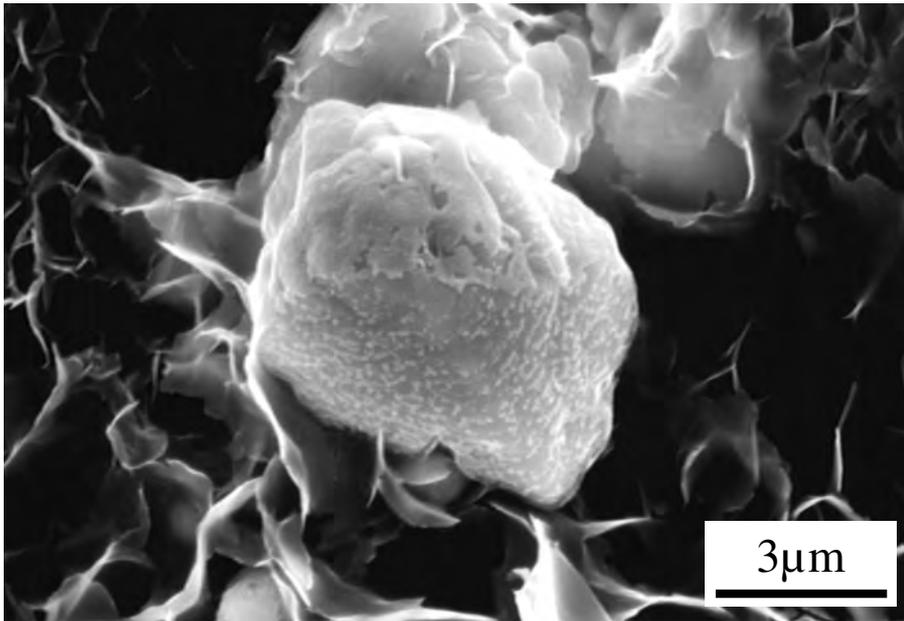
Die sekundären SE-Sulfate könnten in saurem Milieu ( $\text{pH} \approx 3$ , vgl. Kap. 4.1.1) eine Möglichkeit zur nachhaltigen Immobilisierung von drei- und vierwertigen Actiniden bieten. Um die Langzeitstabilität und die damit verbundene Radionuklidrückhaltewirkung dieser Phasen einzuordnen und darüber hinaus ihre Relevanz in der Langzeitsicherheitsanalyse eines Endlagers richtig abzuschätzen, sind allerdings weiterreichende Untersuchungen notwendig. Hierbei sollten Löslichkeitsexperimente in hochsalinaren Lösungen im Vordergrund stehen, um die bisher noch fehlenden thermodynamischen Daten zu ermitteln.

### ***Reaktion mit Lösung III***

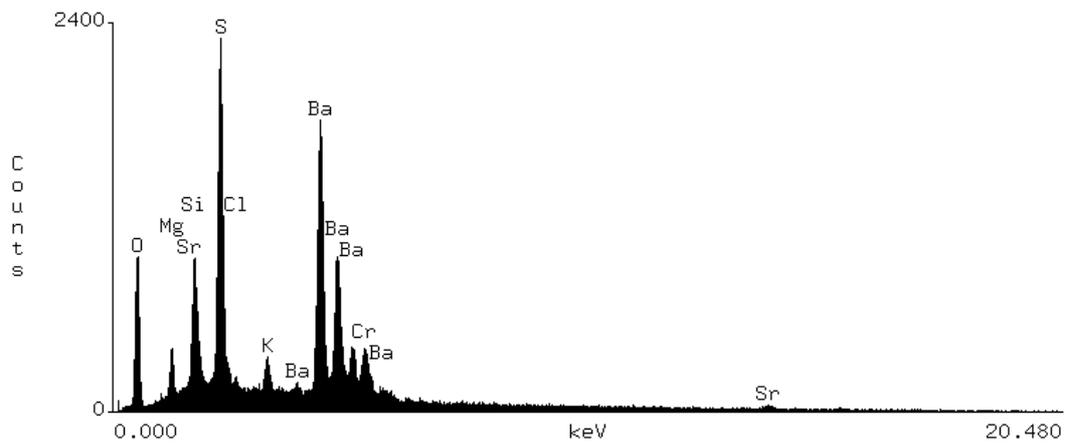
In Gegensatz zu den bei Korrosion mit Lösung I identifizierten polykristallinen Bariumsulfat-Aggregaten besitzen die aus Lösung III auskristallisierten Baryt-Kristalle typische rhombische Morphologie. Auch in diesen Kristallen wurden Sr-Gehalte zwischen 5 und 15 Gew.-% festgestellt. Einige Kristalle wiesen neben Sr zusätzlich Ce-Gehalte bis zu 5 Gew.-% auf.

Die Größe und die Anzahl der identifizierten Baryte variiert mit dem S/V-Verhältnis der Proben. So wurden auf den Glasoberflächen der Proben mit einem  $\text{S/V} = 1000 \text{ m}^{-1}$  nur einige isolierte Baryte mit einer Länge von bis zu  $20 \mu\text{m}$  (vgl. Abb. 4.6), bei den Proben mit  $\text{S/V} = 10\,000 \text{ m}^{-1}$  viele kleine Kristalle mit einer maximalen Länge von  $5 \mu\text{m}$  nachgewiesen (vgl. auch Abb. 4.10).

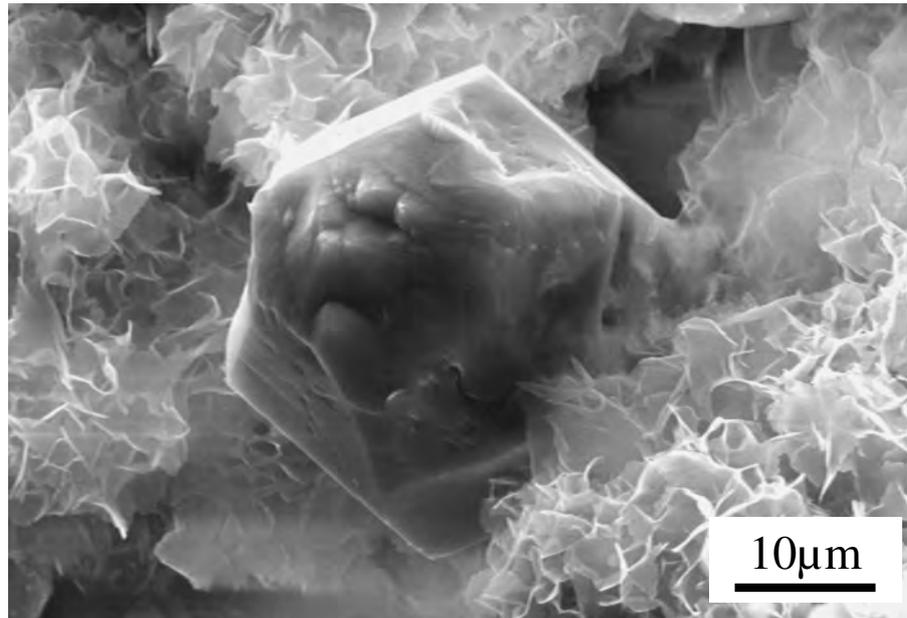
Weiterhin wurden auf den Probenoberflächen der Experimente mit  $\text{S/V} = 1000 \text{ m}^{-1}$  zusätzlich bis zu  $10 \mu\text{m}$  große  $\text{CaSO}_4$ -Kristalle (Gips/Anhydrit) identifiziert. Eine Assoziation von Seltenen Erden oder Sr mit diesen Kristallen wurde nicht beobachtet. Wie in Kap. 2.3 erläutert, handelt es sich hierbei um eine sogenannte „Quench-Phase“, die erst beim Abkühlen der Proben abgeschieden wurde.



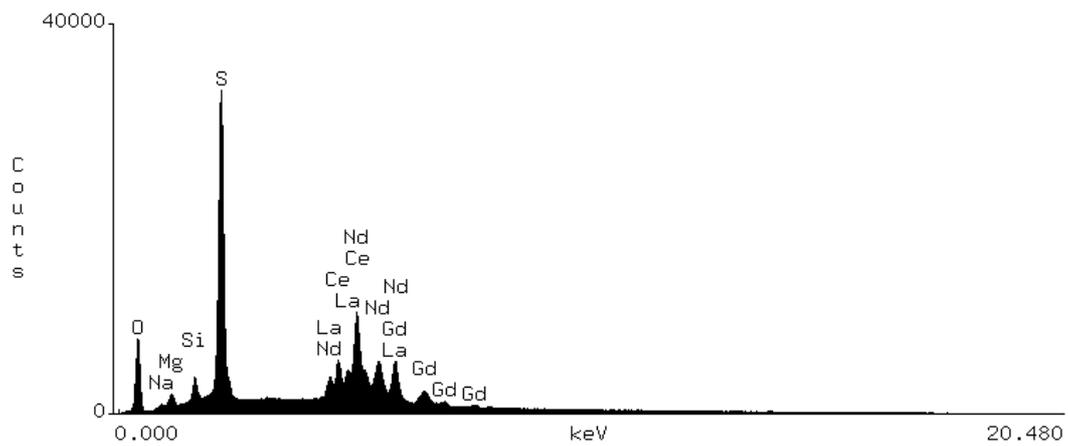
**Abb. 4.1:** Polykristallines Baryt-Aggregat (Ba,Sr)SO<sub>4</sub> mit bis zu 15 Gew.-% Sr auf in Lösung I korrodierter Glasoberfläche bei S/V = 1000 m<sup>-1</sup>



**Abb. 4.2:** EDX-Spektrum des Baryt-Aggregates aus Abb. 4.1



**Abb. 4.3:** REM-Aufnahme von  $(\text{La,Ce,Nd,Gd})_2(\text{SO}_4)_3$ . Die Kristalle weisen einen hexagonalen Habitus auf ( $S/V = 10\,000\text{ m}^{-1}$ , Lösung I)

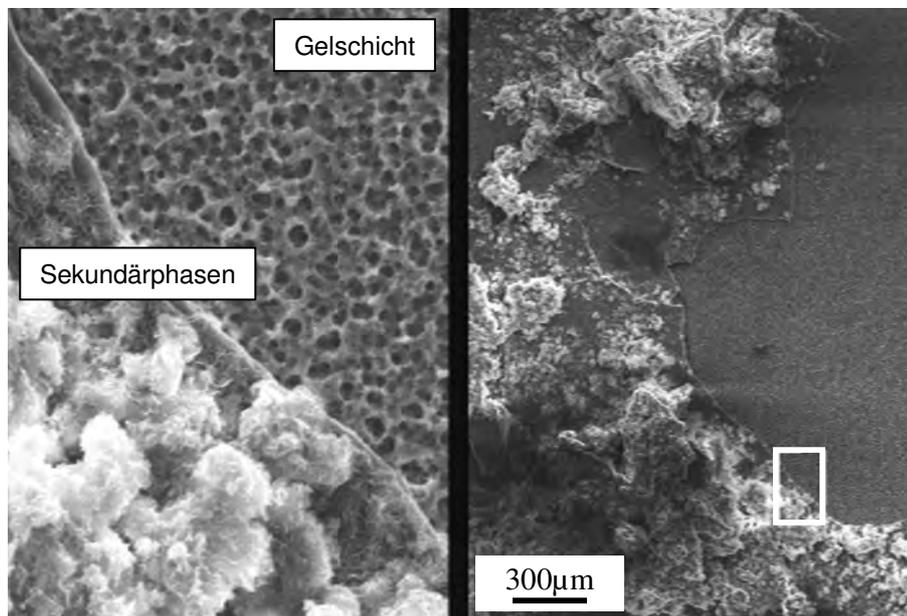


**Abb. 4.4:** EDX-Spektrum von  $(\text{La,Ce,Nd,Gd})_2(\text{SO}_4)_3$

## Silikatische Mineralneubildungen

### *Reaktion mit Lösung I*

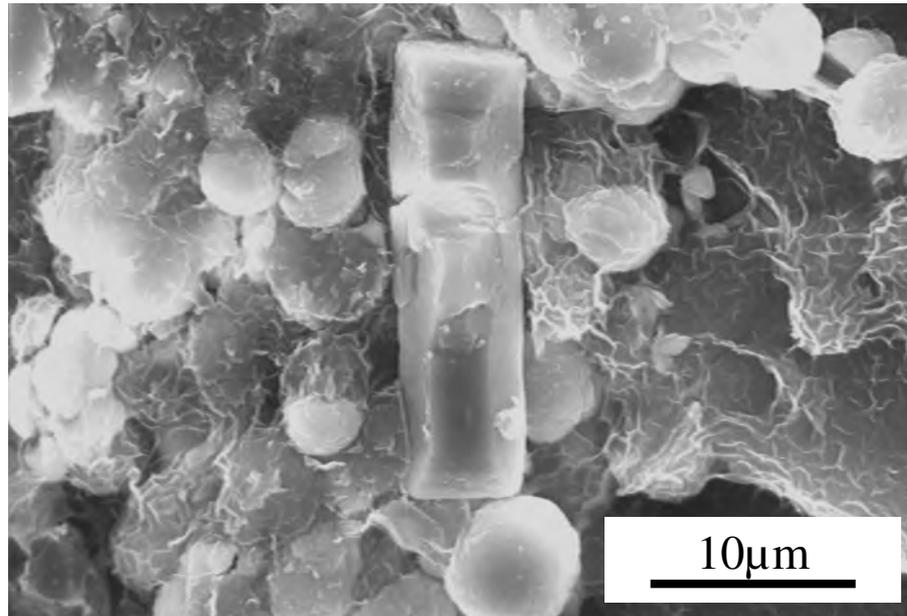
Auf den Glasoberflächen wurde sowohl bei  $S/V = 1000 \text{ m}^{-1}$  als auch bei  $10\,000 \text{ m}^{-1}$  die Ausbildung ausgedehnter Schichten hydratisierter Mg-Silikate beobachtet, in denen Zr angereichert ist. Selten-Erd-Elemente konnten in diesen Phasen nicht nachgewiesen werden. In der darunterliegenden Gelschicht (Alterationsschicht) wurde eine Anreicherung von Cs, Zr und Gd festgestellt (s. Abb. 4.5).



**Abb. 4.5:** REM-Aufnahme einer mit hydratisierten Mg-Silikaten überzogenen Glasoberfläche und der darunterliegenden, an Cs, Zr und Gd angereicherten Gelschicht nach 7,5 Jahren Korrosion in Lösung I. Im linken, vergrößerten Ausschnitt (10-fach) sind deutlich Korrosionsgruben in der Gelschicht erkennbar.

### *Reaktion mit Lösung III*

Die Glasoberflächen der Proben mit  $S/V = 1000 \text{ m}^{-1}$  zeigen ausgedehnte Schichten neugebildeter hydratisierter Ca-Mg-Silikate, die kleine Mengen SE enthalten, sowie einige kugelförmige Silikat-Aggregate, welche bis zu 20 Gew.-% SE (Ce, Nd und Gd) aufweisen (s. Abb. 4.6).



**Abb. 4.6:** Einige kugelförmige Si-Aggregate mit bis zu 20 Gew.-% Lanthaniden um einen ca. 20  $\mu\text{m}$  großen Baryt-Kristall ( $S/V = 1000 \text{ m}^{-1}$ , Lösung I)

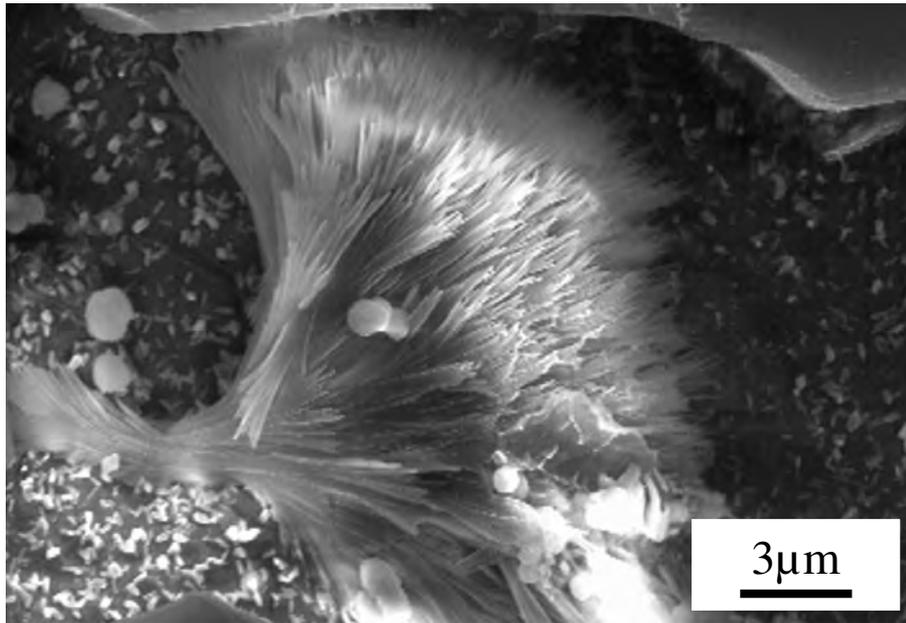
Im Gegensatz dazu wurden auf den Proben mit einem S/V-Verhältnis von  $10\,000 \text{ m}^{-1}$  drei unterschiedliche Typen von hydratisierten Ca-Mg-Silikaten beobachtet:

Typ 1: faserige, zu Büscheln verwachsene Silikat-Aggregate (Abb. 4.7 und Abb. 4.8)

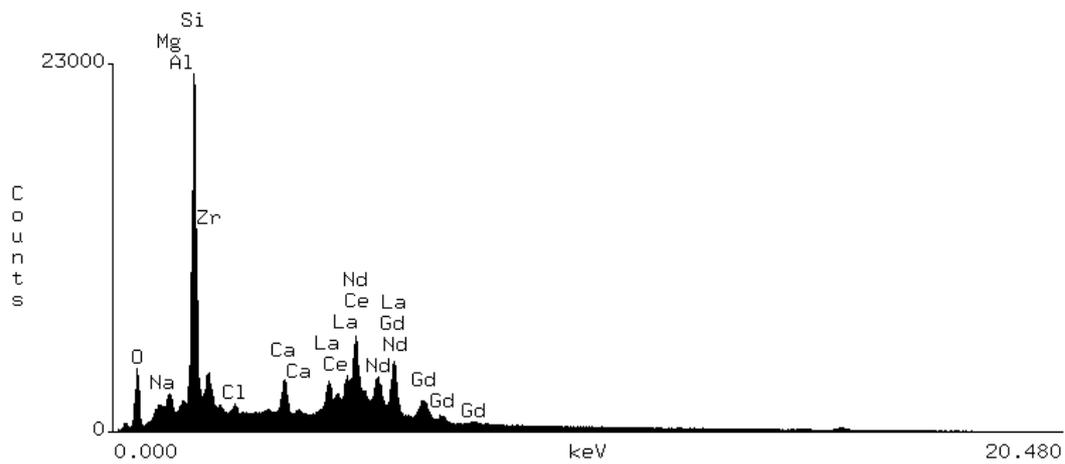
Typ 2: zahlreiche blättchenförmige, miteinander verwachsene, schichtsilikatartige Ca-Mg-Silikate mit einer Größe zwischen  $1 \mu\text{m}$  und  $5 \mu\text{m}$  (Abb. 4.9)

Typ 3: Ansammlungen von kugelförmigen Silikat-Aggregaten (Abb. 4.10)

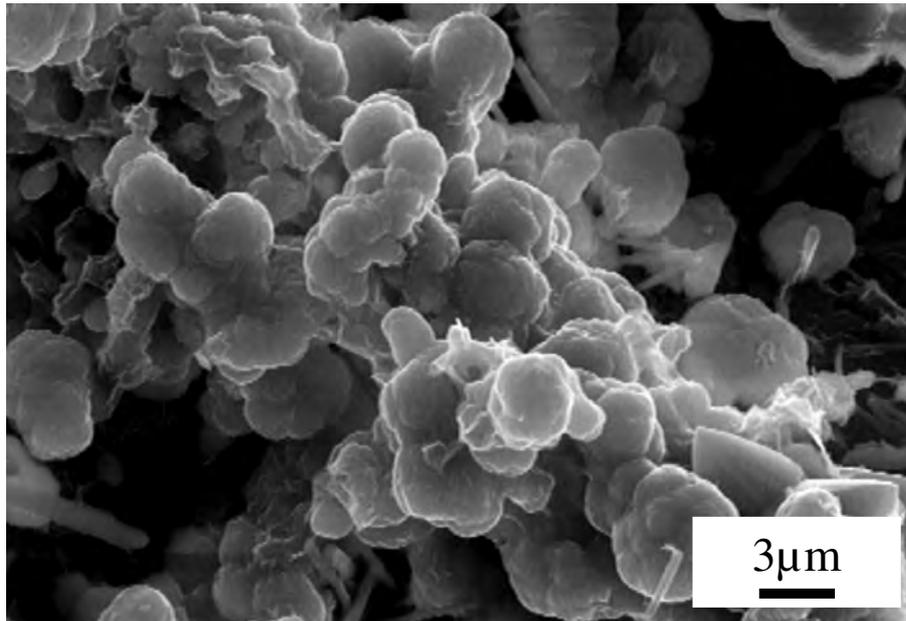
Alle drei Typen besitzen die gleiche Hauptelementzusammensetzung (Si, Al, Ca, Mg und Na), unterscheiden sich jedoch durch ihre Morphologie und SE-Gehalte. Während die Typen 1 und 2 zwischen 5 und 20 Gew.-% Lanthanide (La, Ce, Nd und Gd) enthalten, weisen die Silikatkugeln (Typ 3) SE-Gehalte von bis zu 35 Gew.-% auf. In allen drei Modifikationen wurde eine Anreicherung an Zr (4 - 7 Gew.-%) festgestellt.



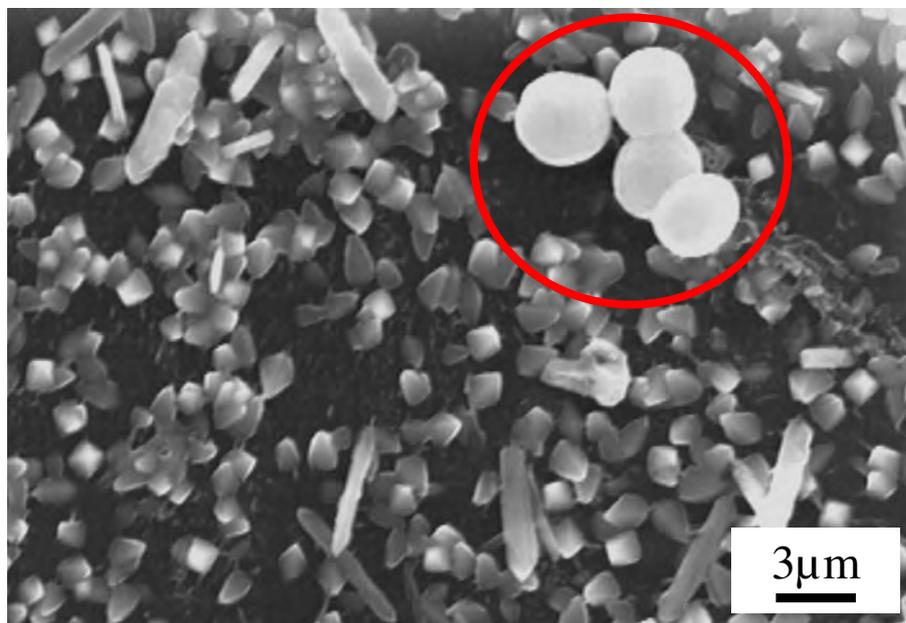
**Abb. 4.7:** Zu Büscheln verwachsene, faserige, hydratisierte Ca-Mg-Silikate (Typ 1, S/V = 10 000 m<sup>-1</sup>, Lösung III)



**Abb. 4.8:** EDX-Spektrum der SE-reichen Silikatfasern (Typ 1, S/V = 10 000 m<sup>-1</sup>, Lösung III)



**Abb. 4.9:** Verwachsene, blättchenförmige, tonmineralartige Silikate mit bis zu 20 Gew.-% SE (Typ 2,  $S/V = 10\,000\text{ m}^{-1}$ , Lösung III)



**Abb. 4.10:** Kugelförmige Silikate (**oben rechts**, Typ 3) mit bis zu 35 Gew.-% SE (Gd, Nd, Ce). Daneben sind einige leistenförmige Baryte und kleine Powellit-Kristalle abgebildet ( $S/V = 10\,000\text{ m}^{-1}$ , Lösung III).

Anhand der oben dargestellten REM-Bilder und EDX-Spektren lassen sich die beobachteten Silikate nicht näher spezifizieren. In der Literatur (ABDELOUAS et al., 1995 & 1997) finden sich aber Hinweise, dass es sich bei den während der Glaskorrosion gebildeten tonmineralartigen Phasen (Typ 2, Abb. 4.9), um Smektite bzw. um Chlorite handelt.

Die auf den in Lösung III (NaCl-reich) korrodierten Glasoberflächen identifizierten Silikatphasen zeigen deutliche Affinität zu den SE-Elementen (bis 35 Gew.-%). Aufgrund der relativ großen Ionenradien der assoziierten Lanthaniden ( $\text{La}^{3+} = 1,02 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ce}^{4+} = 0,92 \text{ \AA}$ ,  $\text{Nd}^{3+} = 0,995 \text{ \AA}$ ,  $\text{Gd}^{3+} = 0,938 \text{ \AA}$ ) wird eine Inkorporation dieser Elemente in die Kristallstruktur dieser Silikate aber als eher unwahrscheinlich angesehen. Für einen kristallchemischen Einbau in die Tetraeder- bzw. Oktaeder-Schicht der (tonmineralartigen) Silikatphasen steht diesen Elementen kein ausreichender Platz zur Verfügung. Es wird somit von einer Adsorption dieser Elemente an den Oberflächen bzw. Kanten der Silikate ausgegangen. Zusätzlich kommt ein (reversibler) Einbau der SE-Elemente in die Zwischenschichten der Schichtsilikate (Abb. 4.9) in Betracht. Die Ionenradien der Lanthaniden entsprechen denen von  $\text{Ca}^{2+}$  ( $0,99 \text{ \AA}$ ) und  $\text{Na}^+$  ( $0,97 \text{ \AA}$ ), also den Radien typischer Zwischenschicht-Kationen.

Die Sorption von Lanthaniden an verschiedene Schichtsilikatarten (Kaolinit, Smektit) bei unterschiedlicher Ionenstärke ( $I = 0,025$  und  $I = 0,5$ ) im pH-Bereich zwischen 3 und 9 wurde von COPPIN et al. (2002) detailliert untersucht. Dabei wurde mit steigender Ionenstärke eine deutliche Abnahme der Sorptionskoeffizienten ( $K_D$ -Werte<sup>2</sup>) der Lanthaniden mit sinkenden pH-Werten festgestellt. BAUER et al. (2001) untersuchten zusammen mit der Stabilität von Tonmineralen in Salzlösungen, das Sorptionsverhalten von Eu, Th und U an Smektit in 1M KCl und 1M NaCl bei 50°C und pH = 3. Eine Sorption von Eu, Th und U an die Tonmineralphasen wurde aber nicht festgestellt.

---


$$^2 K_D = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{C_f \cdot M} \quad [\text{ml/g}],$$

$C_i$  = Konzentration der Ausgangslösung [ $\mu\text{g/l}$ ],

$C_f$  = Konzentration der Lösung nach Sorptionsexperiment [ $\mu\text{g/l}$ ],

$V$  = Lösungsvolumen [ml],  $M$  = Masse des Feststoffs [g]

Die Messdaten (REM/EDX-Untersuchungen) dieser Arbeit über das Sorptionsverhalten von Lanthaniden an sekundäre Silikatphasen stehen in Einklang mit den Angaben in der oben zitierten Literatur (BAUER et al., 2001; COPPIN et al., 2002). Bei Reaktion mit Lösung I wurden pH-Werte von 3,50 (S/V = 1000 m<sup>-1</sup>) bzw. 2,92 (S/V = 10 000 m<sup>-1</sup>) gemessen. Diese pH-Wert-Entwicklung in Richtung leicht saures Milieu führte dazu, dass keine signifikanten Mengen an SE in die sekundären Silikate aufgenommen wurden. Die Korrosion in Lösung III hingegen führte zur Adsorption von beträchtlichen Mengen an SE, was auf die neutralen bis leicht alkalischen pH-Werte (7,10 bei S/V = 1000 m<sup>-1</sup> bzw. 7,90 bei S/V = 10 000 m<sup>-1</sup>) zurückzuführen ist.

Die Bildung unterschiedlicher Schichtsilikate wird ebenfalls bei der hydrothermalen Verwitterung (Meerwasser, meteorische Wässer usw.) natürlicher Basaltgläser beobachtet, was darauf hindeutet, dass diese Minerale über geologische Zeiträume stabile Sekundärphasen darstellen können. Basaltgläser, die natürliche Alumosilikatgläser darstellen, werden aufgrund ihrer ebenfalls sehr komplexen chemischen Zusammensetzung als Analoga für nukleare Borosilikat-Abfallgläser herangezogen (WOOD et al., 1997; STEINMANN et al., 1999; TECHER et al., 2001; TECHER et al., 2001a; GORDON & BRADY, 2002). Anhand der Erforschung ihrer hydrothermalen Verwitterung sollen erste Anhaltspunkte über das Verhalten von Lanthaniden in diesen Systemen sowie über die Langzeitstabilität einzelner, während der Korrosion von nuklearem Abfallglas gebildeter Sekundärphasen gewonnen werden. Allerdings sind diese Betrachtungen nur als Näherung zu verstehen, da die Entwicklung der geochemischen Randbedingungen (Temperatur, pH-Wert, Lösungszusammensetzung usw.) während des Gesamtzeitraumes der hydrothermalen Verwitterung dieser Basaltgläser nicht detailliert nachzuvollziehen ist. So können mögliche Umwandlungs- und/oder Ionenaustauschprozesse von silikatischen Sekundärphasen während der Verwitterung nicht immer erkannt oder nachvollzogen werden.

Aus diesem Grund ist auch eine Beurteilung über die Langzeitstabilität oder die nachhaltige Radionuklidrückhaltung der bereits beschriebenen Silikatphasen (Typ 1 - 3) schwierig. Bei fortschreitender Reaktion bzw. bei Änderung des geochemischen Umfelds wären Ionenaustausch- bzw. Umwandlungsprozesse dieser Minerale und damit eine Freisetzung der assoziierten Radionuklide in die Lösung sowie ein Transport aus

dem Nahfeld eines Endlagers denkbar. Es wird davon ausgegangen, dass insbesondere die beobachteten kugelförmigen Silikate (Typ 3, Abb. 4.6 und Abb. 4.10) keine stabilen Sekundärphasen darstellen und sich bei Fortschreiten des Korrosionsprozesses in stabilere Phasen umwandeln werden.

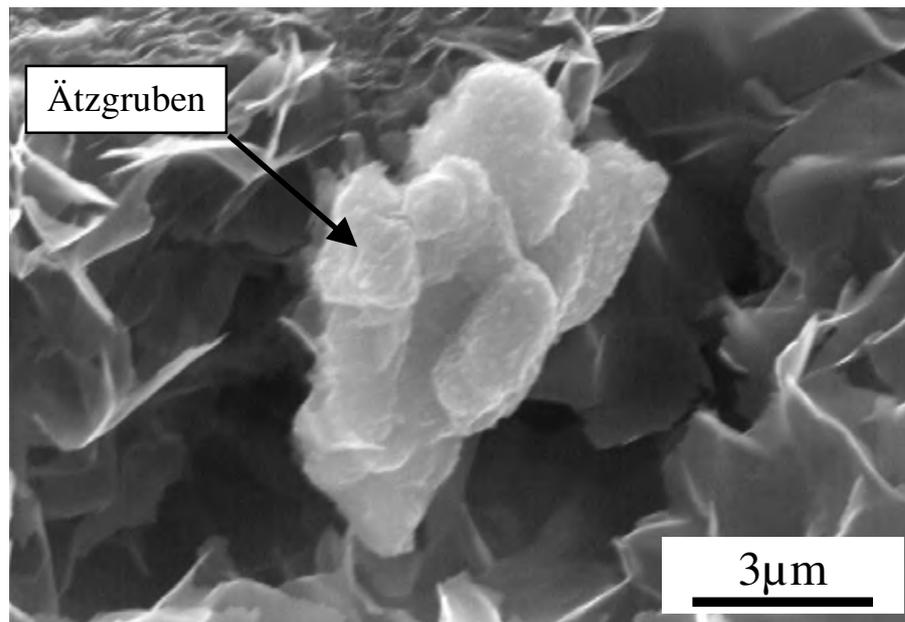
Neben einer Adsorption von Lanthaniden an Silikatphasen steht in neutralem und alkalischem Milieu auch die Bildung von SE-Hydroxiden zur Diskussion. In der NaCl-reichen Lösung III werden solche pH-Werte erreicht (vgl. Kap. 4.1.1, Tab. 4.1.). Im Rahmen dieser Arbeit sowie in Literaturdaten zu kürzeren Korrosionsversuchen wurden SE-Hydroxide aber nicht als eigenständige Sekundärphasen mittels REM/EDX beobachtet. Aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in bereits leicht alkalischem Milieu, wird allerdings von ihrer Bildung ausgegangen (GRAMBOW et al., 1991; ROHTER et al., 1992). Denkbar wäre, dass die sich bildenden SE-Hydroxide, neben der bei GRAMBOW et al. (1991) diskutierten Inkorporation in Molybdate (siehe S. 68), ebenfalls mit den unterschiedlichen Typen von Silikaten assoziieren und somit nicht als eigenständige Sekundärphasen zu identifizieren sind.

## **Bildung von Molybdaten**

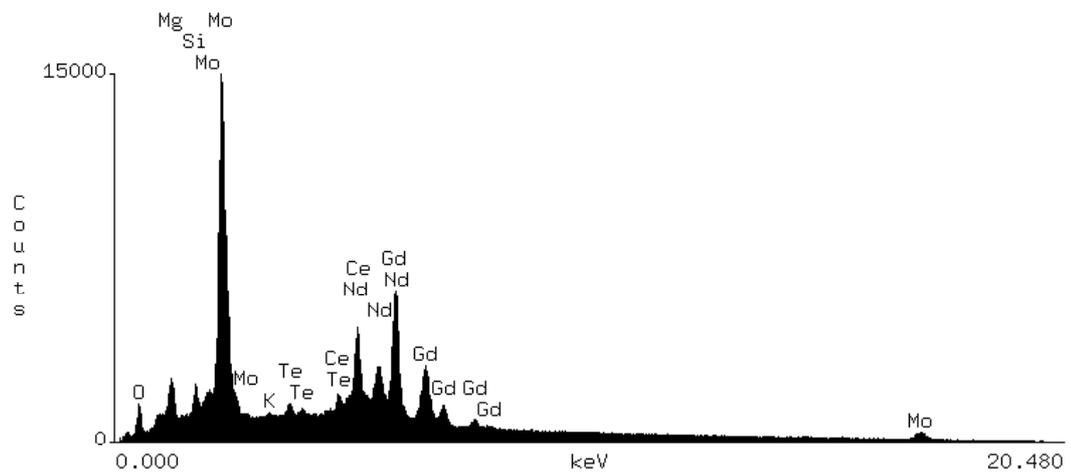
### ***Reaktion mit Lösung I***

Auf den Glasoberflächen der Probe mit  $S/V = 1000 \text{ m}^{-1}$  wurden SE-Molybdate mit Ce, Nd und Gd nachgewiesen, die auch kleine Mengen an Te enthielten (siehe Abb. 4.11 und Abb. 4.12). Ba-Molybdate mit geringen Konzentrationen an Ce und Gd wurden auf den Oberflächen mit  $S/V = 10\,000 \text{ m}^{-1}$  beobachtet (Abb. 4.13). Die Bildung von SE-Ba-Molybdaten anstelle von in der Literatur beschriebenen SE-Ca-Molybdaten (LUTZE, 1993; LUCKSCHEITER & NESOVIC, 1996) erklärt sich durch die Tatsache, dass weder in Salzlösung I noch im verwendeten Glas „Simulat“ Ca enthalten war.

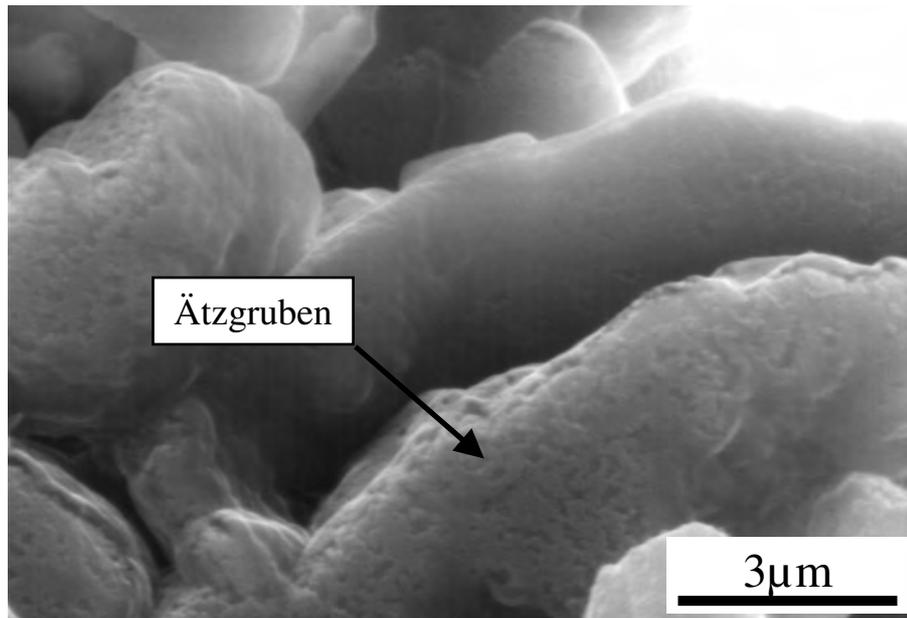
Aus den Abbildungen 4.11 und 4.12 ist ersichtlich, dass die Kristalle beider Molybdate deutliche Anzeichen von Auflösung in Form von Ätzgruben aufweisen. Dies wird als Folge der sauren finalen pH-Werte ( $\text{pH} = 3,50$  bei  $S/V = 1000 \text{ m}^{-1}$  bzw.  $\text{pH} = 2,92$  bei  $S/V = 10\,000 \text{ m}^{-1}$ ) in den Salzlösungen angesehen.



**Abb. 4.11:** REM-Aufnahme von SE-Molybdat (S/V = 1000 m<sup>-1</sup>, Lösung I)



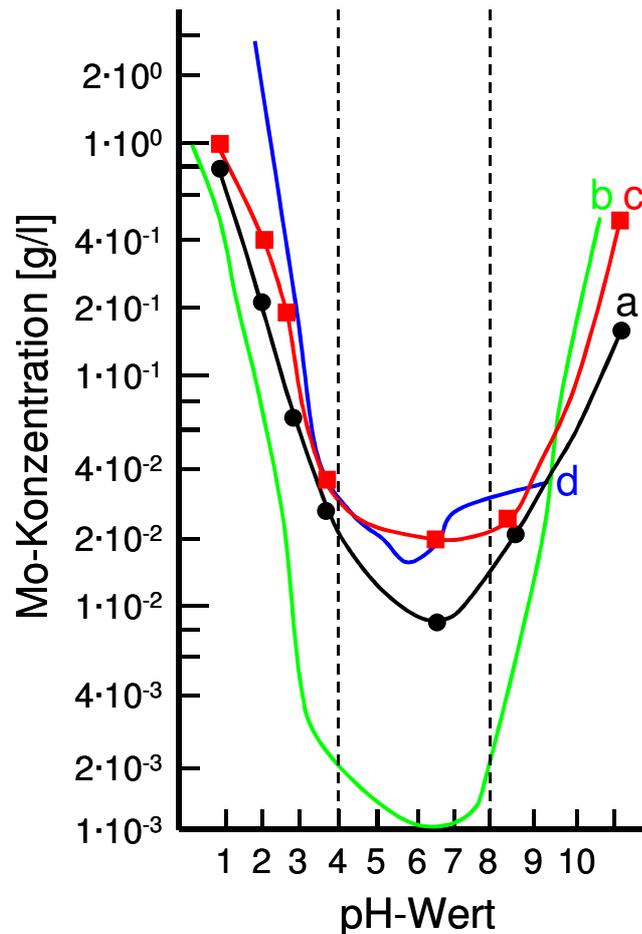
**Abb. 4.12:** EDX-Spektrum der SE-Molybdate aus Abb. 4.11 (S/V = 1000 m<sup>-1</sup>, Lösung I)



**Abb. 4.13:** REM-Aufnahme von Ba-SE-Molybdaten mit deutlich erkennbaren Ätzgruben ( $S/V = 10\,000\text{ m}^{-1}$ , Lösung I)

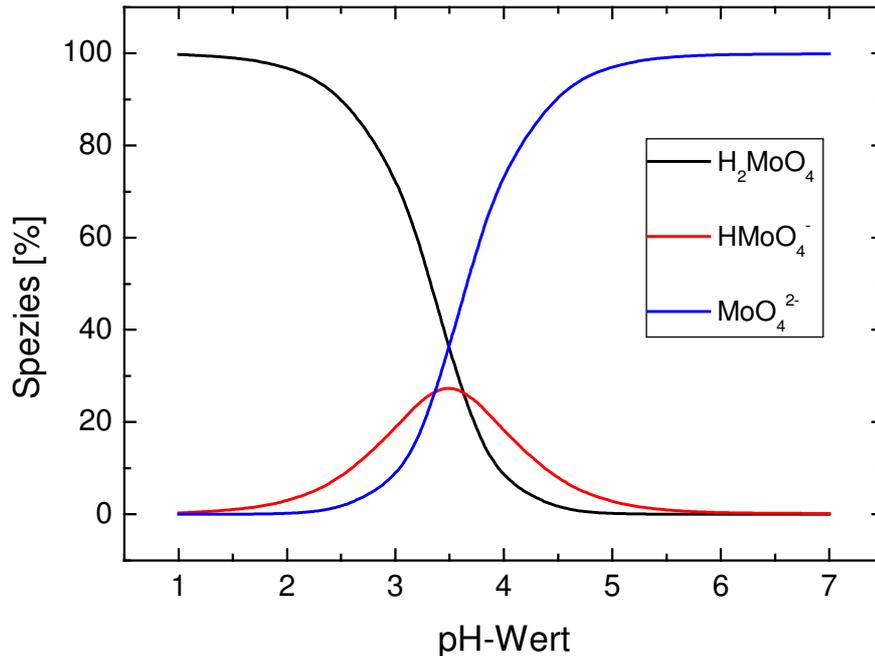
Die thermodynamische Datenlage für SE-Molybdate in hochsalinaren Lösungen ist sehr eingeschränkt. Weiterhin handelt es sich bei den identifizierten Molybdaten um komplexe Mischphasen. Daher wurde vereinfachend und als erste Näherung die pH-Wert-abhängige Stabilität von  $\text{CaMoO}_4$  (Powellit) in  $\text{H}_2\text{O}$  betrachtet, um die Auflösungserscheinungen (Ätzgruben) der beobachteten Molybdate zu erklären.

Löslichkeitsdaten verschiedener natürlicher und synthetischer Powellite in  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $25^\circ\text{C}$  finden sich bei ZHIL`TSOVA et. al. (1969): Die größte Stabilität von Powelliten liegt im pH-Bereich zwischen 4 und 8, während die Löslichkeiten bei  $\text{pH} < 4$  bzw.  $\text{pH} > 8$  stark ansteigen. Abb. 4.14 zeigt die über die Mo-Konzentration in Lösung ermittelten Löslichkeiten natürlicher (Kurven a, b) und synthetischer (Kurven c, d) Powellite (nach ZHIL`TSOVA et. al., 1969).



**Abb. 4.14:** Anhand der Mo-Konzentration in Lösung ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) ermittelte Löslichkeit von natürlichen (a, b) und synthetischen (c, d) Powelliten in Abhängigkeit vom pH-Wert (nach ZHIL`TSOVA et al., 1969)

Die erhöhte Löslichkeit von Powellit bei  $\text{pH} < 4$  lässt sich über die pH-Wert-abhängige Speziesverteilung der  $\text{H}_2\text{MoO}_4^-$ ,  $\text{HMoO}_4^-$  und  $\text{MoO}_4^{2-}$ -Ionen in Lösung ableiten. In Abbildung 4.15 wird die mit Hilfe des Rechenprogramms „PHREEQC-2 Version 2.7.10“ (PARKHURST & APPELO, 1999) ermittelten prozentualen Speziesverteilungen der unterschiedlichen Molybdat-Ionen zwischen  $\text{pH} = 1,0$  und  $\text{pH} = 7,0$  in  $\text{H}_2\text{O}$  bei einer definierten Ca- und Mo-Konzentration von je  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  und einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  dargestellt. Die für die Berechnungen verwendeten Konzentrationen entsprechen dabei der in Lösung I bei  $\text{S/V} = 10\,000 \text{ m}^{-1}$  gemessenen Konzentration an Mo (vgl. Kap. 4.1.1, Tab. 4.2).



**Abb. 4.15:** Speziesverteilung von  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{HMoO}_4^-$  und  $\text{MoO}_4^{2-}$ -Ionen in  $\text{H}_2\text{O}$  einer Lösung mit  $[\text{Mo}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  und  $[\text{Ca}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

Das Programm „PHREEQC“ legte den Berechnungen die um die Davies-Näherung (DAVIES, 1962) erweiterte Debye-Hückel-Theorie (DEBYE & HÜCKEL, 1923) zugrunde und kann somit für Berechnungen von Aktivitätskoeffizienten bis zu Ionenstärken von 0,5 angewendet werden. Als Datenbank diente die in das Programm integrierte lnl.dat-Datei (JOHNSON, 2000). Ferner wurden folgende Gleichgewichtsreaktionen für die Berechnungen der Aktivitätskoeffizienten herangezogen:



Die Gleichgewichtskonstanten ( $\log k$ ) für die Molybdatprotonierungen wurden aus BAES & MESMER (1976) entnommen, die Gleichgewichtskonstante für die Powellit-Bildung stammt von LINDSAY (1979). Die Entstehung von Polymolybdat-Ionen, wie  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ,

$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  und deren protonierten Spezies, im sauren Bereich ( $\text{pH} < 6$ ) wurde bei den Berechnungen nicht berücksichtigt, da keine thermodynamischen Daten für diese Spezies in  $\text{H}_2\text{O}$  vorliegen.

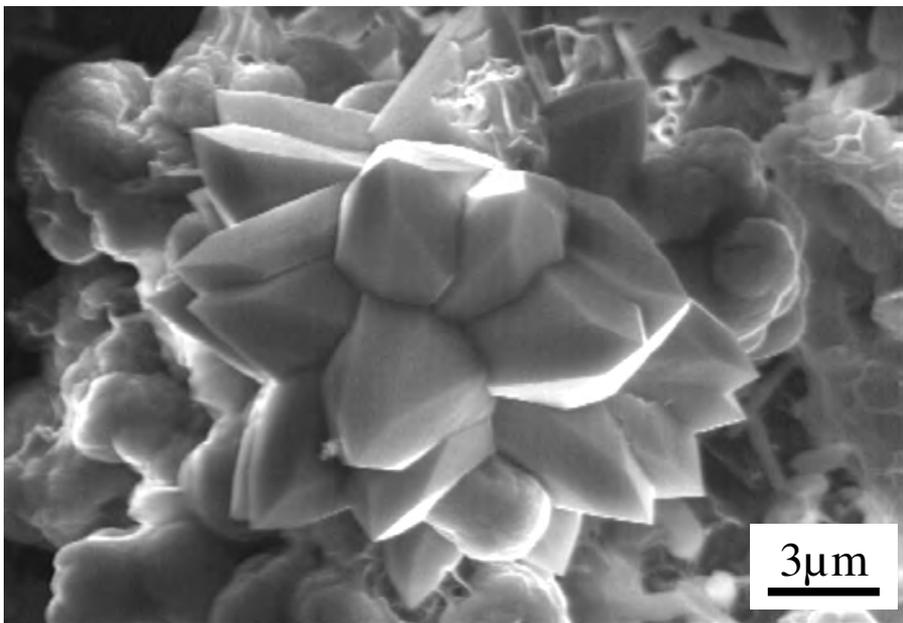
Der Kurvenverlauf in Abb. 4.15 zeigt, dass die Konzentration an freien  $\text{MoO}_4^{2-}$ -Ionen in Lösung ab  $\text{pH} < 5$  stark zurückgedrängt wird und bei  $\text{pH} = 3$  lediglich ca. 7 % in Lösung vorliegen. Dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht  $\text{Ca}^{2+} + \text{MoO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CaMoO}_4$  nach links und es kommt zur Auflösung von  $\text{CaMoO}_4$ . Dieser Befund bestätigt die ansteigenden Löslichkeiten der Powellite bei  $\text{pH} < 4$ , welche von ZHIL`TSOVA et al. (1969) angegeben wurden und gibt einen ersten Anhaltspunkt in Bezug auf die beobachteten Ätzgruben der identifizierten Molybdate auf den in Lösung I korrodierten Glasoberflächen.

GRAMBOW et al. (1992) untersuchten die Löslichkeit von reinem, synthetischem Powellit ( $\text{CaMoO}_4$ ) in 6 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert ( $\text{pH} = 3, 4$  und  $5,5$ ) und der Temperatur ( $22^\circ\text{C} - 190^\circ\text{C}$ ). Dabei wurde eine Erhöhung der Löslichkeit mit Ansteigen der Temperatur, aber eine nahezu pH-unabhängige Löslichkeit des Powellits über die 3 Datenpunkte festgestellt. Dies steht im Widerspruch zu den im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Auflösungserscheinungen der SE- bzw. Ba-SE-Molybdate, gibt aber einen Hinweis darauf, dass hohe Ionenstärken einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Löslichkeit von Molybdaten haben.

Der Vergleich der in dieser Arbeit beobachteten SE-haltigen Molybdate mit Powellit ist, wie bereits erwähnt, nur als erste Näherung zu betrachten. So können die im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Molybdate (die zudem komplexe Mischphasen in einem hochkomplexen System darstellen) in hoch salinaren Lösungen ein anderes pH-Wert-abhängiges Löslichkeitsverhalten als die von GRAMBOW et al. (1992) untersuchten Powellite aufweisen. Um diese Fragestellung eingehender zu beurteilen, sind weiterreichende Untersuchungen zu verschiedenen SE-Molybdaten in hochkonzentrierten Salzlösungen unumgänglich.

**Reaktion mit Lösung III**

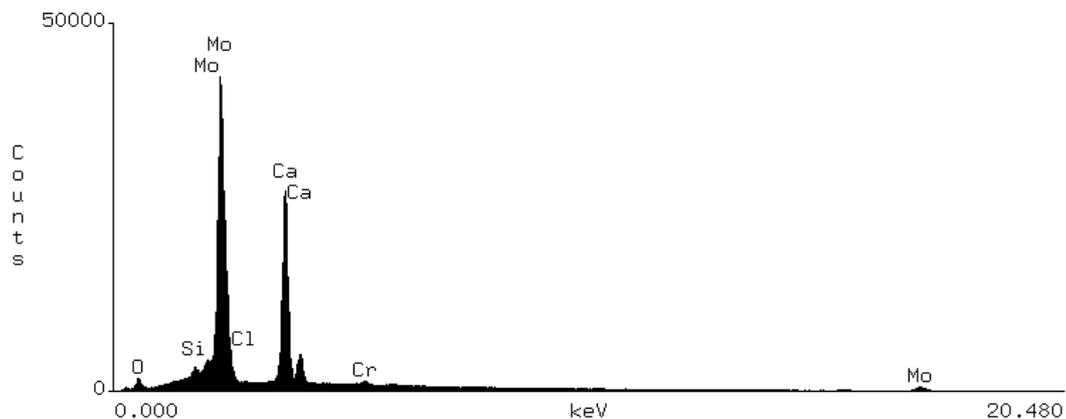
Unabhängig vom S/V-Verhältnis wurden auf den Glasproben Kristalle von Powellit ( $\text{CaMoO}_4$ ) mit typischer tetragonaler Morphologie (4/m) nachgewiesen, wobei auf den Glasoberflächen der Proben mit  $\text{S/V} = 1000 \text{ m}^{-1}$  nur einige isolierte Kristalle, auf den Gläsern mit  $\text{S/V} = 10\,000 \text{ m}^{-1}$  dagegen zahlreiche, ausgedehnte Powellitfelder beobachtet wurden. In Abb. 4.16 sind Powellit-Kristalle aus dem Versuch mit einem  $\text{S/V} = 10\,000 \text{ m}^{-1}$  dargestellt.



**Abb. 4.16:**  $\text{CaMoO}_4$ -Kristalle (Lösung III,  $\text{S/V} = 10\,000 \text{ m}^{-1}$ )

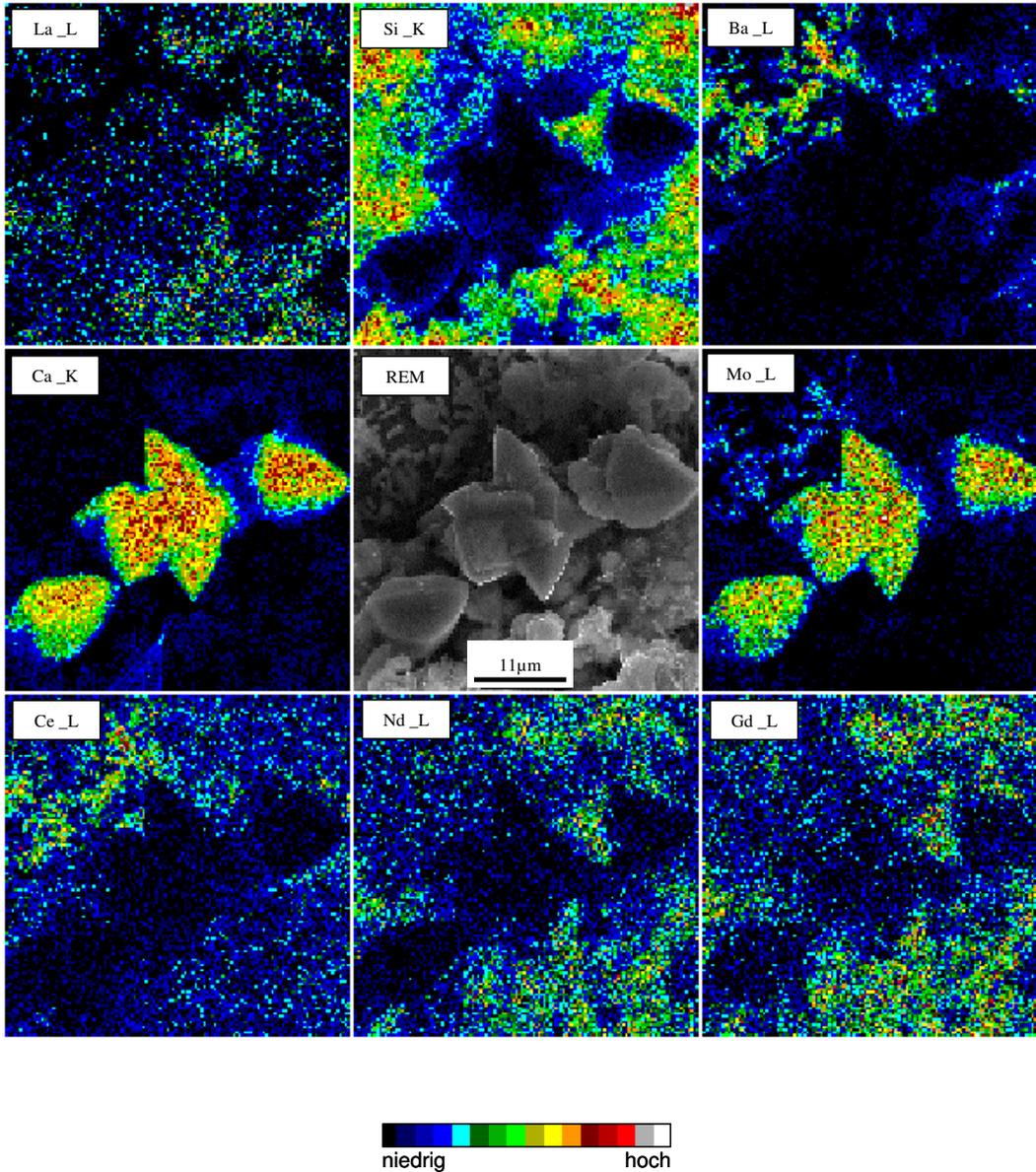
Im Gegensatz zu Literaturdaten, welche die Inkorporation von Seltenen Erden beschreiben (GRAMBOW et al., 1991; ROTHER et al., 1992; LUTZE, 1993; ABDELOUAS et al., 1995), wurde in diesen Powelliten kein signifikanter Einbau von Lanthaniden nachgewiesen. ROTHER et al. (1992) schildern einen zonierten Einbau von Lanthaniden in die in Lösung III gebildeten Powellite. Dies führen die Autoren auf eine schichtweise Einlagerung von SE-Hydroxiden in wachsende Molybdat-Kristalle zurück, die als Folge kleiner pH-Änderungen im Korrosionsmedium zustande kommen soll.

Im Hinblick auf eine solche eventuelle Zonierung innerhalb der Kristalle wurden 34 EDX-Messungen in unterschiedlichen Regionen verschiedener Kristalle auf Proben beider S/V-Verhältnisse durchgeführt. Bei keiner dieser Messungen konnten Lanthaniden detektiert werden. Als Beispiel zeigt Abb. 4.17 das EDX-Spektrum des in Abb. 4.16 dargestellten Powellits. Korrosionsexperimente von LUCKSCHEITER & NESOVIC (1996) mit GP-WAK I - Glas bei 110 °C ergaben ebenfalls die Bildung von Powellit ohne signifikante SE-Gehalte.



**Abb. 4.17:** EDX-Spektrum der in Abb. 4.16 dargestellten Powellite. Es zeigt keine SE-Anreicherung in den Kristallen

Mit Hilfe der EDX wurden zusätzlich Elementverteilungsbilder von Ca, Mo, Si, Ba, La, Ce, Nd und Gd an einem ausgesuchten Powellit-Kristall sowie an den umgebenden SE-reichen Silikaten und Baryten aufgenommen. In Abb. 4.18 sind die Ergebnisse dargestellt. Die in der Abbildung angegebene Farbskala von schwarz bis weiß symbolisiert den ansteigenden Gehalt des jeweiligen Elements in den Mineralen. Der Powellit-Kristall (Mitte) zeigt keine signifikante Inkorporation von SE, während die Silikate deutliche Gehalte an La, Nd und Gd aufweisen. Die mitgemessenen (Ba,Sr)SO<sub>4</sub>-Kristalle enthalten Ce.



**Abb. 4.18:** Elementverteilungsbilder (Ca, Mo, Si, Ba, La, Ce, Nd und Gd) von Powellit (Mitte) sowie den Kristall umgebenden SE-reichen Silikaten und Baryt (linke obere Ecke). Während eine deutliche Anreicherung der Elemente La, Nd und Gd in den Silikaten und eine Inkorporation von Ce in Baryt zu erkennen ist, wurde im Powellit keine signifikante SE-Anreicherung detektiert ( $S/V = 10\,000\text{ m}^{-1}$ , Lösung III).

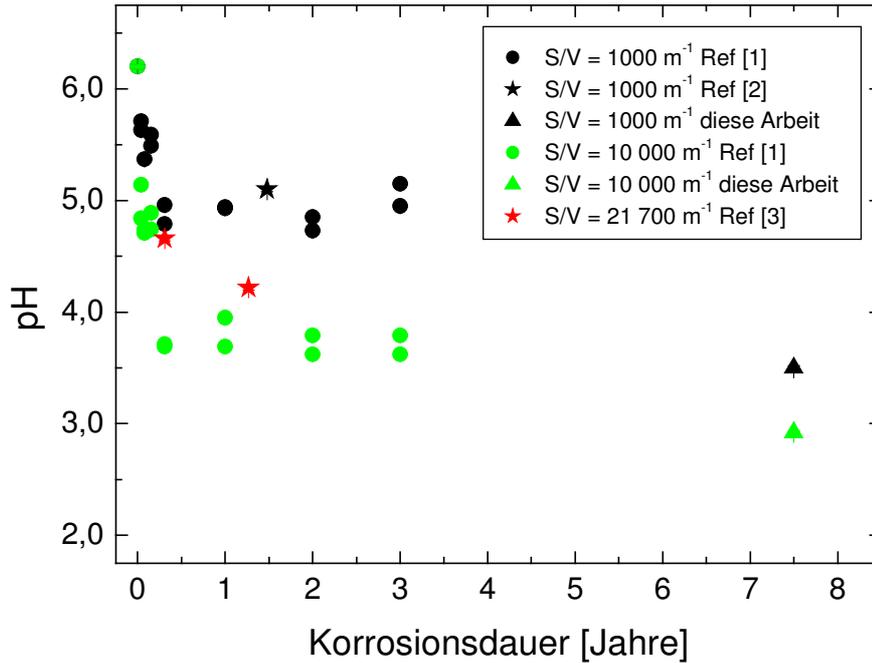
### **4.1.3 Zeitliche Entwicklung des Korrosionsprozesses – Vergleich mit Kurzzeitkorrosionsversuchen mit bis zu drei Jahren Versuchsdauer**

Die detaillierte Kenntnis der bei der Glaskorrosion ablaufenden Prozesse und die zeitliche Entwicklung der geochemischen Randbedingungen im Nahfeld eines Endlagers sind für die Abschätzung der Langzeitsicherheit äußerst wichtig. Um die oben dargestellten Ergebnisse einzuordnen und um Rückschlüsse auf die Langzeitentwicklung der geochemischen Milieus in den beiden Korrosionsmedien (Lösung I bzw. III) zu ziehen, wurden diese mit den in der Literatur aufgeführten Daten kürzerer Korrosionsexperimente mit einer Korrosionsdauer von maximal drei Jahren verglichen. Hierbei lag der Schwerpunkt darauf, Differenzen zu bzw. Parallelen mit den Literaturdaten zu erkennen und das Prozessverständnis in Bezug auf die Sekundärphasenbildung und -stabilität zu vertiefen. Hierzu wurden Vergleiche bezüglich der pH-Werte, der Entwicklung der Lösungszusammensetzung und der beobachteten Sekundärphasen durchgeführt.

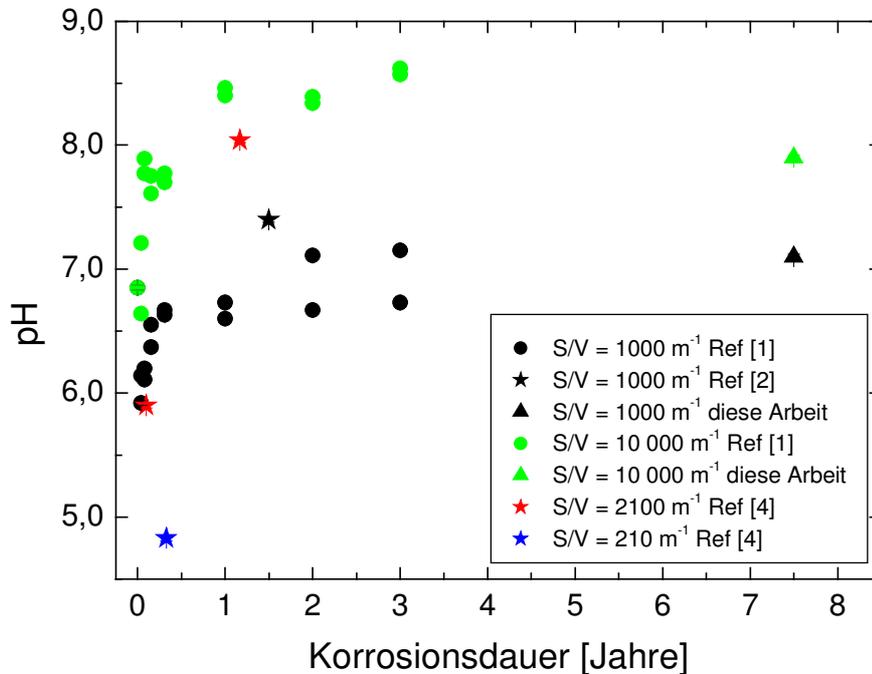
#### **Entwicklung des pH-Wertes**

Für Aussagen über die zeitliche pH-Wert-Entwicklung der beiden Salzlösungen während des Korrosionsprozesses wurden Literaturdaten von ROTHER et al. (1992), LUCKSCHEITER & NESOVIC (1996) und ABDELOUAS et al. (1995 & 1997) herangezogen, graphisch dargestellt und um die in dieser Arbeit gemessenen pH-Werte ergänzt (vgl. Abb. 4.19 und Abb. 4.20).

Verglichen mit den von LUCKSCHEITER & NESOVIC (1996) nach dreijähriger Versuchsdauer ermittelten pH-Werten, hatten die pH-Werte in der  $MgCl_2$ -reichen Lösung I nach 7,5 Jahren Korrosionszeit für beide S/V-Verhältnisse deutlich abgenommen (Abb. 4.19 und Tab. 4.3). Dies wird auf die kontinuierliche Bildung von hydratisierten Mg-Silikaten während der gesamten Korrosionszeit zurückgeführt, bei der  $H^+$ -Ionen in die Lösung freigesetzt werden (vgl. Kap. 4.1.1). Die in den NaCl-reichen Lösungen III gemessenen pH-Werte zeigen nach 7,5 Jahren Korrosion im Vergleich zu den Literaturdaten (drei Jahre Korrosion), bei  $S/V = 1000 \text{ m}^{-1}$  keine signifikante Änderung, bei  $S/V = 10\,000 \text{ m}^{-1}$  jedoch einen um ca. 0,7 Einheiten niedrigeren pH-Wert (siehe Abb. 4.20 und Tab. 4.4).



**Abb. 4.19:** pH-Wert-Entwicklung in Lösung I in Abhängigkeit von der Zeit (Ref: [1] = LUCKSCHEITER & NESOVIC, 1996; [2] = ROTHER et al., 1992; [3] = ABDELOUAS et al., 1997)



**Abb. 4.20:** pH-Wert-Entwicklung in Lösung III in Abhängigkeit von der Zeit (Ref: [1] = LUCKSCHEITER & NESOVIC, 1996; [2] = ROTHER et al., 1992; [4] = ABDELOUAS et al. (1995))

### **Lösungszusammensetzungen**

Um Elementkonzentrationen unterschiedlicher Experimente einander gegenüberstellen zu können, werden diese in normierte Elementverluste ( $NL_i$ ) umgerechnet. Dabei werden die gemessenen Elementkonzentrationen in Lösung nach folgender Gleichung auf die spezifische Oberfläche des Glases sowie auf die jeweilige Glaszusammensetzung normiert:

$$NL_i = \frac{c_i}{f_i \cdot \left(\frac{S}{V}\right)} \text{ [g/m}^2\text{]} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

mit:

- $NL_i$  = normierter Elementverlust des Elementes  $i$  [g/m<sup>2</sup>]
- $c_i$  = Konzentration des Elementes  $i$  in Lösung [g/m<sup>3</sup>]
- $f_i$  = Gewichtsanteil des Elementes  $i$  im Glas [g/g]
- $S$  = Oberfläche des Glases [m<sup>2</sup>]
- $V$  = Lösungsvolumen [m<sup>3</sup>]

Die  $NL_i$ -Werte geben an, wieviel Masse sich pro m<sup>2</sup> an Glas auflösen würde, wenn sich das ganze Glas wie das Element  $i$  verhielte. Primär werden die  $NL_i$ -Werte berechnet, um abzuschätzen, ob verschiedene Elemente eines Glases während eines Korrosionsexperimentes kongruent oder inkongruent in Lösung freigesetzt werden. Ein inkongruentes Freisetzen eines Elementes deutet entweder auf die Rückhaltung des betreffenden Elementes in den Alterationsschichten des Glases oder auf eine Sekundärphasenbildung unter Beteiligung dieses Elementes hin.

Ein Vergleich der Lösungszusammensetzungen nach 7,5 Jahren Korrosion mit denen von Experimenten kürzerer Laufzeit erfolgte aufgrund der identischen  $S/V$ -Verhältnisse ausschließlich mit Daten von LUCKSCHEITER & NESOVIC (1996) anhand einiger wichtiger Elemente (Si, B, Mo, Sr, La, Nd und Pr). Die entsprechenden  $NL_i$ -Werte sind in Tab. 4.3 und Tab. 4.4 zusammengestellt. Dieser Vergleich kann jedoch aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzungen der verwendeten Gläser nur annähernd erfolgen, denn die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden mit dem Glas „Simulat“ durchgeführt, während LUCKSCHEITER & NESOVIC (1996) das Glas GP-WAK I einsetzten. Dadurch können sich Unterschiede in den Auflösungs- bzw. Elementrückhaltungsprozessen im Glas selbst oder in den Sekundärphasen ergeben.

**Tab. 4.3:** Normierte Elementverluste bei Reaktion mit Lösung I

S/V [m <sup>-1</sup> ]	Korrosionsdauer [Jahre]	pH-Wert	Normierte Elementverluste [g/m <sup>2</sup> ]						
			Si	B	Mo	Sr	La	Nd	Pr
1000	1*	4,94	0,234	7,405	6,251	7,094	3,068	2,721	5,018
	2*	4,73	0,103	10,178	7,509	10,030	4,055	4,163	7,731
	3*	5,15	0,213	11,161	6,933	10,641	3,350	2,791	5,427
	7,5	3,50	0,153	33,033	1,782	10,466	4,336	3,846	3,770
10 000	1*	3,95	0,029	6,373	0,476	4,411	0,829	0,381	0,855
	2*	3,62	0,029	10,378	0,817	4,935	1,097	0,715	1,500
	3*	3,91	0,030	9,437	0,557	5,641	0,462	0,342	0,676
	7,5	2,92	0,029	16,155	0,244	2,785	1,206	0,808	0,921

\* = Daten von LUCKSCHEITER &amp; NESOVIC (1996)

**Tab. 4.4:** Normierte Elementverluste bei Reaktion mit Lösung III

S/V [m <sup>-1</sup> ]	Korrosionsdauer [Jahre]	pH-Wert	Normierte Elementverluste [g/m <sup>2</sup> ]						
			Si	B	Mo	Sr	La	Nd	Pr
1000	1*	6,60	0,377	4,855	0,720	3,470	< N	< N	< N
	2*	6,67	0,279	5,937	1,120	3,760	< N	< N	< N
	3*	7,15	0,205	5,525	0,740	2,747	< N	< N	< N
	7,5	7,10	0,247	14,824	2,094	5,144	0,198	0,174	0,191
10 000	1*	8,40	0,065	6,632	2,950	0,564	< N	< N	< N
	2*	8,39	0,062	8,734	3,736	0,477	< N	< N	< N
	3*	8,57	0,051	9,048	8,116	0,391	< N	< N	< N
	7,5	7,90	0,025	2,420	0,491	0,465	0,012	0,012	0,012

\* = Daten von LUCKSCHEITER &amp; NESOVIC (1996)

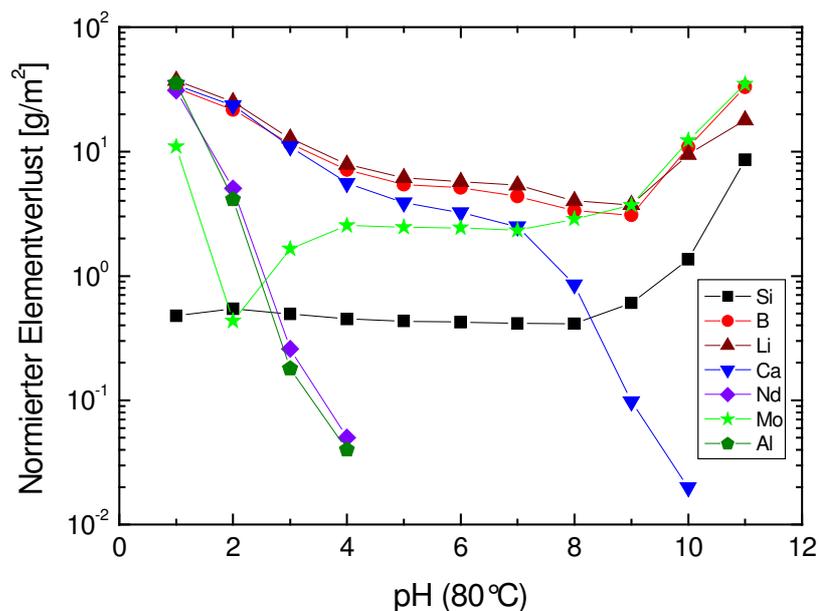
&lt; N = kleiner Nachweisgrenze

**Reaktion mit Lösung I (MgCl<sub>2</sub>-reich)**

Gegenüber den NL<sub>i</sub>-Werten nach drei Jahren Versuchsdauer, zeigen die NL<sub>i</sub>-Werte des B bei beiden S/V-Verhältnissen nach 7,5 Jahren Korrosionsdauer eine signifikante Erhöhung, während geringere NL<sub>i</sub>-Werte für das Mo errechnet wurden. Dieser Sachverhalt wird auf die niedrigeren pH-Werte von pH = 3,50 (S/V = 1000 m<sup>-1</sup>) und pH = 2,92 (S/V = 10 000 m<sup>-1</sup>) der Salzlösungen aus den Versuchen mit 7,5 Jahren Reaktions-

dauer – im Gegensatz zu  $\text{pH} = 5,15$  ( $S/V = 1000 \text{ m}^{-1}$ ) und  $\text{pH} = 3,91$  ( $S/V = 10\,000 \text{ m}^{-1}$ ) der Versuche mit drei Jahren Korrosionszeit – zurückgeführt (vgl. Tab 4.3).

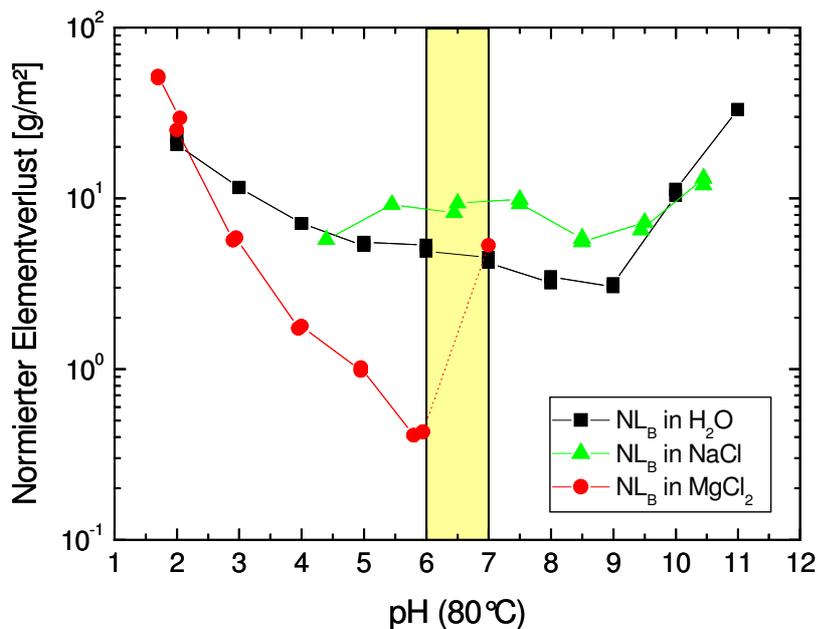
Die Elementfreisetzung während der Glaskorrosion ist pH-Wert-abhängig. So zeigen die von LUCKSCHEITER & GRAMBOW (1998) veröffentlichten Ergebnisse aus statischen Batch-Experimenten mit dem Glas GP-WAK I ( $80^\circ\text{C}$ , Wasser, 100 Tage Versuchszeit), dass die Elemente B, Li und Ca mit sinkendem pH-Wert vermehrt in Lösung freigesetzt werden. Die Mo-Konzentration nimmt dagegen im pH-Bereich zwischen  $\text{pH} = 4$  und  $\text{pH} = 2$  stetig ab. Die Datenpunkte in Abb. 4.21 stellen jeweils den Mittelwert aus einer Doppelbestimmung von Batch-Experimenten mit konstant gehaltenem pH-Wert dar.



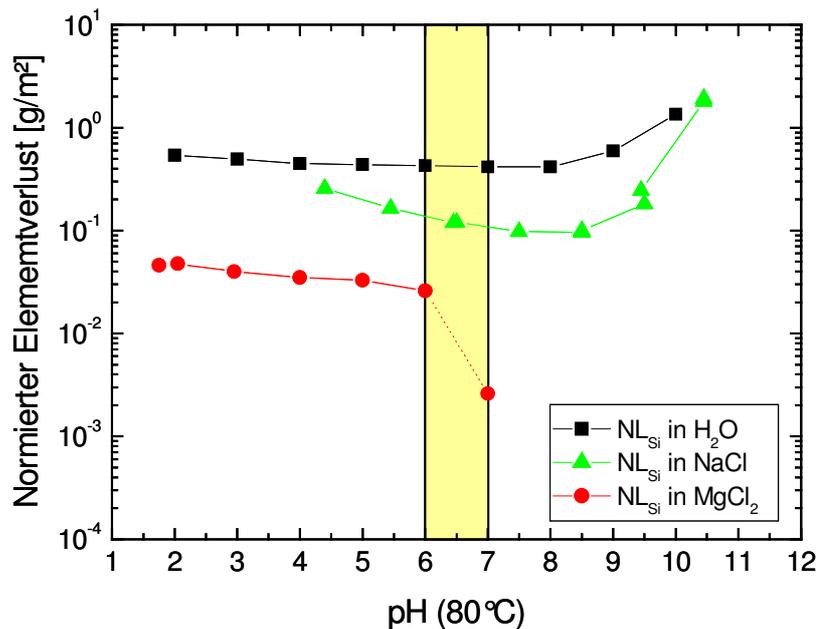
**Abb. 4.21:** Elementfreisetzung nach 100 Tagen Korrosion in Wasser bei  $80^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit vom pH-Wert (LUCKSCHEITER & GRAMBOW, 1998)

In Experimenten die unter den gleichen Bedingungen, jedoch mit  $5 \text{ M MgCl}_2$ - bzw.  $5,5 \text{ M NaCl}$ -Lösung als Korrosionsmedium durchgeführt wurden (Abb. 4.22 und Abb. 4.23) nahm die B- und Si-Freisetzung einen abweichenden Verlauf (ADVOCAT et al., 1999; LUCKSCHEITER, 2002).

Während in  $\text{MgCl}_2$ -reicher Lösung die B-Freisetzung mit sinkendem pH-Wert (ab  $\text{pH} \approx 6$ ) noch ausgeprägter ansteigt als in Wasser (Abb. 4.22), nehmen die  $\text{NL}_i$ -Werte des Si im Bereich zwischen  $\text{pH} \approx 6$  und  $\text{pH} \approx 2$  nur leicht zu (Abb. 4.23). Das drastische Abfallen der  $\text{NL}_i$ -Werte des Si zwischen  $\text{pH} = 6$  und  $\text{pH} = 7$  wird durch die Bildung von Mg-Hydroxochloriden (z.B.  $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ) unter möglicher Mitfällung von Si erklärt. Letzteres bewirkt eine Untersättigung der Lösung hinsichtlich  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , was wiederum zu einer vermehrten Glasauflösung führt. Dadurch erklären sich auch die ansteigenden B-Konzentrationen ab  $\text{pH} \approx 6$  in den Lösungen. Die vermehrte B-Freisetzung bei  $\text{pH} < 6$  in  $\text{MgCl}_2$ -reicher Salzlösung wird durch Lösungs- und Umlösungsprozesse in der Gelschicht verursacht, die dadurch ihre Barrierewirkung teilweise verliert und eine verstärkte Glasauflösung begünstigt (ADVOCAT et al., 1999; LUCKSCHEITER, 2002).



**Abb. 4.22:** B-Freisetzung nach 100 Tagen Korrosion in  $\text{MgCl}_2$ - und  $\text{NaCl}$ -reicher Salzlösung sowie in  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $80^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit vom pH-Wert (LUCKSCHEITER & GRAMBOW, 1998; LUCKSCHEITER, 2002). Zu Vergleichszwecken sind die B-Konzentrationen aus Abb. 4.21 nochmals mit dargestellt. Der gelb unterlegte Bereich markiert den Anstieg der B-Konzentration zwischen  $\text{pH} = 6$  und  $7$  in  $\text{MgCl}_2$ -reicher Lösung



**Abb. 4.23:** Si-Freisetzung nach 100 Tagen Korrosion in 5 M MgCl<sub>2</sub>- und 5,5 M NaCl-Lösung bei 80°C in Abhängigkeit vom pH-Wert (ADVOCAT et al., 1999). Zum Vergleich sind die Si-Konzentrationen aus Abb. 4.21 mit dargestellt. Der gelb unterlegte Bereich markiert den enormen Abfall der Si-Konzentration zwischen pH = 6 und 7 in MgCl<sub>2</sub>-reicher Lösung

Die vergleichsweise geringen Mo-Konzentrationen bei beiden S/V-Verhältnissen nach 7,5 Jahren Korrosionszeit stehen im Widerspruch zu der in Kap. 4.1.2 beschriebenen Beobachtung, dass sich die sekundären SE-Molybdate auf den Glasoberflächen wieder auflösen. Weiterhin konnte in den Lösungen kein signifikanter Anstieg der SE-Konzentrationen nachgewiesen werden (vgl. Tab. 4.3).

Über das Auflösungsverhalten von SE-Molybdaten in hochkonzentrierten Salzlösungen ist bisher sehr wenig bekannt (vgl. Kap. 4.1.2). Daher können auch keine definitiven Aussagen darüber gemacht werden, in welchem pH-Bereich das Minimum der Löslichkeit von SE-Molybdaten liegt oder inwieweit die beobachtete Auflösung der SE- bzw. SE-Ba-Molybdate der untersuchten Glasproben bereits fortgeschritten ist. Die relativ gleichbleibenden SE-Konzentrationen nach drei Jahren bzw. 7,5 Jahren Korrosionszeit, werden durch die Bildung von SE-Sulfaten auf den Glasoberflächen erklärt (vgl. Kap. 4.1.2).

### **Reaktion mit Lösung III (NaCl-reich)**

Bei einem S/V-Verhältnis von  $1000 \text{ m}^{-1}$  veränderte sich der pH-Wert der Experimente mit 7,5 Jahren Dauer gegenüber dem der Proben mit einer Korrosionszeit von drei Jahren lediglich geringfügig (vgl. Tab. 4.4). Daher können die um den Faktor 2 bis 3 erhöhten Konzentrationen von B, Mo und Sr in Lösung nicht auf pH-Änderungen zurückgeführt werden, sondern sind als Folge der längeren Versuchsdauer zu interpretieren.

Im Gegensatz dazu wurden bei  $S/V = 10\,000 \text{ m}^{-1}$  nach 7,5 Jahren deutlich geringere Konzentrationen an Si, B und Mo nachgewiesen als nach drei Jahren Korrosion. Eine Interpretation dieses Sachverhaltes anhand des pH-Wertes ist schwierig, da zwischen den Versuchen mit drei Jahren und denen mit 7,5 Jahren Korrosionsdauer lediglich eine pH-Wert-Differenz von ca. 0,7 liegt. Daher wurden weitere Daten von LUCKSCHEITER & NESOVIC (1996) herangezogen. Es handelt sich hierbei um  $NL_i$ -Werte für Si, B und Mo nach 15, 28, 56 und 112 Tagen Korrosionszeit, die im Rahmen der gleichen Versuchreihe wie jene mit ein, zwei und drei Jahren Versuchsdauer ermittelt wurden. In Tab. 4.5 sind die pH-Werte und die  $NL_i$ -Werte für Si, B und Mo dieser Versuche zusammengestellt ( $S/V = 10\,000 \text{ m}^{-1}$ ,  $190^\circ\text{C}$ , Salzlösung III).

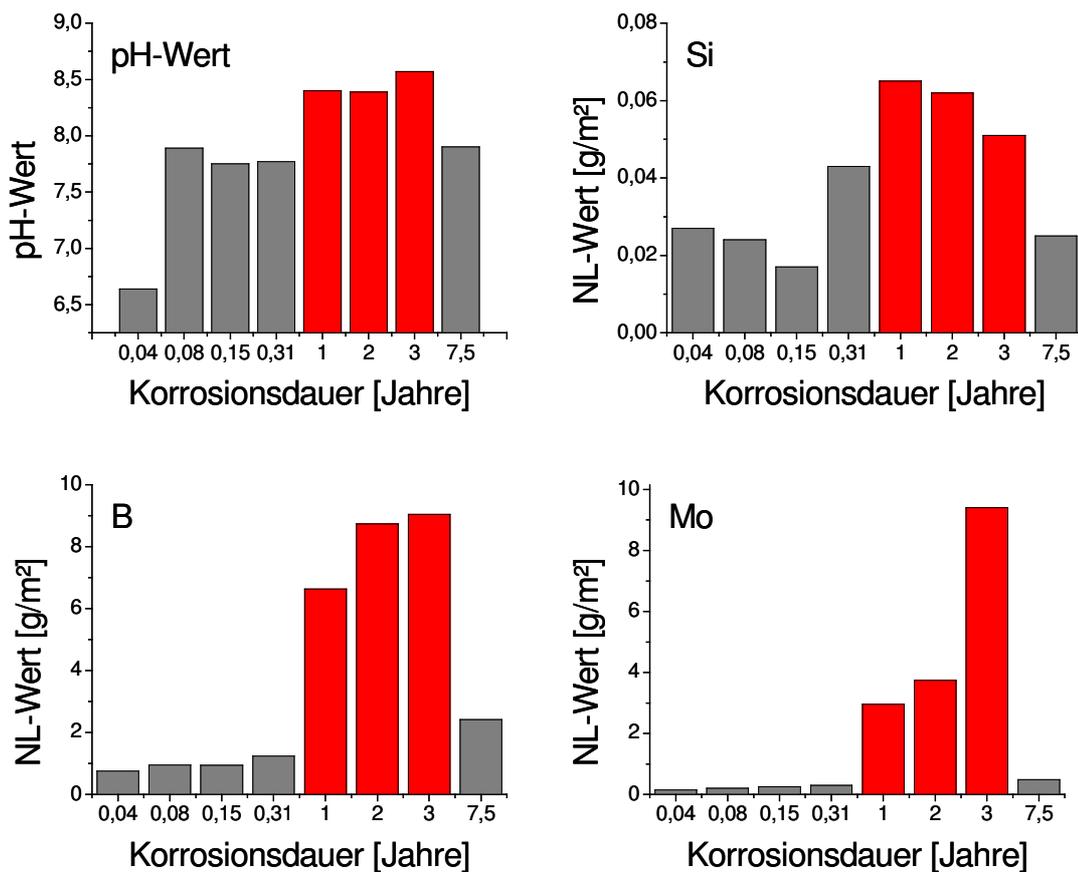
**Tab. 4.5:** Normierte Elementverluste bei Reaktion mit Salzlösung III ( $S/V = 10\,000 \text{ m}^{-1}$ ,  $190^\circ\text{C}$ ; LUCKSCHEITER & NESOVIC, 1996)

Versuchsdauer		pH-Wert	Normierte Elementverluste [ $\text{g}/\text{m}^2$ ]		
[Tage]	[Jahre]		Si	B	Mo
15	0,04	6,64	0,027	0,755	0,154
28	0,08	7,89	0,024	0,947	0,206
56	0,15	7,75	0,017	0,941	0,254
112	0,31	7,77	0,043	1,241	0,297

In Abb. 4.24 sind die in Tab. 4.5 aufgeführten Daten zusammen mit den entsprechenden Ergebnissen der jeweiligen Proben nach ein, zwei, drei und 7,5 Jahren Korrosionsdauer (vgl. Tab. 4.4) als Balkendiagramme wiedergegeben. Die rot markierten

Balken symbolisieren hierbei Datenpunkte aus den Versuchen, bei denen ein pH-Wert > 8 festgestellt wurde.

Aus den Diagrammen geht hervor, dass bei Überschreiten dieses pH-Wertes ein enormer Anstieg der Si, B und Mo-Konzentrationen in Salzlösung III stattfindet. Die höheren  $NL_i$ -Werte für Si und B können mit einem größeren Glasumsatz, d.h. mit einer stärker ausgeprägten Hydrolyse des Glasnetzwerkes, in Verbindung gebracht werden. Bei Mo kann auch eine geringere Stabilität der sekundär gebildeten Molybdate eine wichtige Rolle spielen, da im Gegensatz zu den Versuchen mit 7,5 Jahren Versuchsdauer, bei denen ausgedehnte Powellit-Abscheidungen beobachtet wurden (Kap. 4.1.2), auf den Glasoberflächen mit ein, zwei und drei Jahren Korrosionszeit keine Molybdat-Ausscheidungen identifiziert wurden.



**Abb. 4.24:** pH-Werte und normalisierte Elementverluste ( $NL_i$ -Werte) von Si, B und Mo zwischen 0,04 und 7,5 Jahren Korrosionsdauer. Die Datenpunkte mit  $pH > 8$  sind als rote Balken dargestellt.

Eine Erklärungsmöglichkeit für die Abwesenheit von Powellit auf den Glasoberflächen der Proben mit einem pH-Wert  $> 8$ , könnte die bevorzugte Bildung von Ca-haltigen Silikaten (Schichtsilikate, Zeolithe, Feldspatoide (Analcim)) während des Korrosionsprozesses darstellen. Diese Annahme wird durch die Identifizierung dieser Phasen bei der Korrosion von Glas in Lösung III gestützt (vgl. Kap. 2.3, Tab. 2.5 und Kap. 4.1.2). Dadurch stehen dem  $\text{MoO}_4^{2-}$  weniger Ca-Ionen für eine Powellitbildung zur Verfügung.

### **Sekundärphasen**

Vergleicht man die in Kap. 4.1.2 vorgestellten Ergebnisse der Sekundärphasenbildung mit den in Kap. 2.3, Tab. 2.3 bzw. 2.5 zusammengestellten Resultaten kürzerer Korrosionsexperimente, werden folgende Unterschiede festgestellt:

#### *Reaktion mit Lösung I (MgCl<sub>2</sub>-reich)*

- Zusätzlich zu  $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$  wurden bei einem  $\text{S/V} = 10\,000\text{ m}^{-1}$  SE-Sulfate auf den Glasoberflächen beobachtet.
- Es wurde bei beiden S/V-Verhältnissen keine Sorption von SE in den Silikatphasen detektiert.
- Die SE-Molybdate beider S/V-Verhältnisse unterliegen Auflösungserscheinungen (Beobachtung von Ätzgruben).
- Cerianit, Zirkon oder Fe-reiche Einschlüsse wurden auf den Glasoberflächen nicht nachgewiesen.

#### *Reaktion mit Lösung III (NaCl-reich)*

- In den beobachteten Baryt-Kristallen ( $\text{S/V} = 10\,000\text{ m}^{-1}$ ) wurden kleine Anteile Ce (bis 5 Gew.-%) nachgewiesen.
- Bei  $\text{S/V} = 1000\text{ m}^{-1}$  wurden kugelförmige Silikate mit bis zu 20 Gew.-% SE, bei  $\text{S/V} = 10\,000\text{ m}^{-1}$  drei verschiedene Typen an hydratisierten Silikaten identifiziert, die bis zu 35 Gew.-% Lanthaniden enthalten.
- Die auftretenden Powellit-Kristalle in den Experimenten beider S/V-Verhältnisse enthalten keine signifikanten Mengen an Seltenen Erden.
- Cerianit, Apatit oder Analcim wurden nicht beobachtet.

Die wichtigsten Unterschiede zwischen den Literaturdaten und den hier vorgestellten Ergebnissen stellen die nach 7,5 Jahren Korrosionszeit beobachtete Auflösung der sekundären Molybdate in Salzlösung I und die Identifizierung von Powelliten ohne signifikanten Lanthaniden-Einbau in Salzlösung III dar. Letzteres steht im Widerspruch zu Ergebnissen von ROTHER et al. (1992), LUTZE (1993) und ABDELOUAS et al. (1995), die einen zonierten Einbau von Lanthaniden (als SE-Hydroxide) in Powelliten beschreiben. Um diese Punkte genauer zu interpretieren, wurden mit Hilfe der in dieser Arbeit erhaltenen Lösungsdaten thermodynamische Berechnungen (Speziationsrechnungen) durchgeführt, die im nächsten Abschnitt erläutert werden.

### ***Lösungs-Fällungsgleichgewichte der Sekundärphasen***

Mit den Lösungsdaten und den pH-Werten der Experimente mit 7,5 Jahren Versuchsdauer wurden Speziationsrechnungen mit dem Programm EQ3/6 (Version 7.2a; NN, 1990 - 1993) durchgeführt. EQ3/6 ist ein Rechenprogramm für die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten, welches neben den üblichen thermodynamischen Daten (Hydrolysekonstanten usw.) das von PITZER (1991) beschriebene Ion-Ion-Wechselwirkungsmodell für hochkonzentrierte Multikomponenten-Elektrolytlösungen berücksichtigt. Dies ist notwendig, da die Debye-Hückel-Theorie, welche für Berechnungen von Aktivitätskoeffizienten gelöster Spezies in verdünnten Lösungen herangezogen wird, aufgrund der hohen Ionenstärken in Salzlösung I ( $I = 14,9$ ) und Salzlösung III ( $I = 6,2$ ), nicht anwendbar ist.

Als Grundlage wurde eine um Si, Al und Fe erweiterte, auf Harvie-Møller-Weare (1984) basierende Datenbank herangezogen. Aus den errechneten Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Lösungsspezies wurden nach Gleichung 4.2 die Sättigungsindizes (SI) für verschiedene Festphasen (Silikate, Sulfate usw.) berechnet. Der Sättigungsindex ist ein Maß für die Untersättigung ( $SI < 0$ ) bzw. Übersättigung ( $SI > 0$ ) einer Mineralphase unter den herrschenden geochemischen Bedingungen.

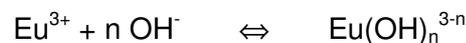
$$SI = \lg \frac{IAP}{K_{SP}} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

mit: SI = Sättigungsindex  
 IAP = Ionenaktivitätsprodukt  
 K<sub>SP</sub> = Löslichkeitsprodukt

Die Verfügbarkeit von thermodynamischen Daten für Lanthaniden in wässrigen Lösungen ist in der Literatur sehr begrenzt. Um dennoch Speziationsrechnungen für SE-Phasen durchführen zu können, wurde zunächst die chemische Ähnlichkeit dreiwertiger Lanthaniden und Actiniden genutzt und die in den Salzlösungen gemessenen Konzentrationen der einzelnen Lanthaniden in Am<sup>3+</sup>-Konzentrationen umgerechnet, addiert und in den anschließenden Berechnungen als eine Komponente behandelt. Dies ermöglichte, die bei NECK et al. (1998) angegebenen Pitzer-Parameter für dreiwertige Actiniden für die EQ3/6-Rechnungen heranzuziehen.

Um Übersättigungen bezüglich SE-Hydroxiden in den Salzlösungen zu berechnen, wurden – stellvertretend für die entsprechenden Am<sup>3+</sup>-Konstanten – die Hydrolysekonstanten von Eu<sup>3+</sup> mit  $\beta_{11}^0 = 6,2$  (BAES & MESMER, 1976) und  $\beta_{12}^0 = 12,7$  (BERNKOPF & KIM, 1984) sowie die Löslichkeitsprodukte von Eu(OH)<sub>3(am)</sub> mit  $K_{SP} = 10^{-24,4}$  und Eu(OH)<sub>3(cr)</sub> mit  $K_{SP} = 10^{-26,5}$  (DIAKONOV et al., 1998) eingesetzt. Nd<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>MoO<sub>4</sub> mit einem Löslichkeitsprodukt von  $K_{SP} = 10^{-8,92}$  (GRAMBOW et al., 1992) diente als Modellsubstanz für SE- bzw. actinidenreiche Molybdate des Typs SE<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>MoO<sub>4</sub>.

Den Hydrolysekonstanten  $\beta_{11}^0$  bzw.  $\beta_{12}^0$  liegt folgende Reaktionsgleichung zugrunde:



mit:

$$\beta_{1n}^0 = \frac{a_{[\text{Eu}(\text{OH})_n^{3-n}]}}{a_{[\text{Eu}^{3+}]} a_{[\text{OH}^-]^n}} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Die verwendeten thermodynamischen Daten beziehen sich auf T = 25 °C. Daher erfolgten die Speziationsrechnungen ebenfalls für diese Temperatur und können somit nur als Annäherung gelten.

Die berechneten Sättigungsindizes für Mineralphasen im Lösungs-Fällungs-Gleichgewicht sind in Tab. 4.6 (Lösung I) bzw. Tab. 4.7 (Lösung III) zusammengefasst.

**Tab. 4.6:** Sättigungsindizes (SI) fester Phasen in Lösung I

Mineral	Formel	Sättigungsindex (SI)	
		S/V = 1000 m <sup>-1</sup>	S/V = 10 000 m <sup>-1</sup>
SiO <sub>2(am)</sub>	SiO <sub>2</sub> · n H <sub>2</sub> O	0,09	0,36
Chalcedon	SiO <sub>2</sub>	1,11	1,38
Coelestin	SrSO <sub>4</sub>	0,82	0,24
SE-Powellit	Na <sub>0,5</sub> Nd <sub>0,5</sub> MoO <sub>4</sub>	1,60	0,18
Halit	NaCl	0,05	0,05
Sylvin	KCl	0,33	0,34
Pentahydrat	MgSO <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	-0,32	-0,32
Starkeyit	MgSO <sub>4</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	-0,36	-0,37
Carnallit	KCl · MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	0,56	0,56
Kainit	KCl · MgSO <sub>4</sub> · 2,75 H <sub>2</sub> O	0,01	0,01

**Tab. 4.7:** Sättigungsindizes (SI) fester Phasen in Lösung III

Mineral	Formel	Sättigungsindex (SI)	
		S/V = 1000 m <sup>-1</sup>	S/V = 10 000 m <sup>-1</sup>
SiO <sub>2(am)</sub>	SiO <sub>2</sub> · n H <sub>2</sub> O	0,08	0,07
Chalcedon	SiO <sub>2</sub>	1,10	1,09
Sepiolith	Mg <sub>4</sub> [(OH) <sub>2</sub> / Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub> ] · 6 H <sub>2</sub> O	3,43	9,58
Talk	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> / Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ]	6,10	10,72
Coelestin	SrSO <sub>4</sub>	-0,86	-0,91
Powellit	CaMoO <sub>4</sub>	2,00	2,35
SE-Powellit	Na <sub>0,5</sub> Nd <sub>0,5</sub> MoO <sub>4</sub>	2,03	1,75
SE-Hydroxid	SE(OH) <sub>3(am)</sub>	-2,60	-1,49
	SE(OH) <sub>3(cr)</sub>	-0,29	0,83
Halit	NaCl	-0,03	-0,03
Anhydrit	CaSO <sub>4</sub>	-0,21	-0,23
Gips	CaSO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	-0,29	-0,31

Wie erwartet, ergaben sich für beide Salzlösungen Übersättigungen bezüglich verschiedener silikatischer Phasen ( $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ , Chalcidon usw.). Für Lösung I wurden weiterhin Sättigungsindizes  $> 0$  (Übersättigung) hinsichtlich des Coelestin berechnet. In Lösung III liegen die Sättigungsindizes für Coelestin nahe der Sättigung. Die Übersättigungen an diversen Chloriden (Halit, Sylvin) und Sulfaten (Gips, Pentahydrat usw.) beruhen auf den Komponenten der eingesetzten Salzlösungen.

In Lösung I ergaben die Berechnungen für beide S/V-Verhältnisse eine Übersättigung an  $\text{Na}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MoO}_4$  (1,60 bei  $S/V = 1000 \text{ m}^{-1}$  und 0,18 bei  $S/V = 10\,000 \text{ m}^{-1}$ ), was mit den Beobachtungen von SE-Molybdaten auf den Glasoberflächen der Proben übereinstimmt. Die in den Abbildungen 4.11 und 4.13 sichtbaren Ätzgruben stehen aber im Widerspruch zu diesen Berechnungen. Da den berechneten Sättigungsindizes jedoch eine Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  zu Grunde gelegt wurden, stellen sie – wie bereits erwähnt – lediglich eine Näherung dar. Darüber hinaus gelten die berechneten Werte für  $\text{Na}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MoO}_4$ , während auf den Glasoberflächen reine SE-Molybdate bzw. SE-Ba-Molybdate gefunden wurden, die andere Löslichkeiten aufweisen können (vgl. auch Kap. 4.1.2).

Die errechneten Sättigungsindizes für Powellit ( $\text{CaMoO}_4$ ) in Lösung III bestätigen die auf den Glasoberflächen beobachtete Abscheidung von Ca-Molybdat-Kristallen ohne nachweisbaren SE-Einbau. Allerdings wurde für beide S/V-Verhältnisse ebenfalls eine Übersättigung an  $\text{Na}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MoO}_4$  festgestellt, d.h. anhand der durchgeführten thermodynamischen Berechnungen allein kann keine definitive Aussage über das Verhalten der SE in Bezug auf Powellit getroffen werden.

Für die Beschreibung sekundärer Mineralphasen müssen zusätzlich kinetische Aspekte berücksichtigt werden. Während bei der Glaskorrosion die Kieselsäure-Sättigungskonzentration in Lösung, unabhängig vom Korrosionsmedium (Wasser, Salzlösung), in der Regel bereits nach kurzer Reaktionszeit erreicht wird und sich somit silikatische Sekundärphasen relativ früh bilden, treten molybdathaltige Mineralneubildungen erst nach längeren Korrosionszeiträumen auf. Dies ist damit zu erklären, dass die entsprechenden Löslichkeitsprodukte erst im späteren Verlauf der Glaskorrosion erreicht werden. Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass die aus dem Glas

freigesetzten Lanthaniden bzw. Actiniden bevorzugt an die früher gebildeten Silikatphasen adsorbiert werden. Weiterhin können die Lanthaniden bereits in neutralen bis leicht alkalischen Medien der Hydrolyse, der Polynukleation und schließlich der Ausfällung als Hydroxide unterliegen (SI von  $\text{SE}(\text{OH})_{3(\text{cr})} = 0,83$  in Lösung III bei  $S/V = 10\,000\text{ m}^{-1}$ , vgl. Tab. 4.7), wodurch sie für einen kristallchemischen Einbau in andere Sekundärphasen nicht zur Verfügung stehen.

#### **4.1.4 Sekundärphasenbildung und -langzeitstabilität unter endlagerrelevanten Randbedingungen**

Aus den oben beschriebenen Ergebnissen, dem Literaturvergleich und den Speziationsrechnungen wird ersichtlich, dass die Bildung sowie die Stabilität von Sekundärphasen stark vom vorherrschenden Reaktionsmilieu abhängen. In Bezug auf ein Endlager für nukleare Abfallstoffe bedeutet dies, dass die Sekundärphasenbildung als Immobilisierungsmechanismus für freigesetzte Radionuklide und die Langzeitstabilität solcher Mineralphasen eng an die Entwicklung der geochemischen Randbedingungen im Nahfeld eines Endlagers gekoppelt sind. So wurden zwar unabhängig vom jeweiligen Korrosionsmilieu ( $\text{MgCl}_2$ - bzw.  $\text{NaCl}$ -reich) die gleichen Arten an Sekundärphasen identifiziert (Sulfate, Silikate, Molybdate), die sich aber jeweils in Bezug auf ihre Morphologie, Stabilität und ihr Sorptionsverhalten gegenüber Radionukliden stark unterscheiden. Um dies zu verdeutlichen, werden im nachfolgenden zusammenfassend die wichtigsten Unterschiede der einzelnen Sekundärphasen in Lösung I ( $\text{MgCl}_2$ -reich) und in Lösung III ( $\text{NaCl}$ -reich) gegenübergestellt.

##### **Lösung I ( $\text{MgCl}_2$ -reich)**

Im bearbeiteten Versuchszeitraum wurde bei der Korrosion in Lösung I Baryt als stabiles Wirtsmineral für Sr auf den Glasoberflächen nachgewiesen. Zusätzlich wurden nach 7,5 Jahren Korrosion Baryt-Kristalle mit kleinen Gewichtsanteilen ( $< 5$  Gew.-%) an dreiwertigen Seltenen Erden Elementen beobachtet. Über die Stabilität der erstmals identifizierten reinen SE-Sulfate kann anhand der bisherigen Datenlage keine abschließende Aussage getroffen werden.

Aufgrund der niedrigen finalen pH-Werte in Lösung I ( $\text{pH} = 3 - 3,5$ ) zeigen die sekundären Silikatphasen auf den korrodierten Glasoberflächen keine mit der EDX nachweisbaren Assoziationen mit Lanthaniden aber eine Anreicherung an Zr. Die unter den Sekundärphasen liegende Gelschicht zeigt ebenfalls eine Anreicherung an Zr sowie an Gd und Cs.

Die SE-haltigen Molybdatbildungen auf den Glasoberflächen zeigen Ätzgruben, welche auf die Auflösung der Mineralabscheidungen hindeuten, was wiederum als Folge der sauren pH-Werte anzusehen ist. Die Auflösung dieser Phasen infolge eines weiter absinkenden pH-Wertes, hätte eine mögliche Freisetzung der inkorporierten Radionuklide zur Folge.

Für die Radionuklidrückhaltung in einem Endlager bedeutet dies, dass bei Kontakt der Abfallgebinde mit einer hoch konzentrierten  $\text{MgCl}_2$ -Lösung mit pH-Werten  $< 3,5$  lediglich der Baryt (und eventuell die SE-Sulfate) als stabiler Wirtskristall für Radionuklide (Sr und kleine Mengen an Actiniden) in Betracht gezogen werden kann. Bei höheren pH-Werten ( $\text{pH} > 4$ ) stehen auch verschiedene Molybdatphasen (SE-Molybdate, Alkali/Erdalkali-SE-Molybdate) als Senke für Actiniden zur Verfügung. Die Zusammensetzungen dieser Minerale können in weiten Bereichen variieren, sie stellen somit sehr komplexe Mischkristalle dar. Da die thermodynamische Datenbasis für diese Phasen bisher rudimentär ist, muss sie durch weiterführende Experimente erweitert werden, um eine bessere Abschätzung der Stabilität der Molybdatphasen und damit ihrer Rückhalteeffizienz für Radionuklide zu ermöglichen. Silikate als potentielle Wirtminerale für Actiniden kommen in saurem Milieu nicht in Betracht, da sie bei niedrigen pH-Werten nicht zur Sorption dieser Elemente neigen.

### ***Lösung III (NaCl-reich)***

Auch hier wurden Baryt-Kristalle als Wirtminerale für Sr nachgewiesen. Einige Kristalle zeigten zudem eine Assoziation zu Ce. Die in den Proben mit  $S/V = 1000 \text{ m}^{-1}$  beobachteten Ausscheidungen von Gips/Anhydrit enthalten keine Radionuklide.

Die auf allen Glasoberflächen identifizierten unterschiedlichen Silikatphasen weisen dagegen beträchtliche Mengen an SE (bis zu 35 Gew.-%) auf und können in alkalischem Milieu als potentielle radionuklidbindende Mineralneubildungen angesehen werden. Allerdings muss beachtet werden, dass es sich bei der Sorption der SE vermutlich nicht um einen kristallchemischen Einbau handelt, sondern um eine möglicherweise reversible Adsorption der Lanthaniden an die Mineraloberflächen bzw. die Zwischenschichten. Weiterhin konnten mit den verwendeten Methoden (REM/EDX) die beobachteten Silikatphasen nicht eindeutig identifiziert werden, wodurch definitive Aussagen über ihre Langzeitstabilität nicht möglich sind. Stellen diese Silikate keine stabilen Endphasen dar und unterlägen sie im weiteren Verlauf der Glaskorrosion Umwandlungsprozessen, könnte dies zu einer Remobilisierung und Migration von Radionukliden (z.B. in Form von Kolloiden) aus dem Nahfeld eines Endlagers führen.

Die beobachteten Molybdate (Powellite) zeigen keinen nachweisbaren (EDX) Einbau von SE in ihre Kristallstruktur, und die in der Literatur (ROTHER et al., 1992) beschriebene Assoziation mit SE-Hydroxiden konnte nicht bestätigt werden. Weiterhin wird aufgrund des Literaturvergleichs (vgl. Kap. 4.1.2) davon ausgegangen, dass sich Powellite nur bis pH = 8 bilden bzw. stabil sind.

In leicht alkalischem Milieu stellen somit Silikate neben Baryten mögliche Wirtsminerale für Radionuklide dar. Die Frage ob auch Powellite (zumindest bis pH = 8) als radionuklidbindende Phasen in Betracht kommen, ist aufgrund der unterschiedlichen Untersuchungsergebnisse schwierig zu beurteilen.

### **Fazit**

Die Ergebnisse zeigen, dass die Entwicklung des geochemischen Umfelds eines Endlagers stark vom Korrosionsmedium abhängt, und sie lassen eindeutig darauf schließen, dass Messdaten, die ein bestimmtes geochemisches Milieu repräsentieren, nicht ohne weiteres auf ein anderes Szenario übertragbar sind. Dies bedeutet ferner, dass neben einer genauen Erkundung eines möglichen Endlagerstandortes auch jeweils ein fundiertes Prozessverständnis der ablaufenden Reaktionen der eingesetzten technischen und geotechnischen Barrieren untereinander sowie über deren Wechselwirkun-

gen mit dem Wirtsgestein notwendig ist. Daraus ergibt sich, dass für die Abschätzung der Langzeitsicherheit eines Endlagers die Identifizierung möglicher Sekundärphasen und eine Untersuchung von deren Stabilität für jeden möglichen Standort und jedes mögliche Korrosionsmedium umfassend erfolgen muss.

Für Aussagen über die Langzeitsicherheit eines Endlagers sind Vorhersagen über die Radionuklidrückhaltung und die Stabilität von Sekundärphasen über einen Zeitraum von ca.  $10^6$  Jahren notwendig. Aus diesem Grund muss für die unabdingbare Modellierung eine fundierte thermodynamische Datenbasis geschaffen werden. Die Durchführung von statischen Batch-Experimenten mit langer Laufzeit geben hierbei einen Überblick über die möglichen Sekundärphasen und die Entwicklung der geochemischen Randbedingungen, die sich während des Glasauflösungsprozesses in einem geschlossenen System einstellen. Anhand der daraus resultierenden Ergebnisse können weiterführende, gezielte Untersuchungen in Bezug auf die Langzeitstabilität der in Frage kommenden Minerale durchgeführt werden, die diese Datenbasis erweitern.

## **4.2 Untersuchungen zur Glaskorrosion und Sekundärphasenbildung bei Anwesenheit von Eisen**

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen zum Einfluss von Eisen auf die Glaskorrosion (statische und dynamische Laborexperimente, in-situ-Versuch im Forschungsbergwerk Asse, vgl. Kap. 3.3) vorgestellt und diskutiert. Dabei steht im Vordergrund, die Kenntnisse über die verschiedenen Mechanismen der Fe-Einwirkung zu vertiefen und die Bedeutung des Fe-Einflusses in Hinblick auf das Nahfeld eines Endlagers zu charakterisieren.

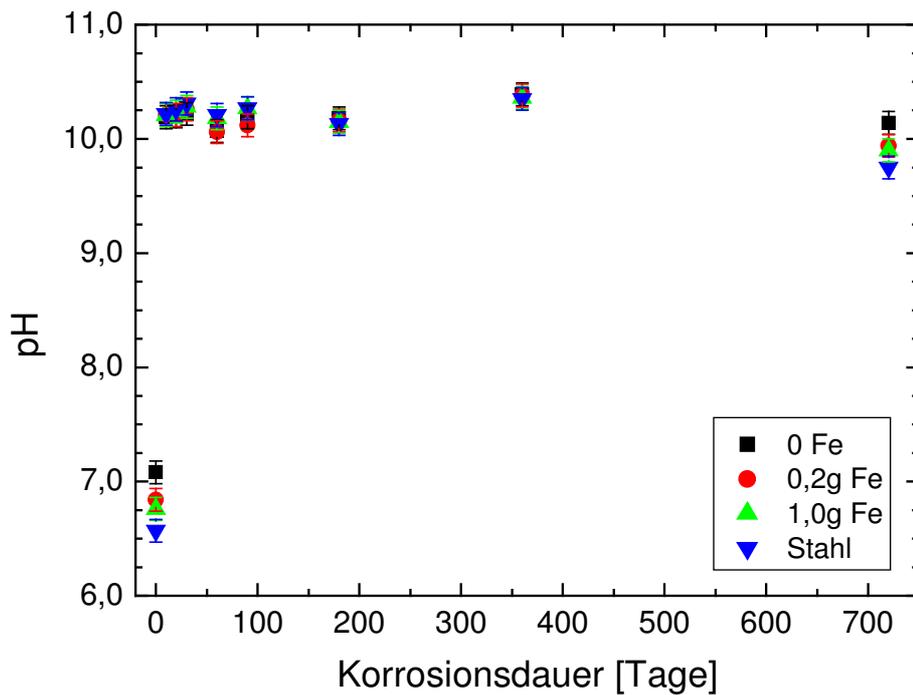
### **4.2.1 Statische Versuchsreihen**

Die statischen Versuchsreihen mit MQ-Wasser bzw.  $MgCl_2$ -reicher Salzlösung II (vgl. Kap. 2.1, Tab. 2.1) als Korrosionsmedium lieferten bezüglich der pH-Wert-Entwicklung, der Lösungsschemie und der Sekundärphasenbildung sehr unterschiedliche Ergebnisse. Ebenfalls variiert das chemische Verhalten des eingesetzten Eisenpulvers bzw. der Stahlplättchen in den beiden Korrosionsmedien stark. Dessen ungeachtet wurde als gemeinsames Ergebnis bei beiden Versuchsreihen ein Einfluss von Eisen auf die Elementfreisetzung aus dem Glas beobachtet. So wurden bei Gegenwart von Eisen sowohl in MQ-Wasser als auch in Salzlösung II erhöhte Konzentrationen verschiedener Elemente in den Lösungen festgestellt. Im folgenden Kapitel werden die einzelnen Ergebnisse ausführlich dargestellt.

#### **4.2.1.1 Reaktion mit Wasser**

##### ***pH-Wert-Entwicklung***

Die Entwicklung der pH-Werte in MQ-Wasser verlief, unabhängig von der zugesetzten Eisenmenge und der Temperatur, bei allen vier Versuchsreihen nahezu identisch (vgl. Tab. A.3 - Tab. A.5 im Anhang). Innerhalb der ersten 10 Tage stiegen die pH-Werte von 6,5 - 7 auf ca. 10 an und blieben dann über die gesamte Versuchsdauer konstant. Als Beispiel sind in Abb. 4.25 die pH-Werte für die Experimente bei 80°C in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

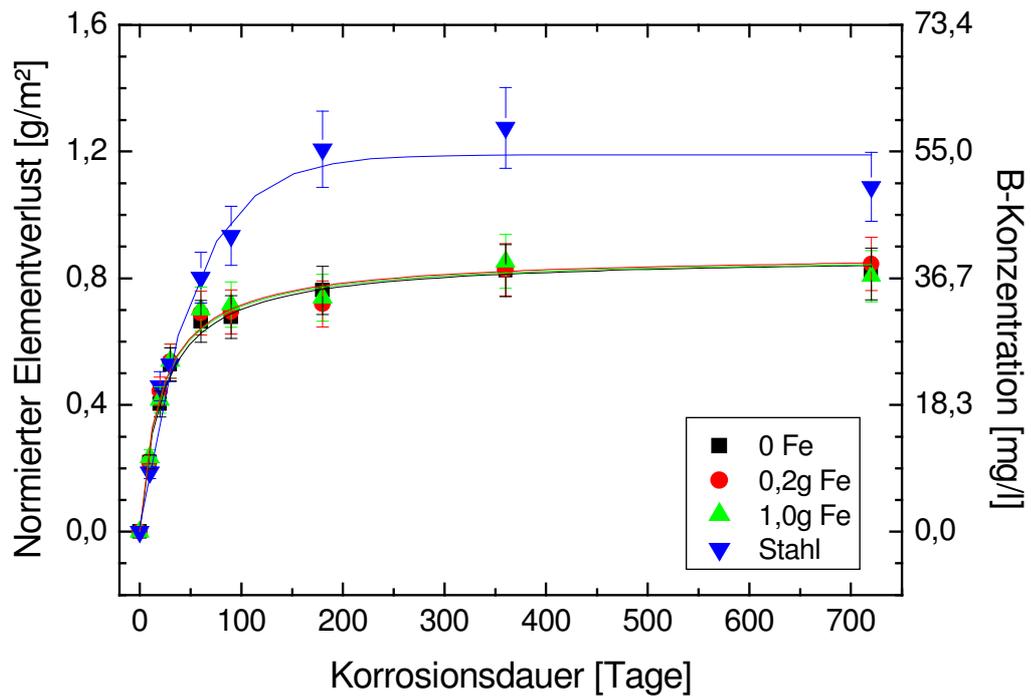


**Abb. 4.25:** pH-Wert-Entwicklung der statischen Versuche in MQ-Wasser bei 80°C

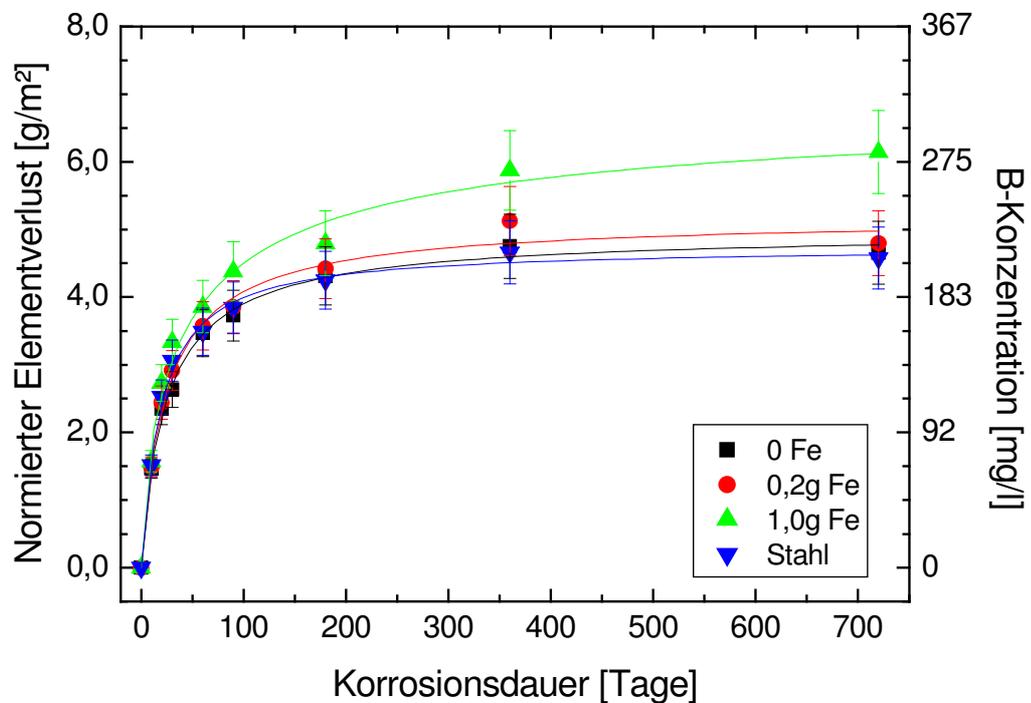
### **Elementfreisetzung**

Die in den Probelösungen gemessenen Fe-Konzentrationen sowie die Konzentrationen der Elemente Si, B, Li, Na, Rb, Cs, Ba, Mo, La und Nd und die daraus errechneten  $NL_i$ -Werte (vgl. Kap. 4.1.3, Gl. 4.1) für  $T = RT, 50^\circ C$  und  $80^\circ C$  sind in den Tabellen A.9 bis A.20 im Anhang zusammengestellt.

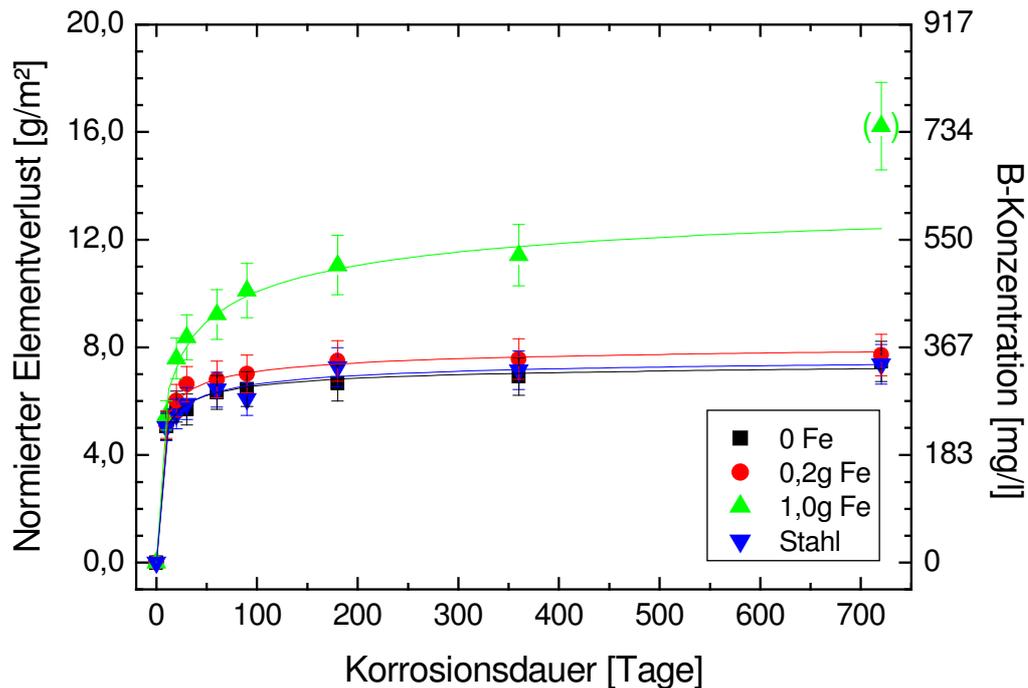
Um den Einfluss des Eisens auf die Elementfreisetzung aus dem Glas zu illustrieren, sind in den Abbildungen 4.26 bis 4.28 die normierten Elementverluste ( $NL_i$ -Werte) für B, als Leitelement für die Glaskorrosion (vgl. Kap. 4.1.1), für  $T = RT, 50^\circ C$  und  $80^\circ C$  dargestellt. Zusätzlich sind auf den rechten Ordinaten die entsprechenden B-Konzentrationen in mg/l der Probelösungen aufgetragen. Ein Vergleich der Abbildungen lässt erkennen, dass bei Raumtemperatur die Zugabe des Stahlplättchen eine deutliche Erhöhung der Glaskorrosion hervorruft, während diese bei  $T = 50^\circ C$  und  $T = 80^\circ C$  nicht beobachtet wurde. Bei den beiden höheren Temperaturen bewirkt das Eisenpulver (ab 1,0 g Zugabemenge) eine signifikant erhöhte Freisetzung von B, wohingegen das Stahlplättchen keinen Einfluss auf die Elementfreisetzung nimmt.



**Abb. 4.26:**  $NL_i$ -Werte und Konzentrationen von B in MQ-Wasser in Abhängigkeit von der Korrosionszeit bei Raumtemperatur



**Abb. 4.27:**  $NL_i$ -Werte und Konzentrationen von B in MQ-Wasser in Abhängigkeit von der Korrosionszeit bei 50°C



**Abb. 4.28:**  $NL_i$ -Werte und Konzentrationen von B in MQ-Wasser in Abhängigkeit von der Korrosionszeit bei 80°C

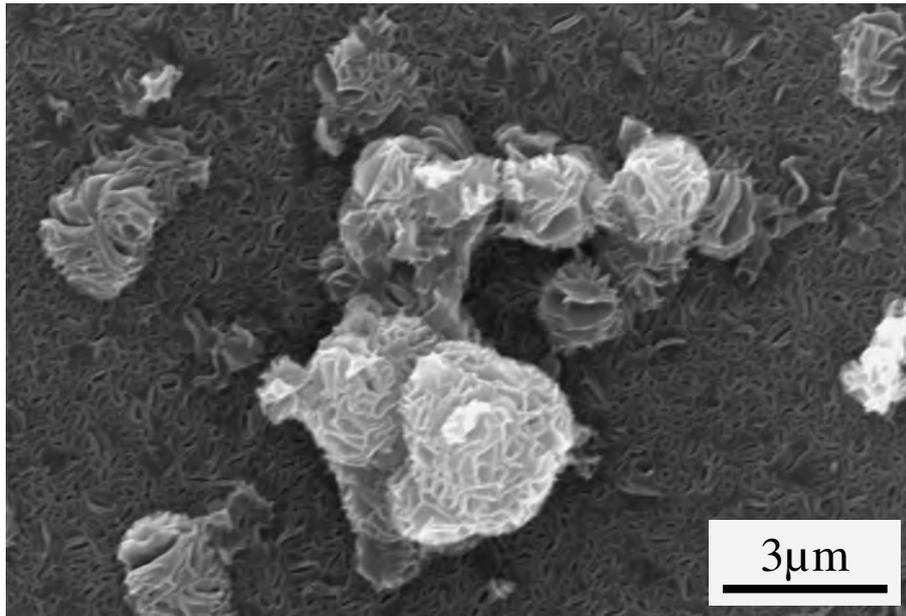
Die Elemente Li, Na und Mo zeigen bei den Versuchen mit purem MQ-Wasser bei allen Temperaturen das gleiche Verhalten wie B, d.h. ihre normierten Elementverluste liegen über den gesamten Versuchszeitraum jeweils in der gleichen Größenordnung. Diese Elemente zeigen auch bei der Zugabe von Eisenpulver und des Stahlplättchens ein kongruentes Freisetzungsverhalten zu B. Im Gegensatz dazu liegen die  $NL_i$ -Werte der Elemente Si, Ba, Cs und Rb bei allen drei Temperaturen niedriger als die des B. Eine signifikante Erhöhung der Freisetzung dieser Elemente bei Anwesenheit von Eisen wurde nicht beobachtet. Die SE-Elemente La und Nd wurden in keiner Probe nachgewiesen. Es wird angenommen, dass die Lanthaniden als Folge der hohen pH-Werte von  $\approx 10$  als Hydroxide ausgefallen sind.

Fe konnte, unabhängig von der jeweiligen Eisenzugabe, nur in wenigen Probelösungen in vergleichsweise geringen Konzentrationen ( $< 2$  mg/l) nachgewiesen werden. Dies liegt am Anstieg der pH-Werte auf  $\approx 10$  der Lösungen innerhalb der ersten 10 Tage Versuchsdauer (vgl. Abb. 4.25), denn in Lösungen mit alkalischem pH-Wert wird Eisen passiviert (HOLLEMAN & WIBERG, 1985), d.h. es bilden sich dünne Oxidschichten auf

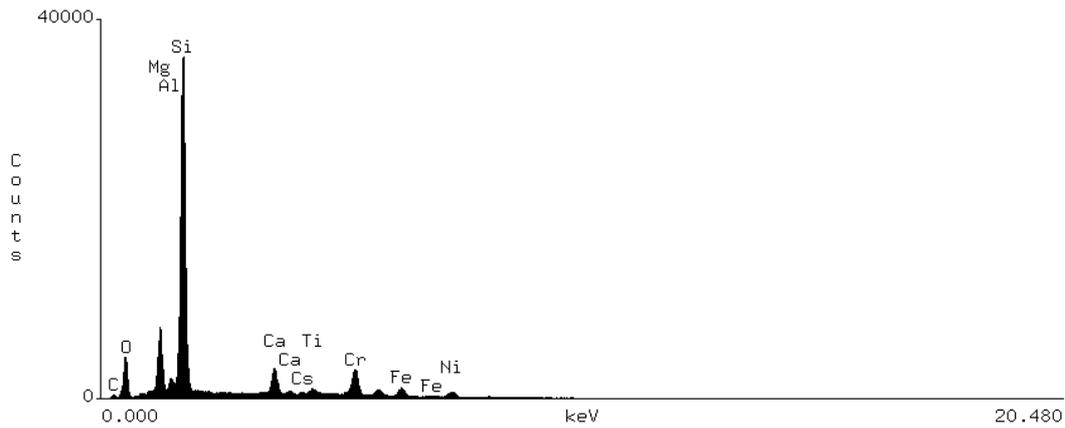
den Partikel- bzw. Quaderoberflächen des Eisenpulvers und der Stahlplättchen aus, die das Eisen vor weiterer Oxidation schützen. Somit werden auch nur sehr wenige Fe-Ionen in die umgebende Lösung freigesetzt.

### ***Sekundärphasenbildung auf den Glasoberflächen***

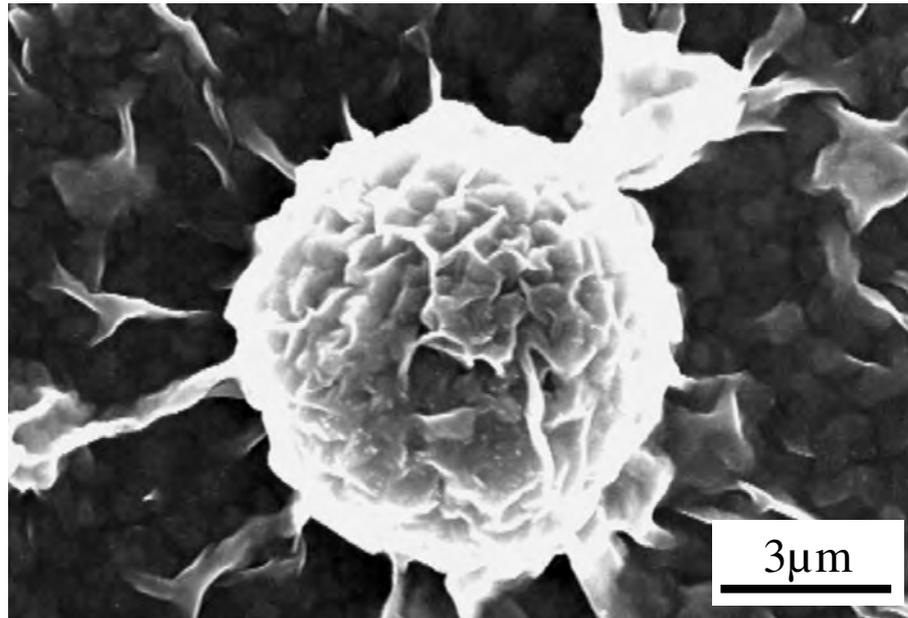
Auf allen Glasproben wurden, unabhängig von der Eisenzugabe und der Temperatur, über die gesamten Glasoberflächen verteilte, blättchenförmige, dicht mit der darunter liegenden Alterationsschicht verwachsene, zu Kugeln geformte Ca-Mg-Silikate beobachtet (vgl. Abb. 4.29). Sie zeigen, wie auch die darunter liegende Alterationsschicht, eine geringe Anreicherung (< 5 Gew.-%) an Ti, Fe, Ni und Cs (Abb. 4.30). Eine signifikante Sorption von La und Nd an diese Silikate oder die Gelschicht konnte nicht nachgewiesen werden. Die silikatischen Mineralneubildungen wurden bereits nach 90 Tagen Versuchsdauer beobachtet und veränderten sich über den gesamten Korrosionszeitraum nur in Bezug auf ihre steigende Anzahl und wachsende Größe. Die Anreicherung von Fe in den Ca-Mg-Silikaten bzw. der Gelschicht wurde auch auf den Glasoberflächen der Versuche beobachtet, denen kein Eisen zugegeben worden war. Es muss sich demnach um Fe handeln, das aus dem eingesetzten Glas stammt. Nach einem Jahr Versuchsdauer wurden auf den bei 80 °C korrodierten Proben mit 1,0 g Eisenzugabe zusätzlich vereinzelt auftretende, kugelförmige Ca-Phosphat-Aggregate – ohne nachweisbare Assoziation mit Lanthaniden – identifiziert (siehe Abb. 4.31 und Abb. 4.32). Die Bildung von Sulfaten als mögliche Sekundärphasen (z.B. Baryt) konnte bei der Reaktion mit Wasser aufgrund des Fehlens von  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen im System ausgeschlossen werden. Das Element Mo zeigte bei allen Temperaturen und über den gesamten Versuchszeitraum ein mit dem Leitelement B kongruentes Auslaugverhalten aus dem Glas (vgl. Tab. A.9 - A.20). Aus diesem Grund und als Folge der hohen pH-Werte von etwa 10 wurde auf den in MQ-Wasser korrodierten Glasoberflächen nicht mit der Bildung von Powelliten gerechnet, da sie in Wasser nur zwischen pH 4 und 8 geringe Löslichkeiten besitzen (ZHIL'TSOVA et al., 1969), darunter und darüber aber hohe Löslichkeiten aufweisen (vgl. dazu auch Kap. 4.1.2 und Kap. 4.1.3). Diese Annahme wurde durch die experimentellen Daten bestätigt: Auf keiner Glasoberfläche fanden sich Powellite. Fe-haltige Sekundärphasen wurden auf den Glasoberflächen ebenfalls nicht identifiziert.



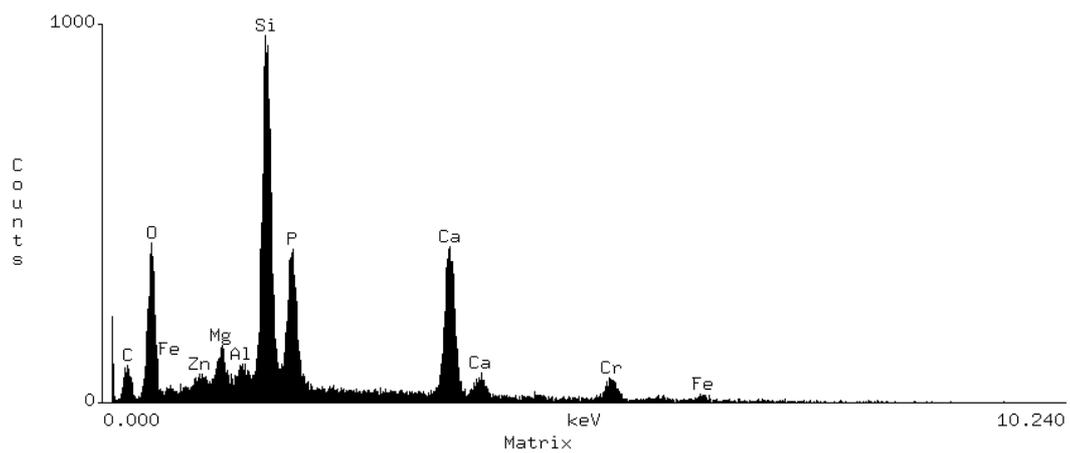
**Abb. 4.29:** Ca-Mg-Silikate auf den Glasoberflächen nach zwei Jahren Korrosion in MQ-Wasser (ohne Eisenzugabe)



**Abb. 4.30:** EDX-Spektrum der Ca-Mg-Silikate aus Abb. 4.29. Es zeigt eine Anreicherung von Cs, Fe, Ni und Ti (< 5 Gew.-%) in den Silikaten



**Abb. 4.31:** Bildung von Ca-Phosphat nach Korrosion in Wasser bei 80°C mit Zugabe von 1,0 g elementarem Eisen

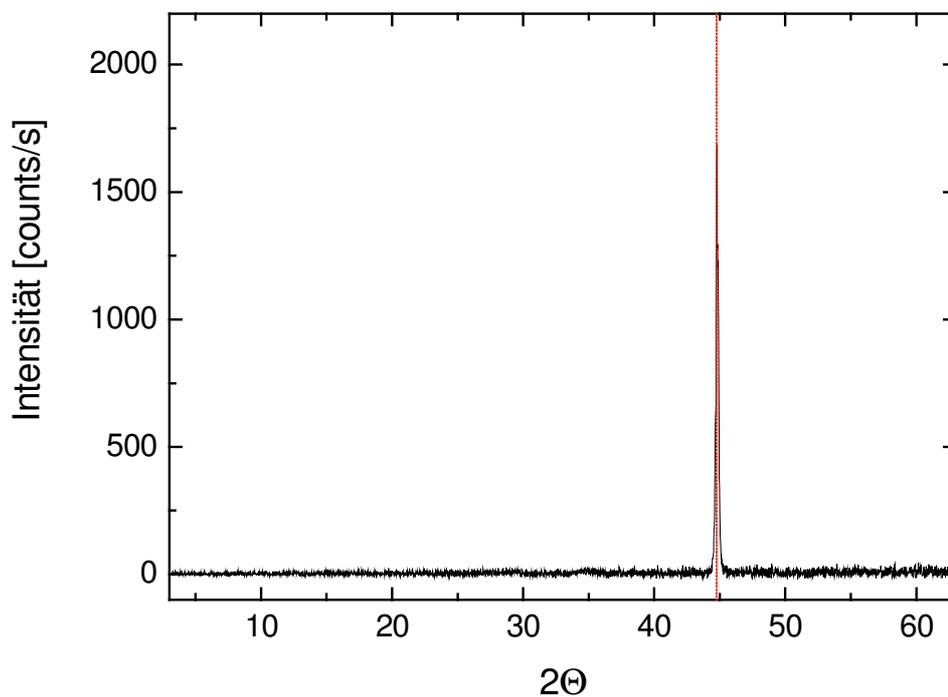


**Abb. 4.32:** EDX-Spektrum des in Abb. 4.31 dargestellten Ca-Phosphat-Aggregats

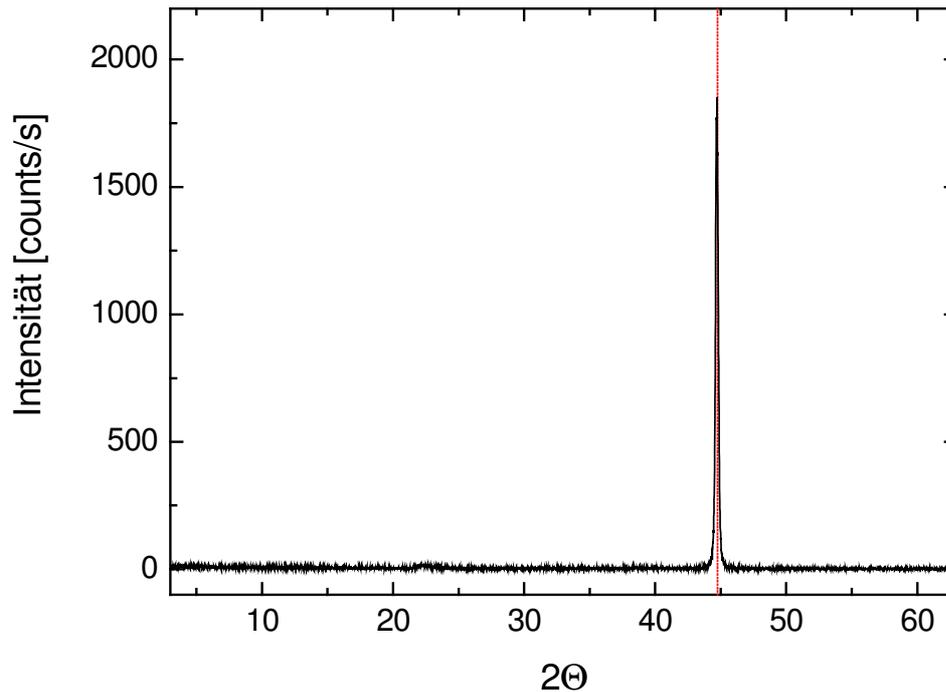
### ***Korrosionsprodukte des Eisens***

Unabhängig von der Versuchsdauer und -temperatur erfuhren die eingesetzten Eisenpulver, infolge der bereits beschriebenen Passivierung des elementaren Eisens bei hohen pH-Werten, keine röntgenographisch nachweisbaren Umwandlungen. Die Diffraktogramme weisen lediglich eine leichte Erhöhung des Untergrunds auf, was einen Hinweis auf die dünnen oxidischen Schichten auf den Oberflächen der passivierten Eisenpartikel geben kann. Als Beispiel ist in Abb. 4.33 das Röntgendiffraktogramm von Eisenpulver nach zwei Jahren Versuchsdauer in Wasser bei 80 °C dargestellt. Zum Vergleich zeigt Abb. 4.34 das Diffraktogramm des Eisenpulvers vor Einsatz in den Experimenten.

Die Stahlplättchen zeigten nur bei wenigen Ausnahmen (ein bzw. zwei Jahre Korrosion bei 80 °C) winzige Stellen mit Korrosionserscheinungen. Die gebildeten Korrosionsprodukte wurden mittels XRD als Hämatit identifiziert.



**Abb. 4.33:** Röntgendiffraktogramm des Eisenpulvers nach zwei Jahren Reaktionszeit in Wasser bei 80 °C



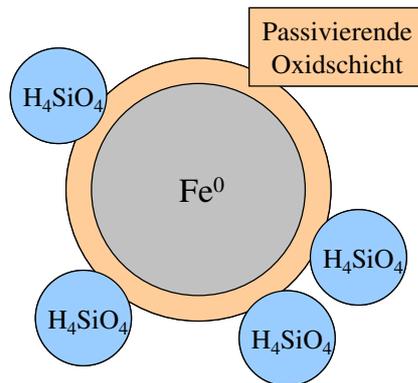
**Abb. 4.34:** Röntgendiffraktogramm des elementaren Eisenpulvers vor Einsatz in den Korrosionsexperimenten

***Mechanismus der erhöhten Elementfreisetzung in Wasser bei Anwesenheit von Eisen***

Als Folge der hohen pH-Werte und der dadurch bedingten Passivierung des eingesetzten Eisenpulvers wurden:

- keine nennenswerten Fe-Konzentrationen in den Probenlösungen nachgewiesen,
- keine Veränderung des eingesetzten Eisenpulvers festgestellt,
- keine Fe-haltigen Sekundärphasen auf den Glasoberflächen beobachtet.

Daher kommt als Begründung für den erhöhten Glasumsatz bei Anwesenheit von Eisenpulver nur eine Sorption der aus dem Glas freigesetzten Kieselsäure an die dünnen Oxidschichten des passivierten Eisens in Betracht (vgl. Abb. 4.35). Durch diese Sorption wird der Lösung Kieselsäure entzogen; zum Erreichen der Kieselsäure-Sättigungskonzentration wird daher ein größerer Glasumsatz benötigt.



**Abb. 4.35:** Schematische Darstellung der Kieselensäure-Sorption an die oxidischen Schutzschichten (Passivierungsschichten) der Eisenpartikel

Bei Betrachtung der Langzeitkorrosionsraten der durchgeführten Versuche in MQ-Wasser (siehe Abb. 4.26 bis Abb. 4.28) wird deutlich, dass diese auch bei Anwesenheit von Eisen immer kleiner werden und sich asymptotisch einem Grenzwert nähern. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die für eine Sorption zur Verfügung stehenden Plätze an den Eisenpartikeln mit der Zeit aufgebraucht werden und somit keine weitere erhöhte Hydrolyse des Glases zum Erreichen der Kieselensäure-Sättigungskonzentration erforderlich ist. Die Steigerung des Glasumsatzes mit steigender Eisenmenge wird auf die größere, für eine Sorption zu Verfügung stehende, Oberfläche zurückgeführt.

Bei Raumtemperatur ist ein sehr geringer Einfluss des Eisenpulvers auf die Elementfreisetzung aus dem Glas zu beobachten bzw. schwanken die Ergebnisse der Lösungsanalytik innerhalb der Fehlergrenzen. Dies wird auf den um einen Faktor 7 - 15 niedrigeren Glasumsatz bei RT gegenüber 50°C bzw. 80°C und den damit einhergehenden kleineren Effekt der erhöhten Glasauflösung durch Sorption der Kieselensäure an der Fe-Oxidschicht zurückgeführt. Dagegen bewirkt hier die Anwesenheit des Stahlplättchens ein vergleichsweise großen Effekt. Als Ursache dafür wird angenommen, dass das Stahlplättchen aufgrund seiner Legierungsbestandteile bei RT nicht so schnell passiviert wird wie bei den Proben mit höherer Temperatur und es somit zu einer Freisetzung von Fe aus dem Stahl in Lösung kommt. Dies wird dadurch untermauert, dass bei den RT-Experimenten lediglich in den Ansätzen mit Stahlplättchen Fe in der Lösung analytisch nachgewiesen wurde. Diese geringfügige Menge an Fe bewirkt eine Verschiebung des Gleichgewichts und somit eine leichte Erhöhung der

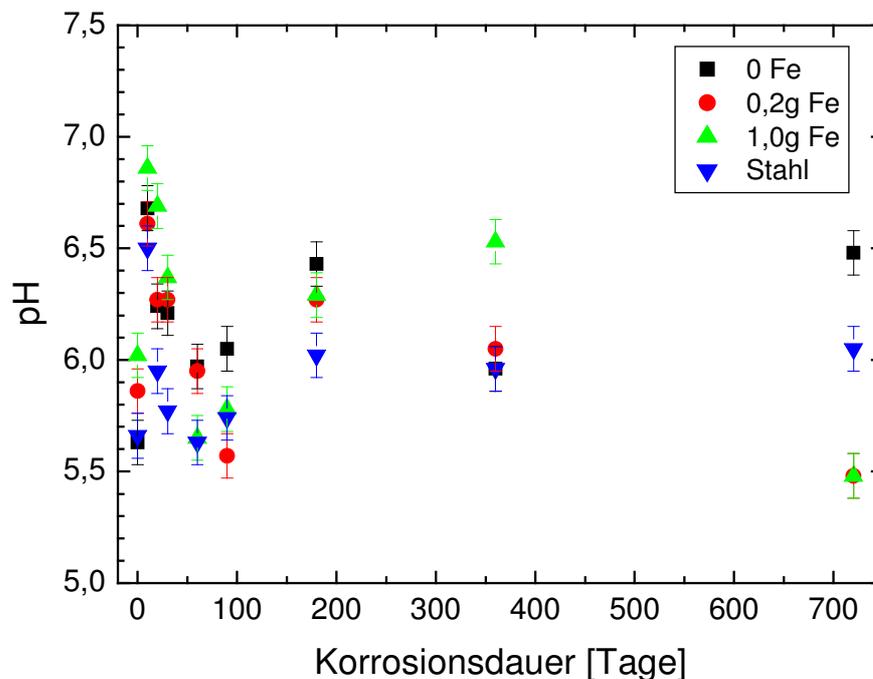
Glasauflösung (beachte Konzentrationsskala in Abb. 4.26). Aufgrund der ohnehin nur geringen Auflösung des Glases bei Raumtemperatur ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) wurden aber auch bei diesen Experimenten keine eisenhaltigen Sekundärphasen bzw. Korrosionsprodukte des Eisens nachgewiesen.

#### 4.2.1.2 Reaktion mit Salzlösung II

##### *pH-Wert-Entwicklung*

Im Vergleich zu den in MQ-Wasser korrodierten Proben, welche alkalische pH-Werte aufweisen, wurden in den Versuchsansätzen mit Salzlösung II neutrale bis leicht saure pH-Werte gemessen. Dies erklärt sich durch die Anwesenheit von  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen in den Salzlösungen, welche durch die Bildung von Hydroxiden und hydratisierten Mg-Silikaten den pH-Wert puffern (vgl. Kap. 4.1.1).

Die Versuchsreihen in  $\text{MgCl}_2$ -reicher Salzlösung II zeigen im Vergleich zu den Proben mit MQ-Wasser keinen klaren Trend der pH-Wert-Entwicklung (vgl. Tab. A.6 - Tab. A.8 im Anhang sowie Abb. 4.36 - 4.38). Bei Raumtemperatur und  $50^\circ\text{C}$  bewegen sich die pH-Werte aller Proben in einem pH-Bereich zwischen  $\text{pH} = 5,5$  und  $\text{pH} = 7,2$ .



**Abb. 4.36:** pH-Wert Entwicklung in Salzlösung II bei RT

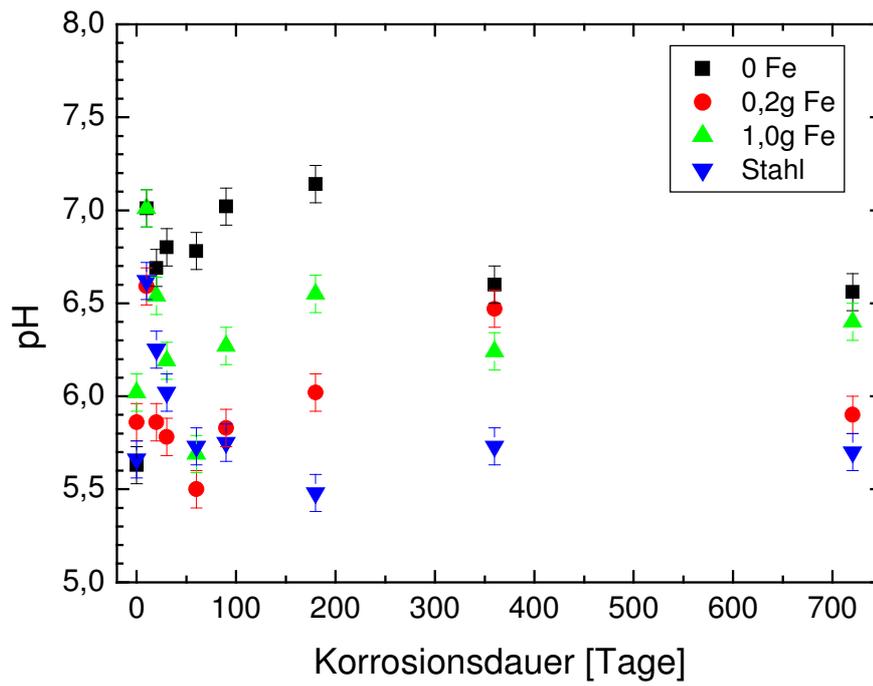


Abb. 4.37: pH-Wert Entwicklung in Salzlösung II bei 50°C

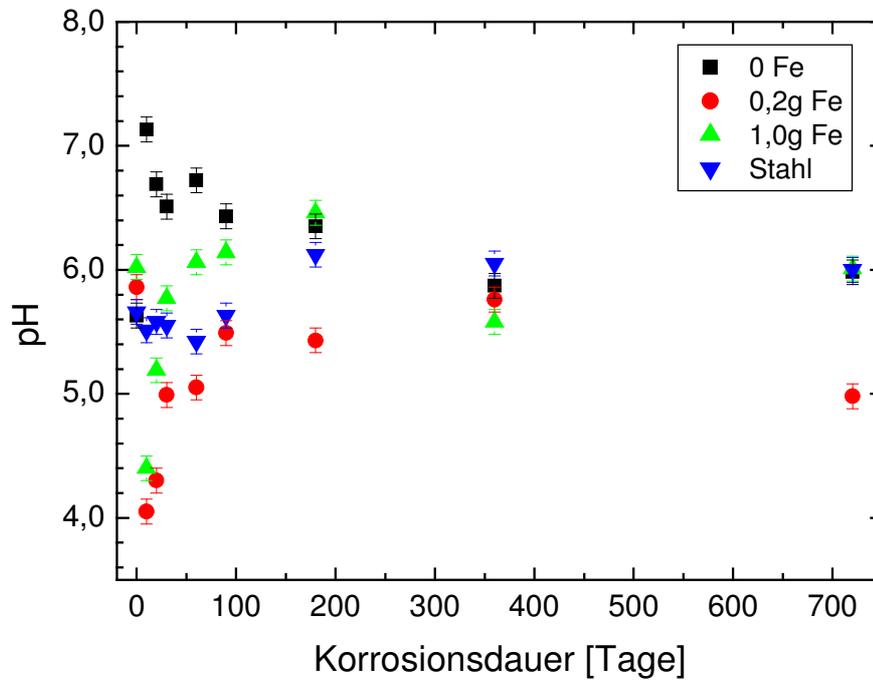


Abb. 4.38: pH-Wert Entwicklung in Salzlösung II bei 80°C

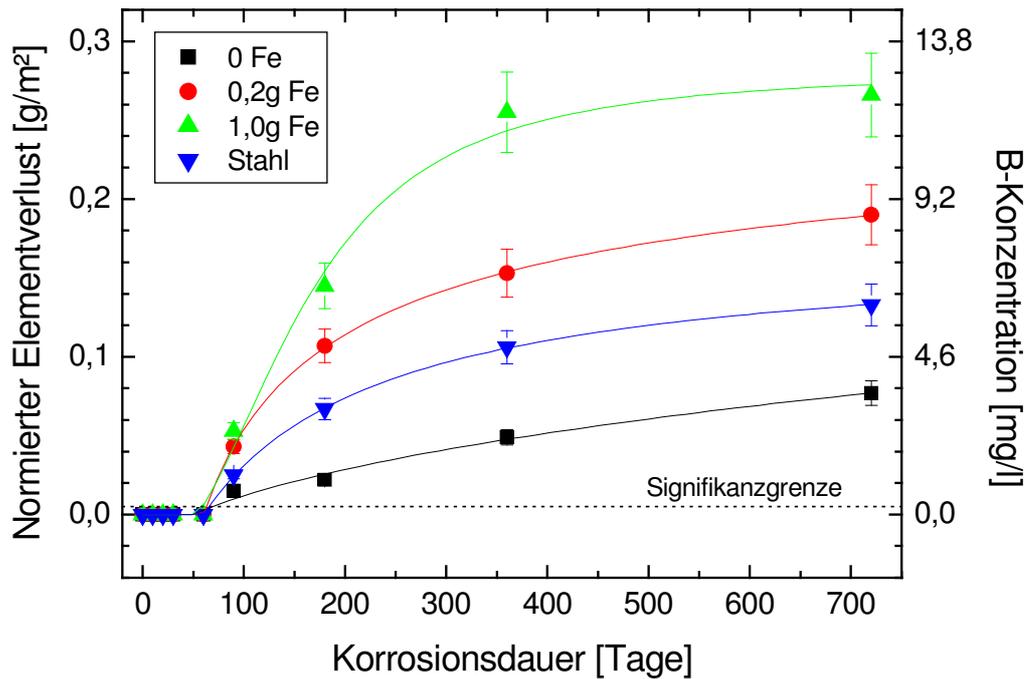
Bei 80 °C zeigen die Proben mit reiner Salzlösung nach anfänglichem schnellem pH-Wert-Anstieg innerhalb der ersten 10 Tage langsam sinkende pH-Werte (vgl. Abb. 4.38). Im Gegensatz dazu wurden in den Proben mit 0,2 g bzw. 1,0 g Eisenpulver bei 80 °C in diesem Zeitraum eine starke pH-Wert-Erniedrigung und nach 10 Tagen langsam ansteigende pH-Werte festgestellt (vgl. Abb. 4.38).

### ***Elementfreisetzung in Salzlösung II***

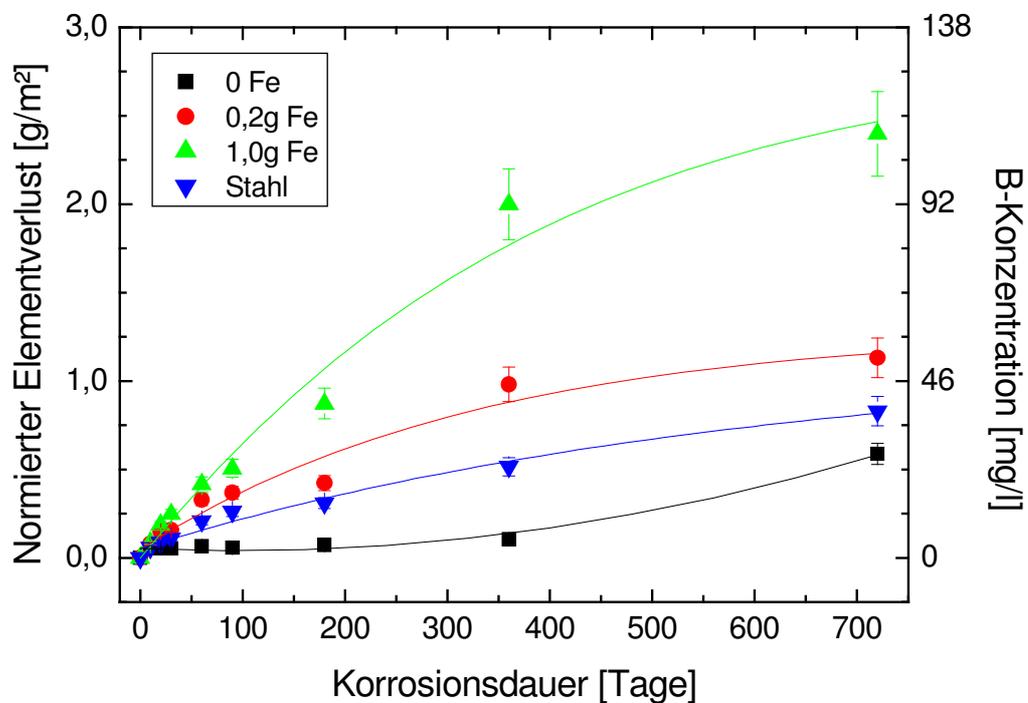
Die Proben in Salzlösung II mussten aufgrund ihrer hohen Salzfracht, gerätetechnisch bedingt, für die Elementbestimmungen mit der ICP-AES auf 1 : 100, für Messungen mittels der ICP-MS 1 : 500 verdünnt werden. Daraus resultieren relativ hohe Fehler der Messergebnisse von bis zu 15%. Weiterhin wurden in den reinen Salzlösungen II („blanks“) teilweise erhöhte Konzentrationen der zu bestimmenden Elemente nachgewiesen. In den Tabellen A.21 - A.32 im Anhang sind die Werte, welche oberhalb der jeweiligen Signifikanzgrenze liegen, angegeben. Die Signifikanzgrenzen wurden durch Addition der gemessenen Konzentration des betreffenden Elements im „blank“ und der dreifachen Standardabweichung ermittelt.

In den Abbildungen 4.39 - 4.41 sind die normierten Elementverluste ( $NL_i$ -Werte) des B in Abhängigkeit von der Korrosionszeit dargestellt. Während in MQ-Wasser der Einfluss des Eisens auf die Elementfreisetzung weniger ausgeprägt ist, wurden in Salzlösung II in den Proben mit Eisen- bzw. Stahlzugabe beträchtlich erhöhte B-Konzentrationen festgestellt.

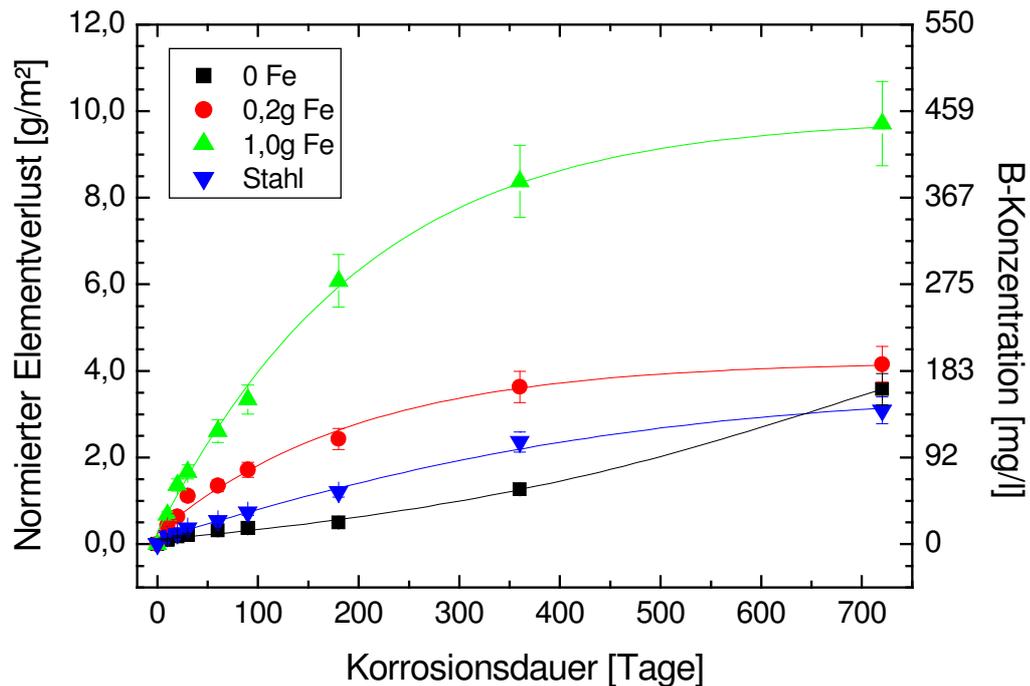
Die B-Konzentrationen in den Probelösungen ohne Fe-Zugabe zeigen, im Vergleich zu den Proben mit Fe-Zugabe bei 50 °C und 80 °C, ein ungewöhnliches Verhalten. So wird in Abb. 4.40 deutlich, dass bei den bei 50 °C gelagerten Proben nach einer anfänglichen Tendenz zu kleinen Langzeitkorrosionsraten nach zwei Jahren ein Anstieg der B-Konzentrationen in Lösung stattfindet. Bei den bei 80 °C gelagerten Proben wurde bereits nach einem Jahr Versuchsdauer eine wieder ansteigende B-Freisetzung aus dem Glas beobachtet (vgl. Abb. 4.41). Auch die Elemente Li, Rb, Cs, Ba, Mo, La und Nd zeigen diesen Effekt.



**Abb. 4.39:**  $NL_r$ -Werte von B in Salzlösung II in Abhängigkeit von der Korrosionszeit bei Raumtemperatur. Die B-Konzentrationen aller Proben mit einer Versuchsdauer < 90 Tage liegen unterhalb der Signifikanzgrenze.



**Abb. 4.40:**  $NL_r$ -Werte von B in Salzlösung II in Abhängigkeit von der Korrosionszeit bei 50°C. In den Proben ohne Eisenzugabe wurden nach zwei Jahren Versuchsduer ansteigende B-Konzentrationen festgestellt.



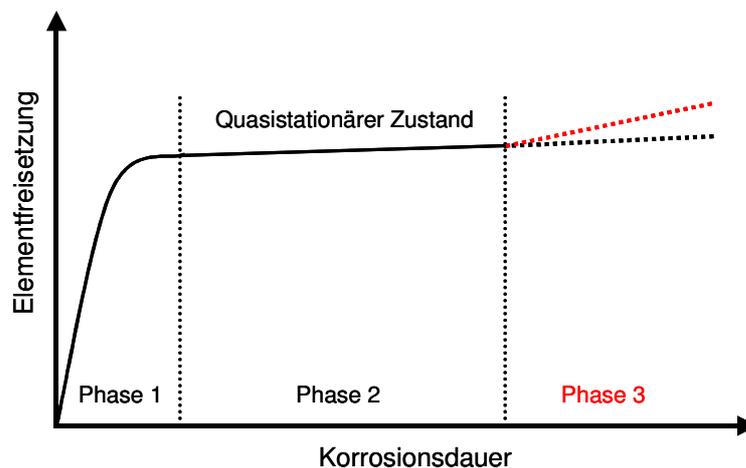
**Abb. 4.41:**  $NL_i$ -Werte von B in Salzlösung II in Abhängigkeit von der Korrosionszeit bei 80°C. Nach einem Jahr Versuchsdauer wurden in den Proben ohne Eisenzugabe wieder steigende B-Konzentrationen gemessen.

Ein derartiges Ansteigen von Langzeitkorrosionsraten wurde ebenfalls von EBERT & BATES (1993) während der Untersuchung des Korrosionsverhaltens von Gläsern mit hohen S/V-Verhältnissen ( $20\ 000\ m^{-1}$ ) in künstlichen Grundwässern beobachtet. FENG et al. (1993) fanden beim Vergleich von simulierten und radioaktiven Gläsern (ebenfalls bei hohem S/V-Verhältnis) den gleichen Effekt. Sowohl bei EBERT & BATES (1993) als auch bei FENG et al. (1993) wird diese Beobachtung auf kontinuierlich ansteigende (stark alkalische) pH-Werte während des Korrosionsverlaufs zurückgeführt. Aus Abb. 4.21 (Kap. 4.1.3) ist ersichtlich, dass in Wasser ab  $pH > 8$  die Hydrolyse des Glases mit steigendem pH-Wert stark zunimmt und somit die erhöhten Elementkonzentrationen erklärt werden.

Auch die in Kap. 4.1.3 dargestellten Ergebnisse der Langzeitkorrosion in Lösung III bei den Proben mit  $S/V = 10\ 000\ m^{-1}$  haben gezeigt, dass kleine pH-Wert-Änderungen starke Auswirkungen auf die Elementfreisetzung aus dem Glas sowie auf die Stabilität

von Sekundärphasen haben und somit einen großen Einfluss auf das Langzeitkorrosionsverhalten nehmen können.

EBERT & BATES (1993) formulieren das Wiederansteigen der Elementfreisetzung als 3-stufige Glaskorrosion (siehe Abb. 4.42). Nach einer schnell ansteigenden Initialphase (Phase 1, Vorwärtsrate) und einem quasistationären Zustand (Phase 2) mit sinkenden Korrosionsraten ist das Langzeitkorrosionsverhalten (Phase 3) stark abhängig von der pH-Entwicklung des Korrosionsmediums und der Sekundärphasenbildung. Treten während der Langzeitkorrosion pH-Wert-Änderungen auf, kann dies zu einer wieder ansteigenden Elementfreisetzung aus dem Glas (oder auch aus den Sekundärphasen) führen.



**Abb. 4.42:** Schema der Elementfreisetzung bei einer 3-stufigen Glaskorrosion nach EBERT & BATES (1993) (aus KIELPINSKI-SADLER & WOLF, 1996)

Die gleiche Argumentation kann als mögliche Erklärung für die in den Abbildungen 4.40 und 4.41 gezeigten erhöhten Elementfreisetzungen der bei 50 °C bzw. 80 °C korrodierten Proben gelten. Die pH-Werte dieser Proben lagen in einem pH-Bereich zwischen etwa 6 und etwa 7 und zeigten in Abhängigkeit von der Versuchsdauer eine leicht abnehmende Tendenz. Die pH-Werte lagen somit im Bereich des in Abb. 4.22 (Kap. 4.1.3) dargestellten Minimums der B-Freisetzung in 5 molarer  $\text{MgCl}_2$ -Lösung. Aus den vorliegenden Daten ist nicht zu entnehmen, an welcher Stelle sich das exakte

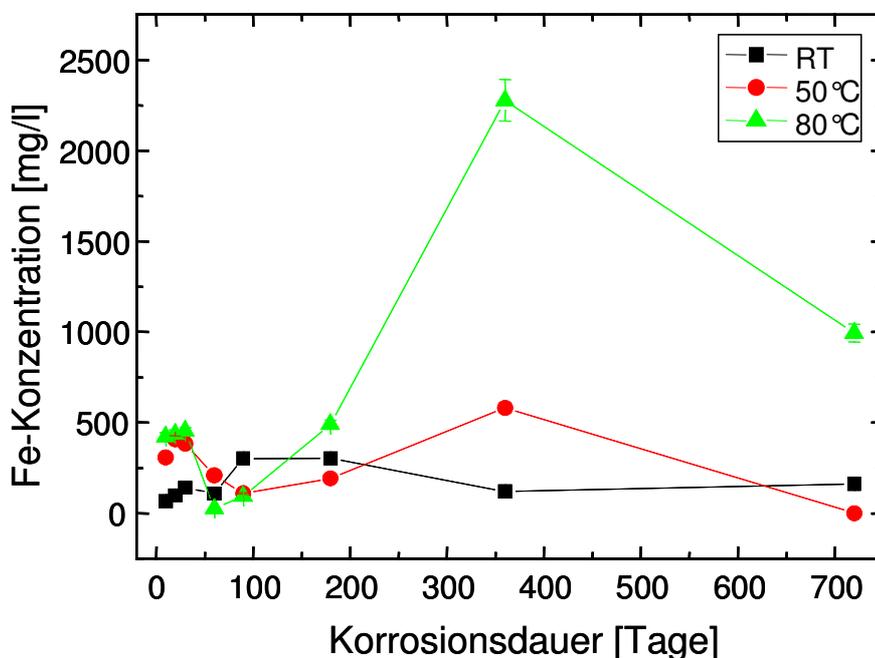
Minimum der normierten Elementverluste des B befindet. Daher ist es denkbar, dass die Proben im Laufe der Reaktionszeit das Minimum der B-Freisetzung durchschritten haben und danach wieder eine erhöhte Elementfreisetzung aufweisen. Dabei wurde das Minimum bei 50°C nach einem bis zwei Jahren Korrosionsdauer, bei 80°C bereits nach 180 Tagen bis einem Jahr Reaktionszeit erreicht bzw. überschritten, wodurch eine Erhöhung der Elementfreisetzung zu beobachten war.

Die Proben mit Eisenpulver weisen bei 50°C schwankende pH-Werte von 5,5 - 6, bei 80°C von 4 - 6 auf, zeigen aber keine Abhängigkeit bezüglich der Elementfreisetzung. Hier wird davon ausgegangen, dass der Einfluss des zugesetzten Eisens das Verhalten der Elementfreisetzung dominiert und damit der pH-Wert-Einfluss eine untergeordnete Rolle spielt.

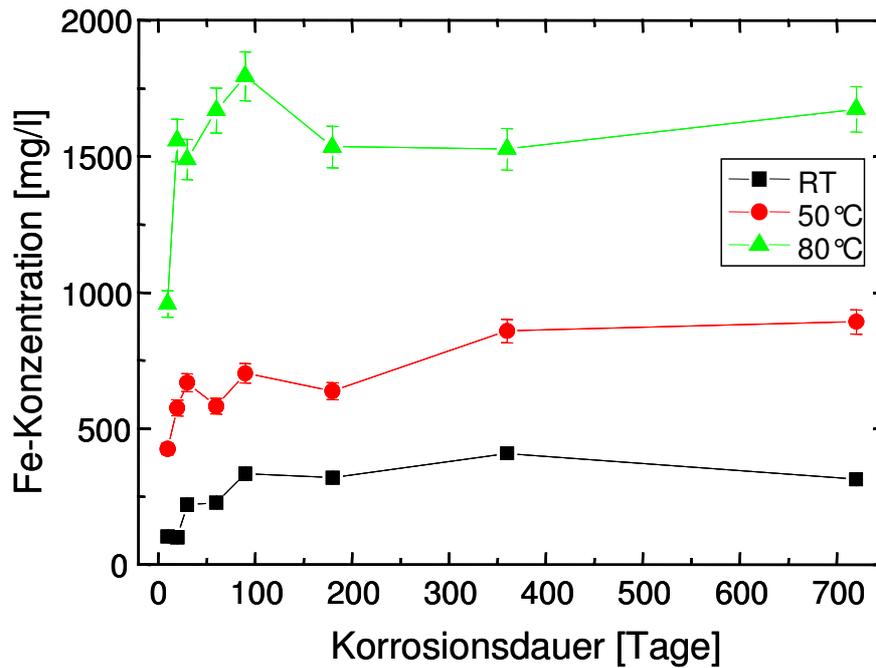
Eine weitere wichtige Beobachtung im Rahmen der Lösungsanalytik stellt das Freisetzungverhalten des Elementes Mo dar. Während es in den Proben ohne Eisenzugabe mit steigender Korrosionsdauer und Versuchstemperatur auch in steigenden Konzentrationen nachgewiesen wurde, lagen die Konzentrationen in den Salzlösungen mit Eisenzugabe bis auf wenige Ausnahmen unterhalb der Signifikanzgrenze. Dies liegt an der weiter unten im Text beschriebenen unterschiedlichen Ausfällung von sekundären Molybdaten.

Die Elemente Li, Rb, Cs und Ba zeigen bei allen Proben, unabhängig von Temperatur und Eisenzugabe, ein kongruentes Verhalten zu B. Die Elemente La und Nd dagegen wurden im Vergleich zu B weniger stark aus dem Glas in die Lösung freigesetzt, zeigen aber bei Zugabe von Eisenpulver ebenfalls einen leichten Trend zu vermehrter Auslaugung. Natrium als Bestandteil der eingesetzten Salzlösung II wurde in den Proben nicht bestimmt, das Element Si konnte nur in wenigen Proben nachgewiesen werden. Die geringen Si-Konzentrationen entsprechen den Beobachtungen von ADVOCAT et al. (1999), welche für die Korrosion von GP-WAK I in 5 M MgCl<sub>2</sub>-Lösung bei 80°C ebenfalls nur geringe NL<sub>i</sub>-Werte für die Si-Freisetzung feststellten (vgl. Kap. 4.1.3, Abb. 4.23).

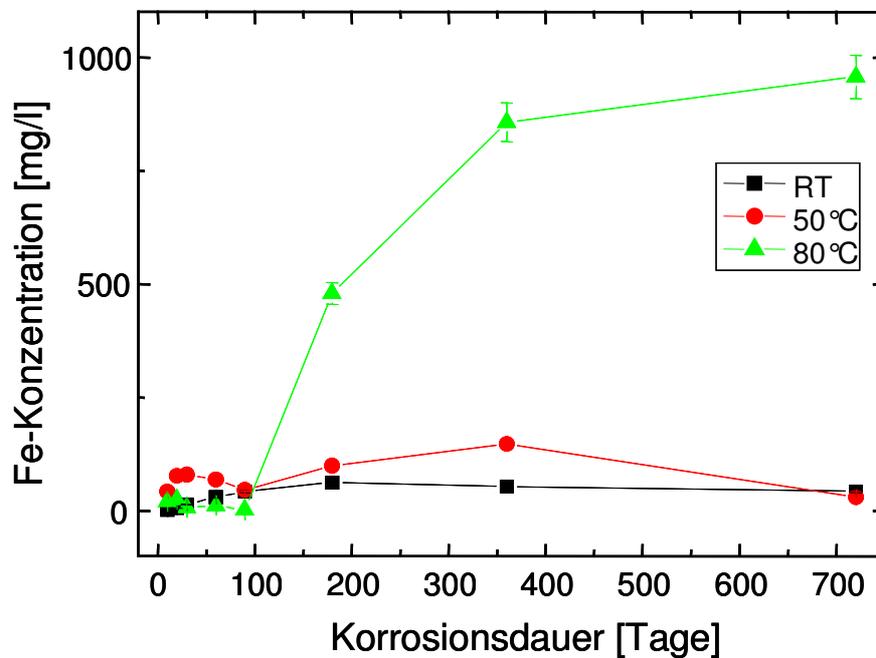
Im Gegensatz zu den Versuchen in MQ-Wasser, in denen aufgrund der Passivierung der eingesetzten Eisenpulver bzw. Stahlplättchen kein Fe in den Lösungen nachgewiesen wurde, enthalten die Salzlösungen beträchtliche Mengen an Fe. In Abb. 4.43 bis Abb. 4.45 sind die Fe-Konzentrationen für RT, 50°C und 80°C graphisch dargestellt. Aus den Diagrammen ist zu entnehmen, dass die Oxidation des Eisens mit steigender Temperatur zunimmt und dass sich abhängig von der zugesetzten Eisenmenge unterschiedliche Kurvenverläufe ergeben. Während die Proben mit 0,2 g Eisenzugabe bei 50°C und 80°C nach einem Jahr Versuchsdauer ein Maximum der Fe-Konzentrationen erreichen und danach die Konzentrationen wieder absinken (siehe Abb. 4.43), weisen die Proben mit 1,0 g Eisenzugabe (nach anfänglichem Anstieg) über den gesamten Versuchszeitraum relativ konstante Eisen-Konzentrationen auf (Abb. 4.44). Bei Zugabe von Stahlplättchen zeigen die Proben nur bei 80°C eine starke Fe-Freisetzung in Lösung (Abb. 4.45), während bei den niedrigeren Temperaturen die Eisenkonzentrationen um einen Faktor  $\geq 10$  geringere Werte aufweisen (nach 720 Tagen Korrosionszeit).



**Abb. 4.43:** Eisenkonzentrationen in Salzlösung II mit 0,2 g Fe-Zugabe in Abhängigkeit von der Korrosionsdauer und der Temperatur



**Abb. 4.44:** Eisenkonzentrationen in Salzlösung II mit 1,0 g Fe-Zugabe in Abhängigkeit von der Korrosionsdauer und der Temperatur



**Abb. 4.45:** Eisenkonzentrationen in Salzlösung II mit Stahl-Zugabe in Abhängigkeit von der Korrosionsdauer und der Temperatur

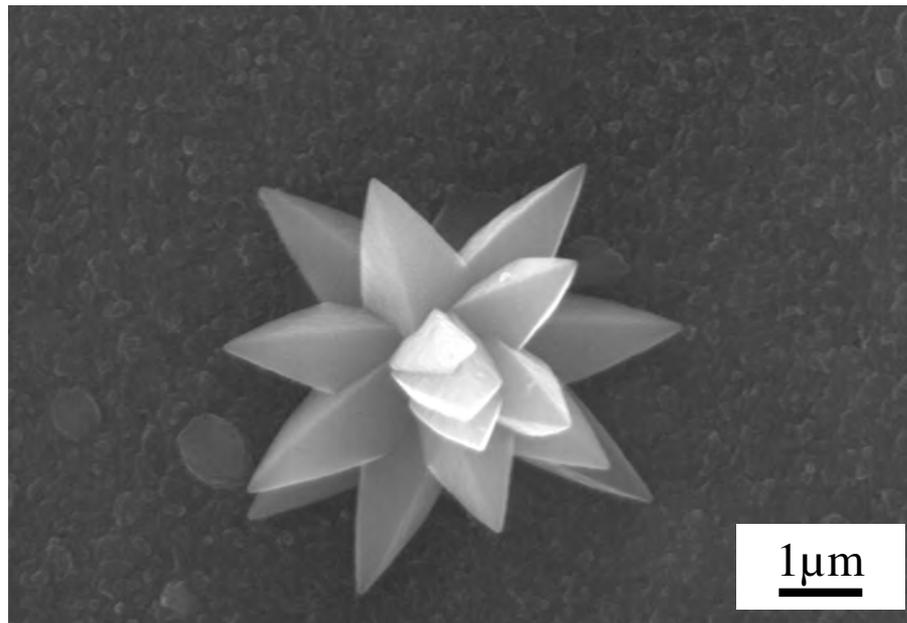
***Sekundärphasenbildung auf den Glasoberflächen bei Reaktion mit Salzlösung II***

Auf den in Salzlösung II korrodierten Proben wurden neben Ca-Mg-Silikaten, die in ihrer Zusammensetzung und Morphologie den in Abb. 4.29 und Abb. 4.30 dargestellten Si-Ausscheidungen bei Reaktion mit MQ-Wasser entsprechen, auch SE-haltige Molybdate als Sekundärphasen auf den Glasoberflächen identifiziert. Morphologie und Anzahl der beobachteten SE-Molybdate in reiner Salzlösung II und bei Anwesenheit von Eisen sind sehr unterschiedlich. In reiner Salzlösung wurden nur vereinzelt, seerosenförmige, max. 10 µm große Ansammlungen einzelner Kristalle mit Powellit-Struktur beobachtet (siehe Abb. 4.46), während auf den Glasoberflächen der Proben mit Eisenzugabe (unabhängig ob Pulver oder Stahlplättchen) häufig auftretende, blättchenförmig ausgeschiedene, bis zu 100 µm große Molybdate zu erkennen waren (siehe Abb. 4.48 und Abb. 4.49).

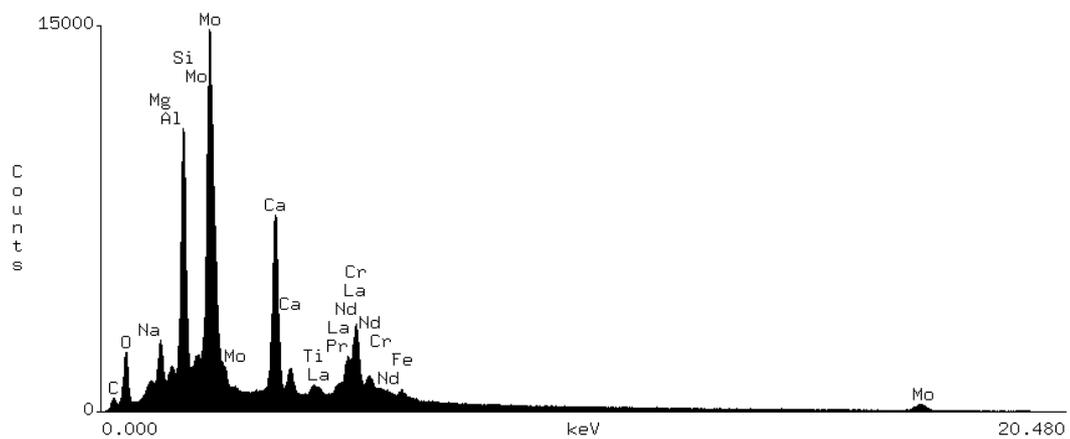
Die Bildung von SE-Molybdaten bei den Versuchen mit Zugabe von Eisenpulver bzw. Stahlplättchen (bei 50 °C und 80 °C) wurde bereits nach 90 Tagen beobachtet, während auf den Gläsern, die in purer Salzlösung II korrodierten, erst nach zwei Jahren und nur bei 80 °C erste Molybdat-Kristalle identifiziert werden konnten (vgl. Abb. 4.46 und Abb. 4.47). Bei RT wurden während der gesamten Versuchsdauer, unabhängig von Anwesenheit bzw. Abwesenheit von Eisen bzw. Stahl, keine Molybdat-Bildungen auf den Glasoberflächen festgestellt.

Diese Ergebnisse zeigen deutlich eine katalytische Wirkung des Eisens auf die Bildung von SE-Molybdaten. Dies würde – auf ein Endlager für radioaktive Abfälle projiziert – bedeuten, dass bei Anwesenheit von Eisen der Einbau und damit die Immobilisierung von dreiwertigen Actiniden durch Einbau in sekundäre Molybdate verstärkt stattfinden und demzufolge eine mögliche Freisetzung von Schadstoffen in die Umwelt vermindert würde.

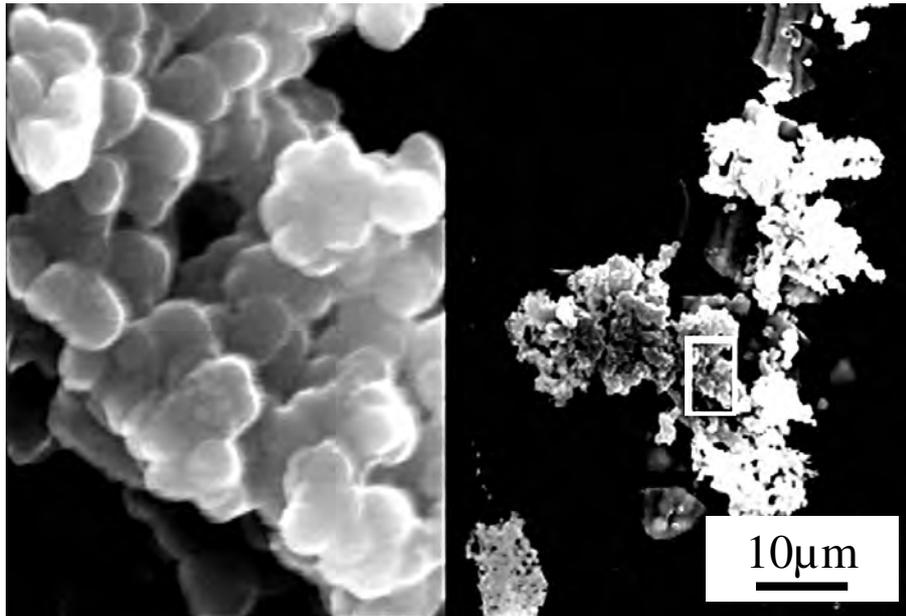
Da Salzlösung II wenig  $\text{SO}_4^{2-}$  enthält (vgl. Kap. 2.1, Tab. 2.1), wurde die Bildung von Sulfaten (Baryt) auf den Glasoberflächen nicht beobachtet, „Quench-Phasen“ wie Halit oder Calcit (vgl. Kap. 2.3, Tab. 2.4) wurden ebenfalls nicht identifiziert.



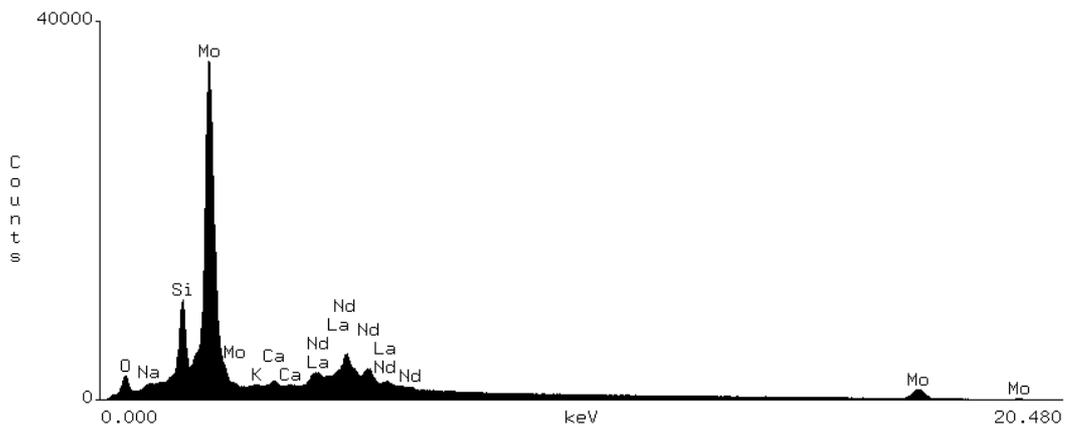
**Abb. 4.46:** SE-Molybdat auf einer bei 80°C korrodierten Glasoberfläche nach zwei Jahren Korrosionszeit (ohne Eisenzugabe)



**Abb. 4.47:** EDX-Spektrum der gut kristallisierten SE-Molybdate aus Abb. 4.46



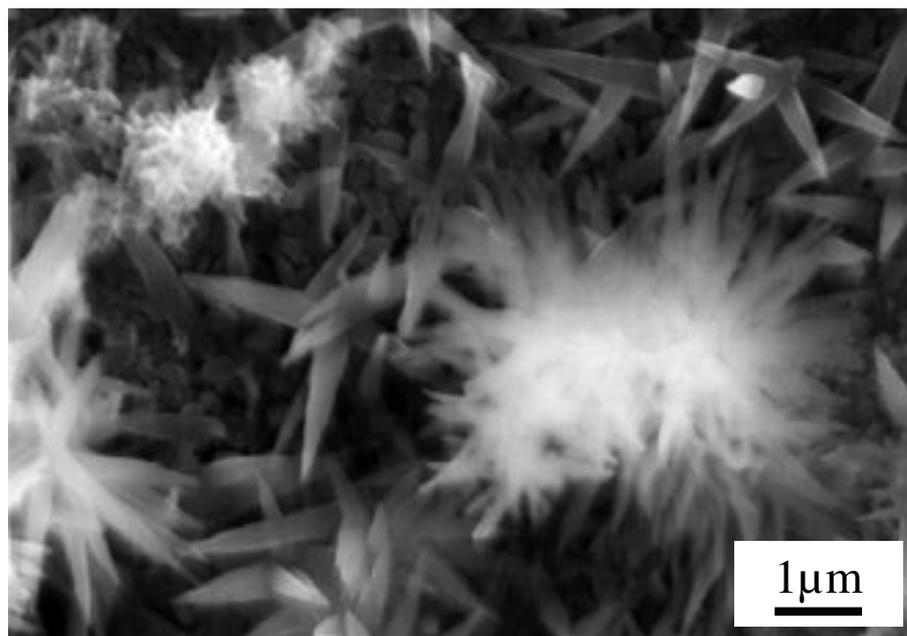
**Abb. 4.48:** REM-Aufnahme von SE-Molybdaten nach einem Jahr Korrosion in Salzlösung II bei Anwesenheit eines Stahlchips. Der in der rechten Bildhälfte markierte Ausschnitt ist in der linken Bildhälfte 10-fach vergrößert dargestellt.



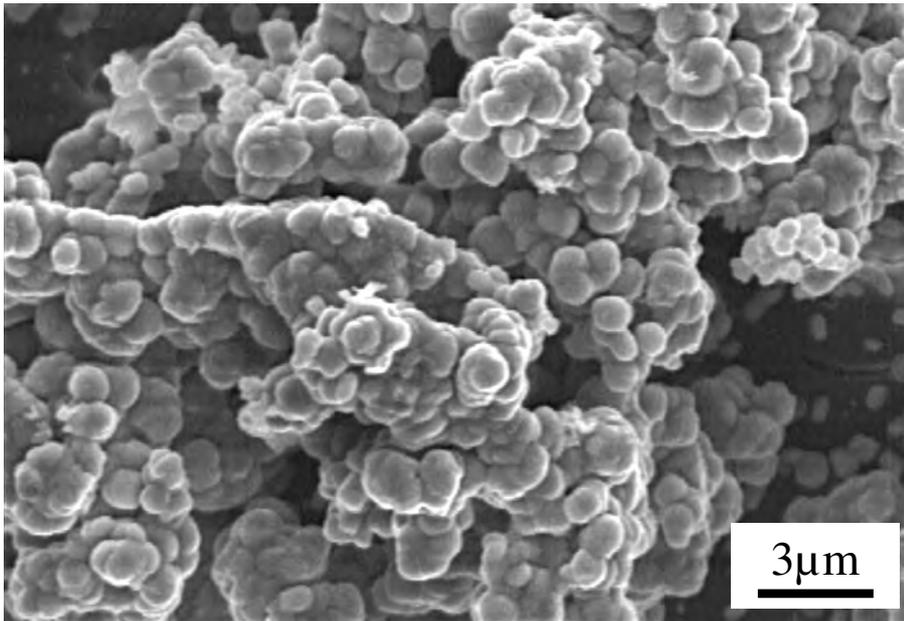
**Abb. 4.49:** EDX-Spektrum der blättchenförmigen SE-Molybdate aus Abb. 4.48

***Eisenhaltige Sekundärphasen auf den Glasoberflächen***

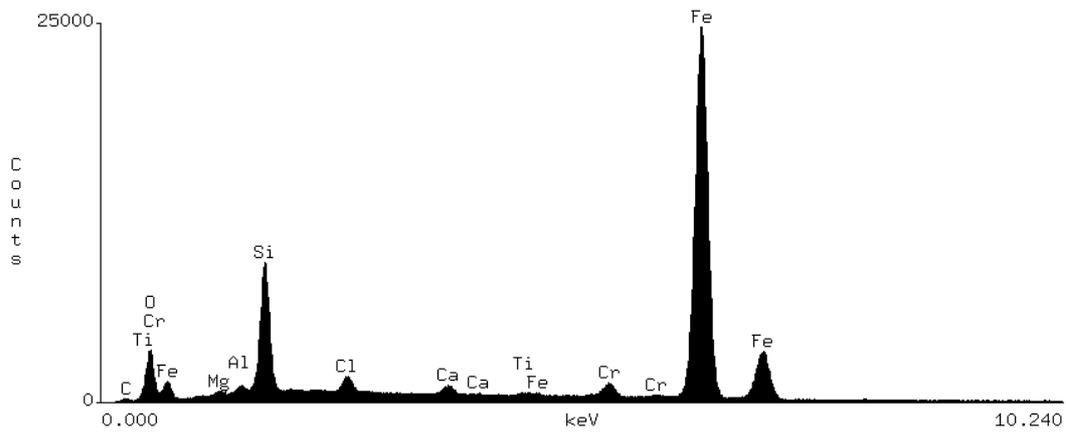
Neben Silikaten und Molybdaten wurde auf allen mit Eisen bzw. Stahl korrodierten Glasoberflächen eine Vielzahl von Fe-Silikaten unterschiedlichster Morphologie beobachtet. Bereits nach 90 Tagen Versuchsdauer hatten sich auf den Gläsern aller drei Temperaturen zu Büscheln verwachsene, stängelige Fe-Silikate (Abb. 4.50) und kugelförmige Abscheidungen (Abb. 4.51 und Abb. 4.52) gebildet. Das Fe:Si-Verhältnis in diesen Fe-Silikaten variiert sehr stark. So wurden mit der EDX Fe:Si-Verhältnisse zwischen 0,2 und 0,8 gemessen. Die Anzahl bzw. die Flächenabdeckung dieser Abscheidungen nahm mit der Versuchzeit und mit steigender Temperatur stetig zu. Eine Anreicherung von Lanthaniden oder anderen relevanten Elementen wie Cs oder Sr konnte mittels der EDX nicht nachgewiesen werden. Nach zwei Jahren Korrosion bei 80 °C wurden zusätzlich eiförmige Fe-Si-Aggregate beobachtet (Abb. 4.53).



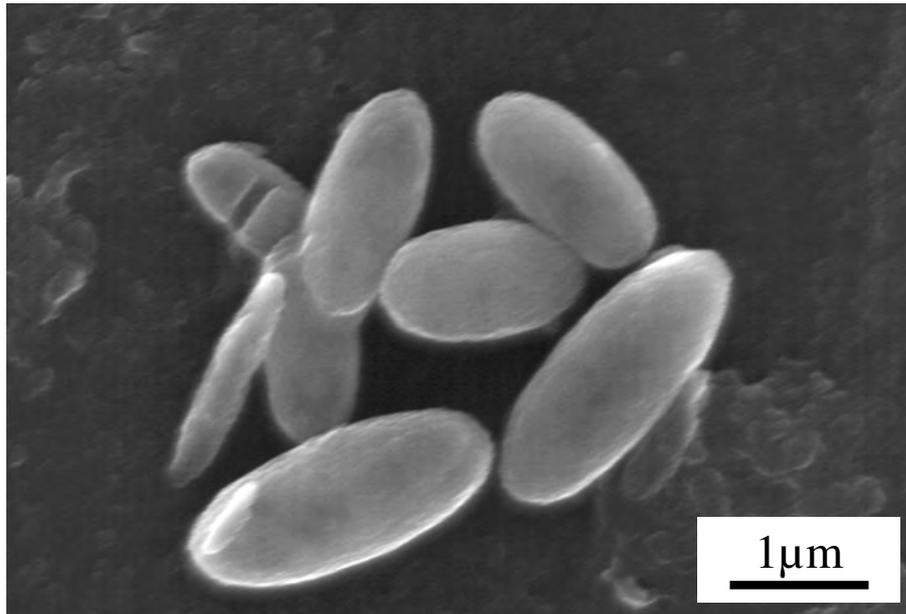
**Abb. 4.50:** Zu Büscheln verwachsene Fe-Si-Aggregate. Diese Mineralneubildungen wurden ab einer Versuchsdauer von 90 Tagen auf allen Glasoberflächen der Proben beobachtet, die in Salzlösung II mit Eisenpulver bzw. Stahl korrodiert wurden



**Abb. 4.51:** Kugelförmige Fe-Silikatphasen auf den in Salzlösung II korrodierten Glasoberflächen nach 90 Tagen Korrosion bei Zugabe von 1,0 g Fe bei 80 °C



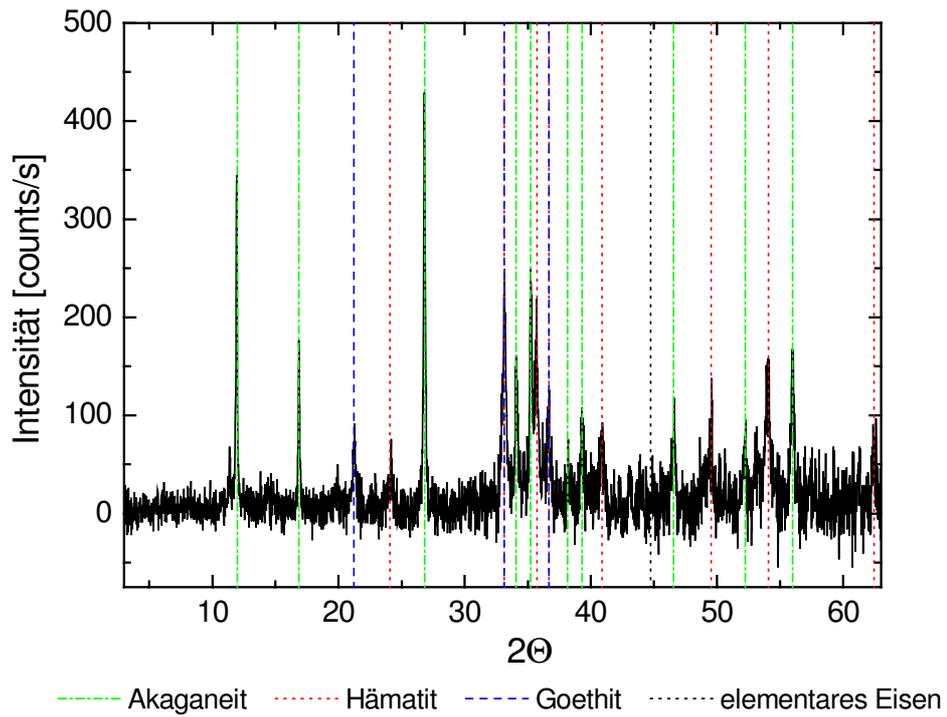
**Abb. 4.52:** EDX-Spektrum der in Abb. 4.51 dargestellten Fe-Silikate



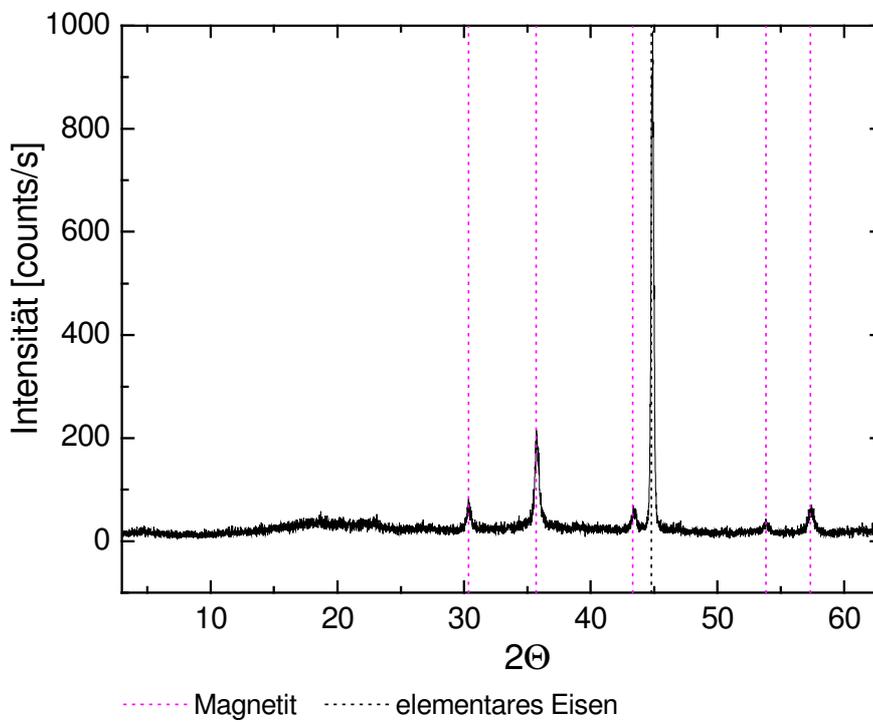
**Abb. 4.53:** Eiförmige Fe-Si-Silikate nach 720 Tagen Korrosion bei 80 °C (Salzlösung II, 0,2 g Fe)

#### ***Korrosionsprodukte des Eisens***

Im Gegensatz zu den mit MQ-Wasser korrodierten Proben, die keine Veränderungen des eingesetzten Eisens aufwiesen, wurde in Salzlösung II anhand der aufgenommenen Röntgendiffraktogramme bereits nach 10 (50 °C und 80 °C) bzw. 30 Tagen (RT) Versuchsdauer die Umsetzung des elementaren Eisenpulvers in verschiedene eisenhaltige Hydroxide und Oxide wie Goethit ( $\alpha$ -FeOOH), Akaganeit ( $\beta$ -FeOOH), Lepidokrokit ( $\gamma$ -FeOOH), Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und Hämatit ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sowie  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 0,25 \text{FeOOH}$  beobachtet. Als Beispiele sind in Abb. 4.54 und Abb. 4.55 die Röntgendiffraktogramme der Eisenpulver nach zwei Jahren Korrosion bei 50 °C und nach 30 Tagen Versuchsdauer bei Raumtemperatur dargestellt (jeweils 0,2 g Eisenpulver auf 50 ml Lösung). Auch die Stahlplättchen setzten sich im Laufe der Zeit in verschiedene Hydroxide und Oxide um, jedoch – im Gegensatz zu den Eisenpulvern – nur teilweise. Bei Raumtemperatur wurde in den Gemischen der Korrosionsprodukte des Eisens nach 180 bzw. 360 Tagen Reaktionszeit (bei 0,2 g bzw. 1,0 g Eisenzugabe im Experiment) kein elementares Eisen mehr nachgewiesen. Bei 50 °C wurde bereits nach 90 bzw. 180 Tagen und bei 80 °C nach 60 bzw. 90 Tagen kein elementares Eisen mehr detektiert.



**Abb. 4.54:** Korrosionsprodukte des Eisens nach zwei Jahren in Salzlösung II bei 50°C



**Abb. 4.55:** Magnetit-Bildung nach 30 Tagen in Salzlösung II bei Raumtemperatur

***Mechanismus der erhöhten Elementfreisetzung in Salzlösung II bei Anwesenheit von Eisen***

Bei den Korrosionsversuchen in Salzlösung II zeigten die zugesetzten Eisenpulver und Stahlplättchen eine ausgeprägte Sekundärphasenbildung (Hydroxide, Oxide, Silikate). Die wichtigste Beobachtung in Bezug auf die erhöhte Elementfreisetzung aus dem Glas ist die Bildung von sekundären Fe-Silikaten. Durch sie kann eindeutig bewiesen werden, dass aus dem Glas freigesetzte Kieselsäure entweder direkt mit in Lösung vorliegenden Fe-Ionen reagiert oder aber an Fe-Hydroxide bzw. Oxide adsorbiert wird. Dadurch wird der Lösung Kieselsäure entzogen, und ein höherer Glasumsatz wird erforderlich, um die Kieselsäure-Sättigungskonzentration zu erreichen.

Bei den Korrosionsversuchen in MQ-Wasser stand der Kieselsäure aufgrund der Eisen-Passivierung vergleichsweise wenig reaktive Oberfläche für eine Adsorption zur Verfügung. Daher wurde bei diesen Versuchen auch ein relativ geringer Effekt des Eisens beobachtet. In Salzlösung II dagegen wurde das elementare Eisen oxidiert und in verschiedene Hydroxide und Oxide umgesetzt. Hiermit ist eine Vergrößerung der reaktiven Oberfläche verbunden, womit der Kieselsäure weitaus mehr Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen. Die beobachtete Erhöhung der Elementfreisetzung aus dem Glas bei Steigerung der zugesetzten Eisenmenge lässt sich durch den mengenmäßig höheren Eisenumsatz und die damit verbundene weitere Vergrößerung der Oberfläche erklären.

## 4.2.2 Dynamische Versuchsreihen

### 4.2.2.1 Zeitliche Entwicklung der Durchflusseexperimente

Aus den mit der ICP-AES bzw. ICP-MS gemessenen Konzentrationen an Na, Mg und Ca sowie aus den photometrisch bestimmten Si-Konzentrationen wurden die – auf den Gewichtsanteil des jeweiligen Elements im Glas normierten – Freisetzungsraten [mol/(m<sup>2</sup>·s)] der einzelnen Elemente nach unten stehender Gleichung (Gl. 4.2) berechnet (vgl. Tab. A.33 und Tab. A.34 im Anhang).

$$r = - \frac{(C_{\text{in}} - C_{\text{out}}) \cdot r_{\text{pump}}}{S_0 \cdot G \cdot f_i} \quad [\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})] \quad (\text{Gl. 4.2})$$

mit:

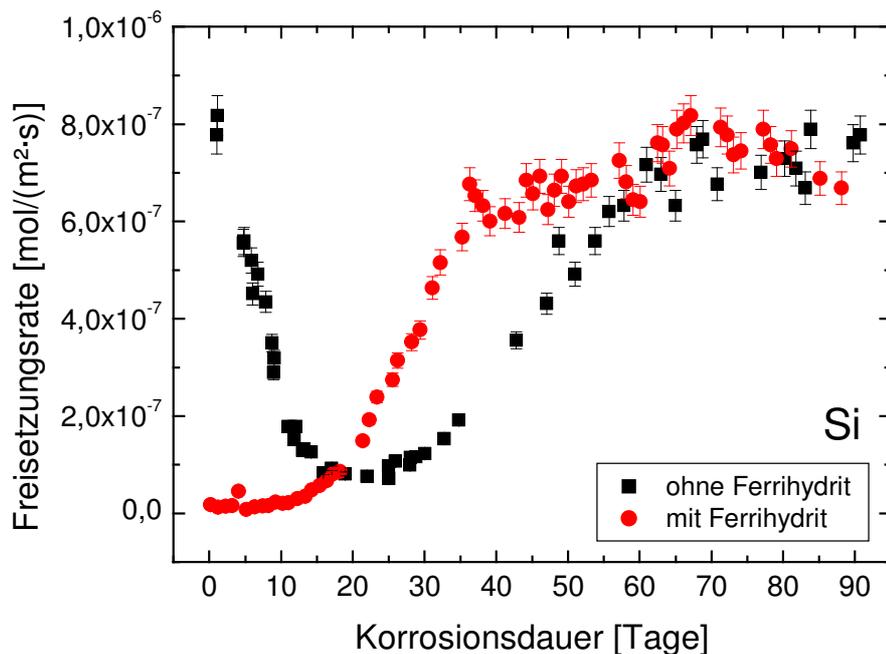
- $r$  = Elementfreisetzungsrates [mol/(m<sup>2</sup> · s)]
- $C_{\text{in}}$  = Konzentration des Elementes in der Stammlösung [mol/l]
- $C_{\text{out}}$  = Konzentration des Elements in der Probenlösung [mol/l]
- $r_{\text{pump}}$  = Pumprate der Stammlösung [l/s]
- $S_0$  = spezifische Oberfläche des Probenmaterials [m<sup>2</sup>/g]
- $G$  = Einwaage der Probe [g]
- $f_i$  = Gewichtsanteil des Elements im Glas [g/g]

In den Abbildungen 4.56 - 4.59 sind die Kurvenverläufe der errechneten Freisetzungsraten dargestellt. Aus den Abbildungen ist zu entnehmen, dass sich das Freisetzungsverhalten der einzelnen Elemente in den beiden Experimenten unterscheidet.

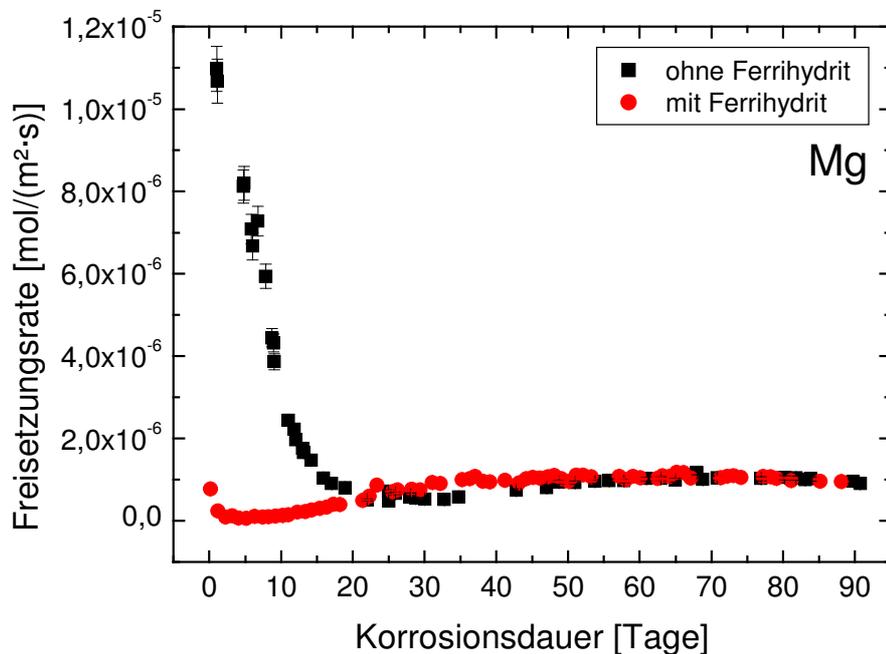
Der Versuch ohne Ferrihydrit lieferte für Si den in Abb. 4.56 dargestellten U-förmigen Verlauf der Freisetzungsraten. In den ersten 21 Tagen Reaktionszeit sanken die Freisetzungsraten für Si stetig ab und näherten sich einem Minimum bei  $8 \cdot 10^{-8}$  mol/(m<sup>2</sup>·s). Parallel hierzu verringerten sich auch die Freisetzungsraten für Mg und Ca; Na zeigte dagegen stark schwankende Freisetzungsraten in diesem Zeitintervall. Es wird angenommen, dass es in den ersten 20 Tagen Versuchsdauer als Folge ablaufender Ionenaustauschprozesse (vgl. Kap. 2.2.3) zur Ausbildung einer an Alkalien und Erdalkalien verarmten Alterationsschicht kam.

Im weiteren Verlauf des Experiments stiegen die Raten der Si-Freisetzung kontinuierlich an, und nahezu gleichzeitig wurde auch für die Elemente Na, Ca und Mg ein stetiger Anstieg der Freisetzungsraten beobachtet (vgl. Abb. 4.57 - Abb. 4.59). Die Freisetzungsraten der einzelnen Elemente lagen hierbei alle im Bereich zwischen  $10^{-7}$  und  $10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup>·s), also in der gleichen Größenordnung. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass nach etwa 21 Tagen die Auflösung der entalkalisierten Alterationsschicht einsetzte (vgl. Kap. 2.2.3) und dadurch die Elemente stöchiometrisch (nahezu kongruent) in die Lösung freigesetzt wurden. Nach 61 Tagen bis zum Ende des Experiments wurden für die Si-Freisetzung gleichbleibende Raten von  $7,22 \cdot 10^{-7} \pm 4,73 \cdot 10^{-8}$  mol/(m<sup>2</sup>·s) (=  $3,6 \cdot 10^{-5}$  mol/l Si in den Probenlösungen) ermittelt, d.h. es wurde ein stationärer Zustand bezüglich der Si-Freisetzung erreicht. Die Elemente Na, Ca und Mg hingegen durchliefen im Zeitraum zwischen 60 und 70 Tagen lediglich ein Maximum und wiesen danach wieder leicht absinkende Raten auf.

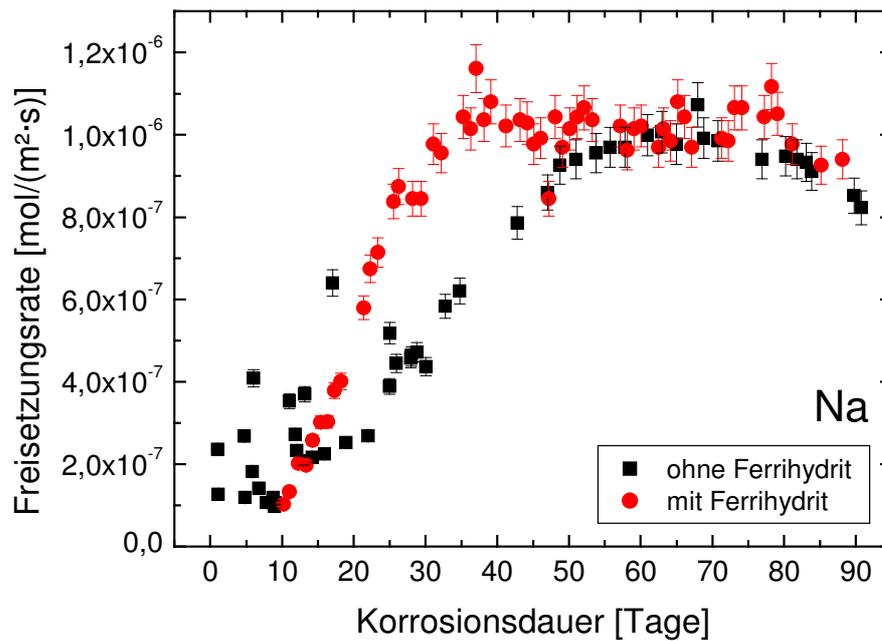
Eine Möglichkeit diesen Sachverhalt zu interpretieren ist, dass während der Auflösung der primär ausgebildeten Gelschicht tieferliegendes „quasi-intaktes“ Glas bereits weiteren Ionenaustauschprozessen zugänglich ist. Die ab 61 Tagen konstant bleibenden Si-Freisetzungsraten deuten darauf hin, dass die Reaktionsfront der Alterationsschicht-Auflösung in einem stationären Zustand mit der Neubildung tiefer liegender entalkalisierter Schichten steht. Es wird daher angenommen, dass die Freisetzungsraten der Alkali- und Erdalkalimetalle zusätzlich zur Glasmatrixauflösung einen Beitrag des diffusionskontrollierten Kationenaustausches zeigen, der in der direkt unterhalb der Gelschicht angrenzenden Reaktionsschicht des Glases stattfindet. Je nach der momentanen Dicke der Alterationsschicht ist dieser Beitrag mehr oder weniger stark ausgeprägt. Dies zeigt sich in der Abnahme der Freisetzungsraten von Na, Mg und Ca nach ca. 65 - 70 Tagen, die andeutet, dass die Reaktionsschicht bereits stark an Alkali- bzw. Erdalkalielelementen abgereichert ist. Es wird vermutet, dass bei weiterem Fortschritt der Alterationsschicht-Auflösung (Verminderung der Dicke) die Freisetzungsraten der Alkali- bzw. Erdalkalitionen erneut leicht ansteigen werden, da dann die Ionenaustauschprozesse wieder vermehrt stattfinden.



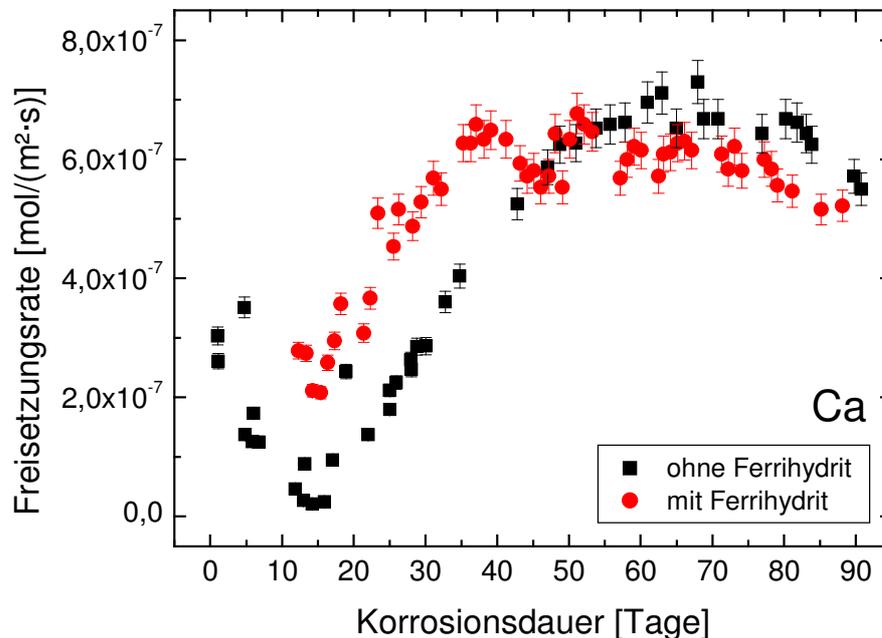
**Abb. 4.56:** Zeitlicher Verlauf der Si-Freisetzung während der Korrosion der Glasfritte VG 98/12.2 (pH = 4, 80°C) mit (rote Punkte) und ohne (schwarze Quadrate) Ferrihydrit.



**Abb. 4.57:** Zeitlicher Verlauf der Mg-Freisetzung während der Korrosion der Glasfritte VG 98/12.2 (pH = 4, 80°C) mit (rote Punkte) und ohne (schwarze Quadrate) Ferrihydrit.

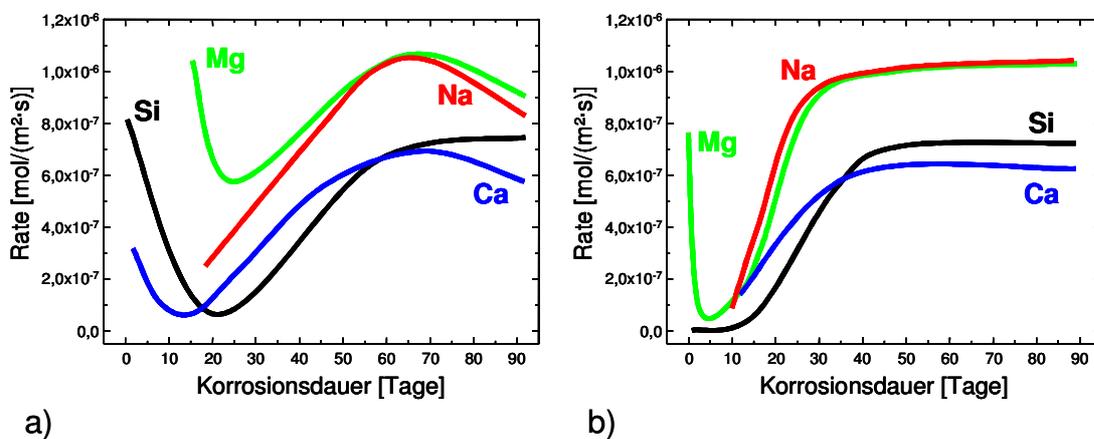


**Abb. 4.58:** Zeitlicher Verlauf der Na-Freisetzung während der Korrosion der Glasfritte VG 98/12.2 (pH = 4, 80°C) mit (rote Punkte) und ohne (schwarze Quadrate) Ferrihydrit. Die Proben mit Ferrihydrit und einer Korrosionsdauer < 10 Tage wiesen Na-Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze (10 µg/l, ICP-AES) auf



**Abb. 4.59:** Zeitlicher Verlauf der Ca-Freisetzung während der Korrosion der Glasfritte VG 98/12.2 (pH = 4, 80°C) mit (rote Punkte) und ohne (schwarze Quadrate) Ferrihydrit. Die Proben mit Ferrihydrit und einer Korrosionsdauer < 12 Tage wiesen Ca-Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze (0,1 µg/l, ICP-MS) auf

Im Gegensatz zum Versuch in MQ-Wasser zeigen die Freisetzungsraten der Elemente Si und Mg im Experiment mit Ferrihydrit-Kolloiden bereits nach 10 Tagen die Hydrolyse des Glasnetzwerkes an. Für Na lagen die Elementkonzentrationen bis zu 10 Tage lang unterhalb der Nachweisgrenze von 10 µg/l (ICP-AES), für Ca wurden in den ersten 12 Tagen Konzentrationen < 0,1 µg/l (ICP-MS) ermittelt. Zwischen dem 30. und dem 36. Tag wurden nach kontinuierlichem Anstieg für alle vier Elemente stationäre Zustände erreicht, während der restlichen Versuchsdauer wurden außerhalb des Rahmens der Messwertschwankungen keine signifikanten Veränderungen der Freisetzungsraten mehr festgestellt.



**Abb. 4.60:** Schematische Gegenüberstellung der Freisetzungsraten von Si, Na, Ca und Mg aus der Glasfritte VG 98/12.2 in Durchflussexperimenten ( $\text{pH} = 4$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$ ) in Abwesenheit (a) bzw. Anwesenheit (b) von Ferrihydrit-Kolloiden im Korrosionsmedium MQ-Wasser

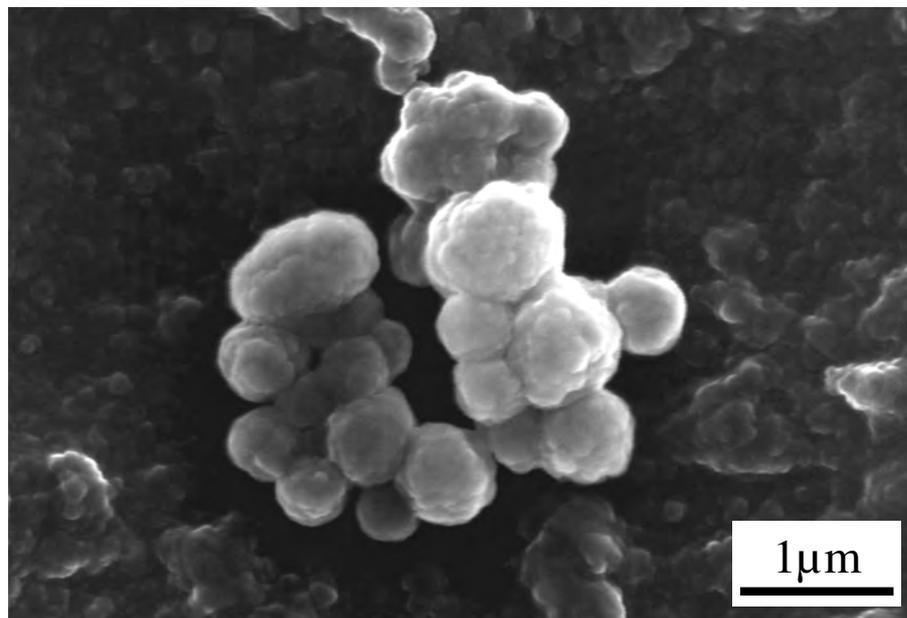
In Abb. 4.60 sind schematisch die Verläufe der Auflösungsraten von Si, Na, Ca und Mg des Experimentes ohne Ferrihydrit denen mit den Fe-Kolloiden gegenübergestellt. Aufgrund der besseren Übersichtlichkeit wurde in Abb. 4.60a auf die Darstellung der schwankenden Werte des Na zu Beginn des Versuches verzichtet.

Aus den Graphiken ist deutlich zu erkennen, dass die Langzeitraten ab ca. 60 Tagen für beide Systeme nahezu identisch sind, wenn das leichte Absinken der Raten ohne Ferrihydrit (siehe Abb. 4.60a) vernachlässigt wird. Weiterhin ist offensichtlich, dass im

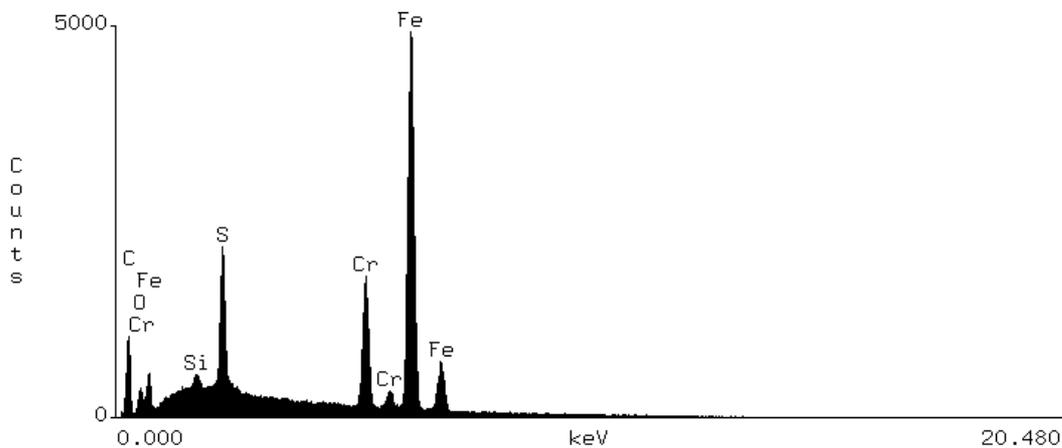
System mit Ferrihydrit nur ein sehr eingeschränkter Ionenaustausch stattfindet. Statt dessen wird hier eine sofortige Auflösung der Glasmatrix ohne vorherige Ausbildung einer Alterationsschicht (Gelschicht) beobachtet.

Auf den korrodierten Glasoberflächen beider Versuche wurden mittels REM keine Sekundärphasen sondern lediglich Korrosionsgruben identifiziert.

Es wird davon ausgegangen, dass während der Glasauflösung an die zugesetzten Ferrihydrit-Kolloide eine Sorption der freigesetzten Kieselsäure stattfindet. Um diese Annahme zu bestätigen, wurden ausgesuchte Proben ultrafiltriert (Porenweite ca. 1,5 nm) und die Filter anschließend rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Abb. 4.61 zeigt eine REM-Aufnahme der Ferrihydrit-Kolloide, die aus einer Probenlösung (20 Tage) abgetrennt wurden. Das EDX-Spektrum (siehe Abb. 4.62) dieser Agglomerate zeigt eine deutliche Anreicherung an Silizium.



**Abb. 4.61:** Agglomerat von Ferrihydrit-Kolloiden nach Ultrafiltration (1 kD, Porenweite ca. 1,5 nm) einer Probenlösung nach 50 Tagen Korrosionsdauer



**Abb. 4.62:** EDX-Spektrum der in Abb. 4.61 dargestellten Ferrihydrat-Kolloide. Im Spektrum ist deutlich eine Sorption von Si an den Ferrihydrat-Kolloiden erkennbar. Der Schwefelpeak stammt vom verwendeten Filtermaterial (Polysulfonsäure)

Durch diese Sorption wird die Ausbildung einer Alterationsschicht auf den Glasoberflächen unterdrückt, sodass es – verglichen mit dem Versuch ohne Ferrihydrat – zunächst zu einer beschleunigten Glasauflösung kommt (Pumpeffekt). Die „Langzeit“-Korrosionsraten sind in beiden Versuchen vergleichbar, da sich in beiden Fällen keine Sättigungsgleichgewichte ausbilden konnten ( $\Delta G \ll 0$ ). Die im stationären Zustand gemessenen Si-Konzentrationen liegen bei  $3,6 \cdot 10^{-5}$  mol/l Si und sind damit um einen Faktor von etwa 50 geringer als die Kieselsäure-Sättigungskonzentration, die bei der Auflösung von amorphem  $\text{SiO}_2$  ( $1,8 \cdot 10^{-3}$  mol/l bei  $25^\circ\text{C}$ ) von LINDSAY (1979) angegeben wurde (vgl. Kap. 2, Abb. 2.7). Somit ist die Glaskorrosion in diesen Versuchen nur von der Kinetik der Auflösungsprozesse des Glases bestimmt. Anders als in den zuvor beschriebenen statischen Korrosionsexperimenten scheinen die Fe-Kolloide lediglich auf die Bildung der Alterationsschicht einzuwirken. Um das Prozessverständnis über den Einfluss von Ferrihydrat-Kolloiden auf den Glasauflösungsprozess zu vertiefen, sollten weiterführende Experimente näher am Gleichgewicht ( $\Delta G = 0$ ) durchgeführt werden.

### ***4.2.3 Identifizierung der Sekundärphasen des Asse-Versuchs und Vergleich mit den Laborexperimenten***

Wie in Kap. 3.3.3 beschrieben, lagerten im Rahmen des TSS-Versuchs im Forschungsbergwerk Asse Glasproben (mit und ohne Stahlfolie (X18Cr8Ni-Stahl)) für 10,2 Jahre in kompaktiertem Salzgrus mit geringer Restfeuchte (0,1%).

Das Wirtsgestein im Bergwerk Asse besitzt in 800 m Teufe eine Temperatur von ca. 36°C. Fünf Monate nach Beginn der Heizphase des TSS-Versuchs wurde an den Oberflächen der eingelagerten Pollux-Behälter eine maximale Temperatur von 210°C erreicht, die im weiteren Verlauf aufgrund der mit der Temperatur zunehmenden thermischen Leitfähigkeit des kompaktierten Salzgruses langsam auf 159°C - 169°C abfiel (gesamte Heizphase = 8,2 Jahre). Im Salzgrus neben den Schachtwänden wurden erst nach ca. drei Jahren Heizdauer Temperaturen von 93°C - 102°C erreicht (DROSTE et al., 2001).

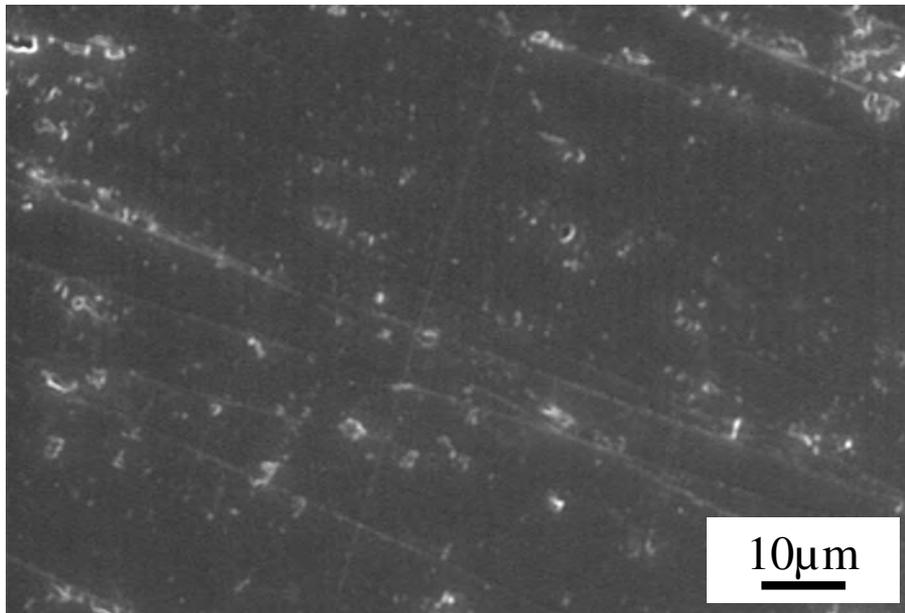
Der TSS-Versuch diente, neben der Verifizierung der bestehenden Rechenmodelle zur thermischen Entwicklung eines Endlagers, primär der Untersuchung des Kompaktierungs- und Verschleißungsverhaltens des als geotechnische Barriere eingesetzten Salzgruses bei maximaler Auslegungstemperatur (200°C) eines Endlagers in Salzformationen. Daher wurde eine schnelle Aufheizung der Pollux-Behälter und des umliegenden Materials angestrebt.

Je nach Endlagerkonzept und der Dauer der Zwischenlagerung des nuklearen Abfalls werden, basierend auf Modellrechnungen (z.B. KIENZLER & LOIDA, 2001; PUDEWILLS, 2001), die Maximaltemperaturen in einem realen Endlager aber erst nach mehreren Dekaden (30 - 50 Jahren) erreicht. Deshalb kann der beim TSS-Versuch entstandene Temperaturverlauf und die damit verbundene Fluidmigration nicht direkt auf ein reales Endlager übertragen werden. Bei den miteingelagerten Glasproben stand somit auch nicht die Abschätzung ihrer Langzeitstabilität unter „realen Endlagerbedingungen“ im Vordergrund, sondern es sollte der Eiseneinfluss auf die Sekundärphasenbildung in-situ in einem „trockenen“, simulierten Endlager untersucht werden. Die Einlagerungs-

temperaturen von ca. 200°C bzw. ca. 90°C für die Glasproben ergaben sich hierbei aus der Versuchsanordnung des TSS-Versuchs.

Die REM/EDX-Analysen der Glasproben die ohne Stahlfolie eingelagert waren, zeigten für beide Temperaturen keine Anzeichen von Sekundärphasenbildung (vgl. Abb. 4.63). Es wurden lediglich Reste des kompaktierten Salzes (NaCl) auf den Glasoberflächen nachgewiesen (helle Stellen in Abb. 4.63).

Auf den Gläsern, die in Kontakt mit der Stahlfolie (X18Cr8Ni-Stahl) lagerten, wurden dagegen verschiedene Mineralneubildungen festgestellt. Unabhängig von der Temperatur bildeten sich auf den Glasoberflächen ausgedehnte Felder von blättrigen Fe-Ni-Cr-Chloriden aus (Abb. 4.64 und Abb. 4.65). Weiterhin wurden auf den Proben, die bei 200°C lagerten, Ca-Mg-Silikate (Abb. 4.66 und Abb. 4.67) und Ca-Ba-Molybdate (Abb. 4.68 und Abb. 4.69) identifiziert. Dies bedeutet, dass bei den mit Stahlfolie deponierten Proben bei 200°C eine vergleichsweise höhere Elementfreisetzung aus dem Glas stattgefunden haben muss als bei denen, die einer Temperatur von ca. 90°C ausgesetzt waren.



**Abb. 4.63:** Glasoberfläche nach 10,2 Jahren Lagerung in kompaktiertem Salz bei 190 - 200°C. Es wurden keine Sekundärphasen nachgewiesen. Die im Bild hell erscheinenden Punkte sind Reste des Salzgruses (NaCl).

Nach der von JENKS (1979) formulierten Anpassung ist die Migrationsgeschwindigkeit von Flüssigkeitseinschlüssen in Salz eine Funktion der Temperatur und direkt proportional dem Temperaturgradienten:

$$V_L = G \cdot 10^{(0,00656T - 0,6036)} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

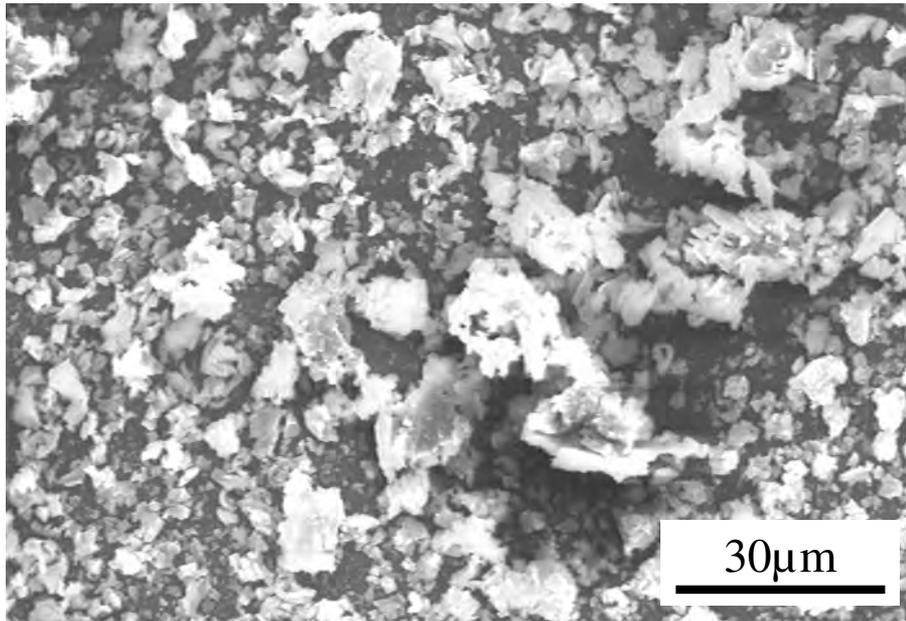
mit:  $V_L$  = Migrationsgeschwindigkeit [cm/a]

$G$  = Temperaturgradient [ $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ ]

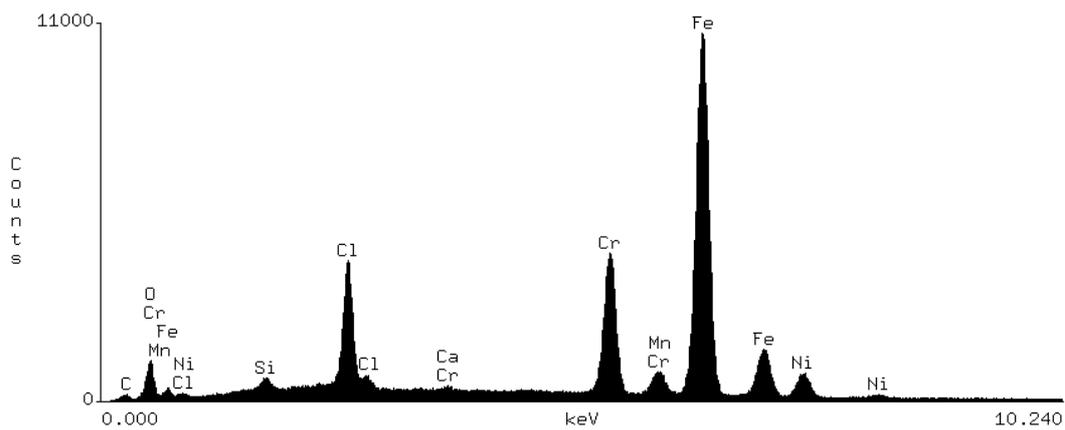
$T$  = Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]

Mit Hilfe dieser Anpassung können Abschätzungen über die Migrationsgeschwindigkeit von Fluideinschlüssen in ein mit wärmeproduzierendem, nuklearen Abfall gefülltes Bohrloch getroffen werden. Bei einem angenommenen Temperaturgradienten von  $1^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  ergibt sich nach Gl. 4.3 für eine Temperatur von  $200^{\circ}\text{C}$  eine Migrationsgeschwindigkeit von  $5,11 \text{ cm/a}$ , für  $90^{\circ}\text{C}$  beläuft sie sich auf  $0,97 \text{ cm/a}$ . Dies bedeutet, dass bei einer höheren Temperatur mehr Lösung pro Zeiteinheit aus dem umliegenden Salzgrus in Richtung Wärmequelle wandert. Daraus kann geschlossen werden, dass bei den Proben, die direkt am Pollux-Behälter lagerten, zumindest während der Aufheizphase mehr Lösungsvolumen für eine Elementfreisetzung zur Verfügung stand und somit auf den Glasoberflächen vermehrt Sekundärphasen gebildet wurden. Nach Beendigung des TSS-Versuchs wurde im „ausgeheizten“ Salzgrus eine Restfeuchte von  $0,0003 - 0,0004 \%$  festgestellt (SMAILOS, 2002), wodurch sich eine signifikante Dehydratation des Versatzmaterials und eine Laugenmigration im Testfeld während der Heizphase bestätigt.

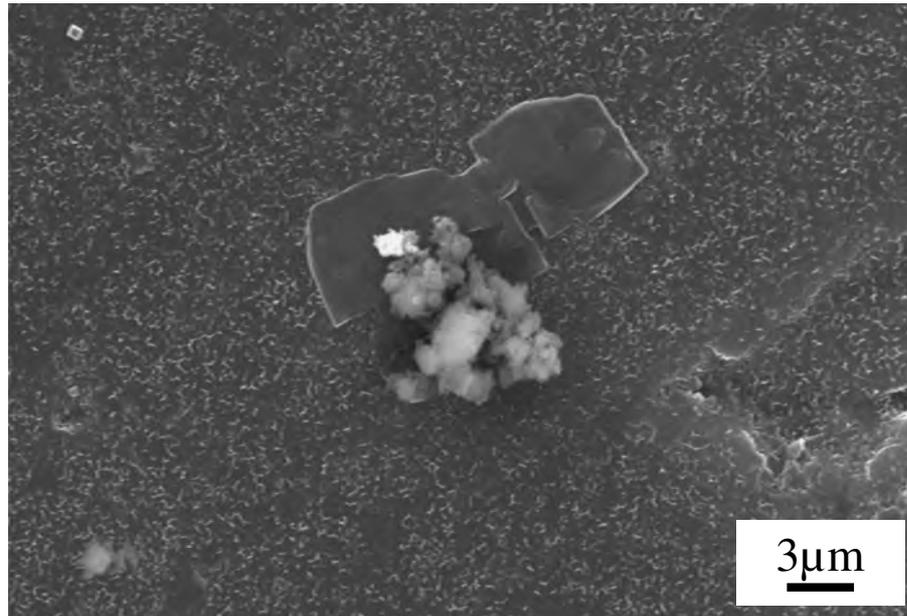
Die erhöhte Sekundärphasenbildung auf den untersuchten Glasoberflächen, die mit Stahlfolie lagerten, bestätigt den in den statischen Laborexperimenten beobachteten erhöhten Glasumsatz bei Anwesenheit von eisenhaltigen Phasen und gibt einen weiteren Hinweis auf die katalytische Wirkung von Eisen bezüglich der Bildung von sekundären Molybdaten (vgl. Kap. 4.2.1.2).



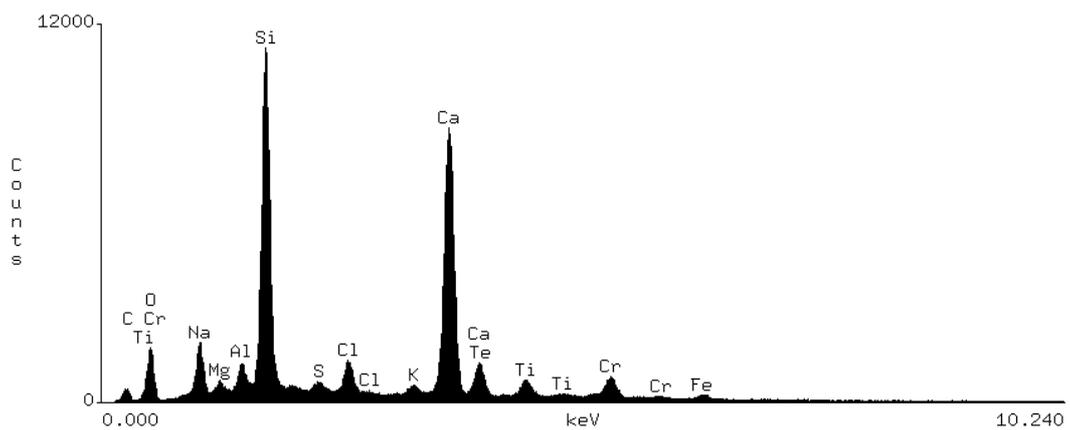
**Abb. 4.64:** Ausgedehnte Abscheidungen von Fe-Ni-Cr-Chloriden. Diese Phasen wurden auf den Gläsern bei 90°C und 200°C nachgewiesen, die zusammen mit Stahlfolie eingelagert waren.



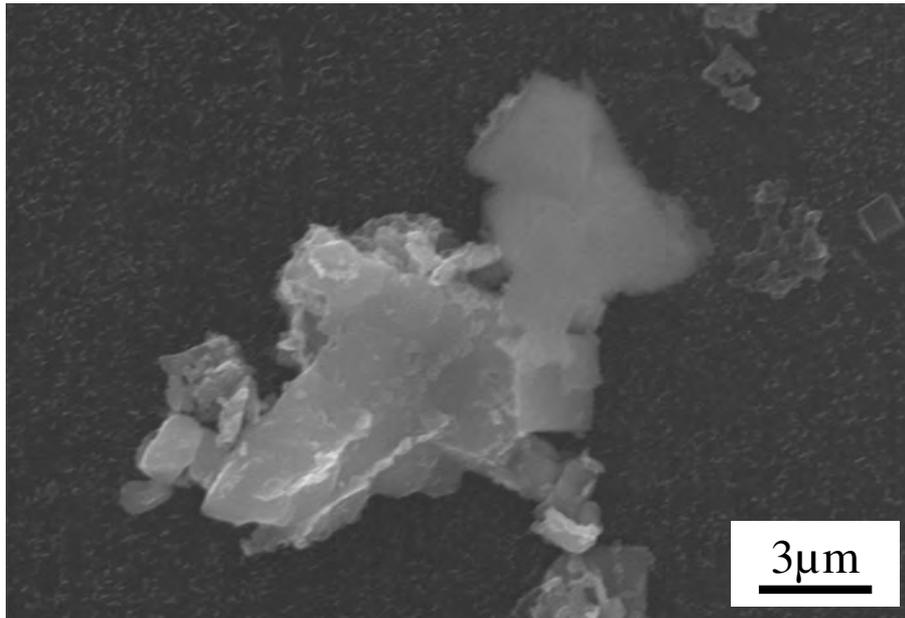
**Abb. 4.65:** EDX-Spektrum der in Abb. 4.64 dargestellten Fe-Ni-Cr-Chloride



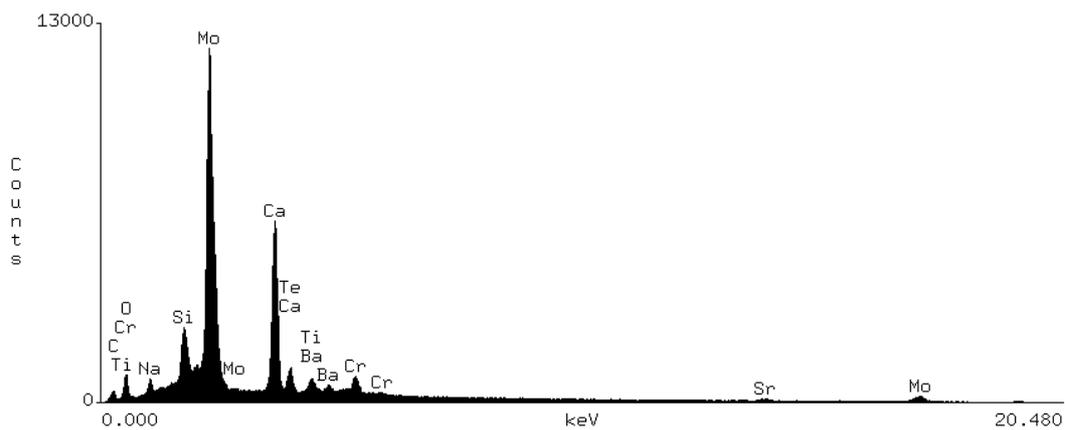
**Abb. 4.66:** Ca-Mg-Silikate auf den Glasoberflächen bei 200°C (eingelagert mit Stahlfolie)



**Abb. 4.67:** EDX-Spektrum der in Abb. 4.66 abgebildeten Ca-Mg-Silikate



**Abb. 4.68:** Etwa 10 μm große Abscheidung von Ca-Ba-Molybdaten, die Spuren von Sr enthält (200 °C, mit Stahlfolie)



**Abb. 4.69:** EDX-Spektrum der oben abgebildeten Ca-Ba-Molybdate. Ein Einbau von SE-Elementen wurde nicht nachgewiesen.

#### **4.2.4 Gesamtbild des Eiseneinflusses auf die Glaskorrosionsprozesse im Nahfeld eines Endlagers**

Die oben dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Einwirkung von Eisen auf die Korrosionsprozesse von Glas stark von den geochemischen Randbedingungen (Korrosionsmedium, Temperatur usw.) beeinflusst wird.

Bei den statischen Versuchen mit Wasser hat sich gezeigt, dass die Elementfreisetzung aus dem Glas mit zunehmender Eisenmenge nur leicht ansteigt. Dies erklärt sich durch die Passivierung des Eisens infolge der ansteigenden pH-Werte bis  $\approx 10$ . Aufgrund der höheren Reaktivität des Fe bei pH-Werten von ca. 4 - 6 ist der Fe-Einfluss auf die Elementfreisetzung in Lösung II stärker ausgeprägt. Während die erhöhte Elementfreisetzung in Wasser nur auf einer Sorption von Kieselsäure an die dünnen, oxidischen Passivierungsschichten der Eisenpartikel beruhen kann, wurden in Lösung II eine Vielzahl sekundärer Fe-Si-Agglomerate auf den Glasoberflächen beobachtet, die auf eine Sorption von Kieselsäure an Fe-haltige Phasen hindeuten. In beiden Korrosionsmedien nähern sich die Elementfreisetzungsraten – auch bei Eisenzugabe – asymptotisch einem Sättigungswert, der mit zunehmender Eisenmenge einen höheren Wert annimmt. Dies bedeutet, dass auch die Langzeitkorrosionsraten bei Anwesenheit von Eisen im Laufe der Zeit immer kleiner werden und gegen Null streben.

In  $MgCl_2$ -reicher Salzlösung wurde beobachtet, dass Eisen die Bildung von sekundären Molybdaten (Powelliten) katalysiert, welche Lanthaniden inkorporieren und somit immobilisieren. So wurde bei einer Versuchstemperatur von  $80^\circ C$  bereits nach 90 Tagen Reaktionszeit die Bildung von SE-Molybdaten auf den Glasoberflächen festgestellt, wohingegen in Abwesenheit von Eisen erste Molybdate erst nach zwei Jahren Reaktionsdauer identifiziert werden konnten. In Wasser nimmt das Eisen infolge seiner Passivierung auf eine Sekundärphasenbildung keinen signifikanten Einfluss.

In den Durchflussexperimenten unter kontrollierten Bedingungen ( $H_2O$ , pH = 4,  $80^\circ C$ ) wurde eine Sorption von Si (Kieselsäure) an die zugesetzten Ferrihydrit-Kolloide beobachtet. Dies bestätigt die Theorie, dass eine Sorption (Kieselsäure/eisenhaltige Phasen) für einen erhöhten Glasumsatz verantwortlich ist.

Die Untersuchungsergebnisse der Glasproben aus dem TSS-Versuch untermauern die Beobachtungen im Labor. So wurde auf Glasoberflächen die mit Stahlfolie eingelagert worden waren die Bildung von Chloriden, Silikaten und Molybdaten nachgewiesen, während die Oberflächen der Gläser die „alleine“ lagerten, keinerlei Sekundärphasen aufwiesen. Die Bildung von Sekundärphasen setzt die Auflösung des Glases voraus, d.h. die Stahlfolie muss zunächst eine vermehrte Glasauflösung bewirkt haben.

Zusammen mit den aus der Literatur bekannten Beobachtungen ergibt sich für die unterschiedlichen Einflussnahmen des Eisens auf die Glaskorrosion und die Sekundärphasenbildung im Hinblick auf ein Endlager für radioaktive Abfallstoffe folgendes Bild:

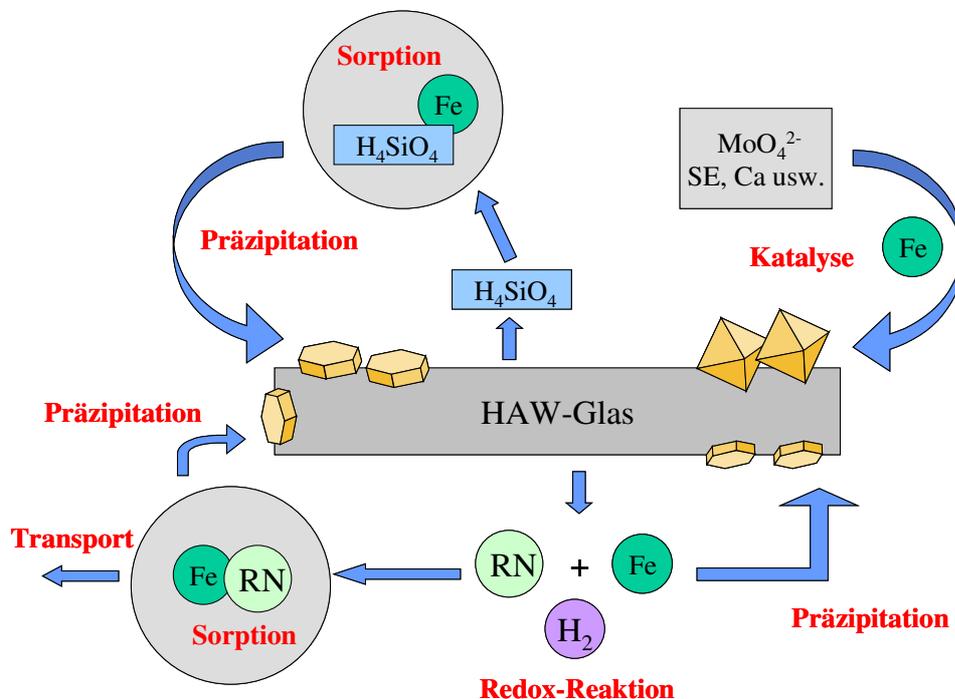
Die während der Glasauflösung aus dem Abfallglas freigesetzte Kieselsäure wird an im System vorliegende eisenhaltige Phasen (Festphasen, Kolloide) sorbiert. Das Ausmaß dieser Sorption ist dabei maßgeblich abhängig von den herrschenden pH-Wert-Bedingungen und der daraus resultierenden Reaktivität des elementaren Eisens bzw. der Korrosionsprodukte. Die in Lösung vorliegende  $H_4SiO_4$ -Konzentration wird durch die Sorptionsprozesse verringert, und die Kieselsäure-Sättigungskonzentration kann erst nach höherem Glasumsatz erreicht werden. Dies hat eine vermehrte Hydrolyse des Glasnetzwerkes und somit eine erhöhte Elementfreisetzung aus dem Glas zur Folge. Die Einflussnahme des Eisens auf die Kieselsäure-Sättigungskonzentration wird allerdings nur so lange aufrechterhalten, bis die Oberflächen des Eisens bzw. der Korrosionsprodukte keine Sorptionsplätze für die Kieselsäure mehr zur Verfügung stellen können. Bei längerer Korrosionsdauer werden dadurch die Raten der Elementfreisetzung auch bei Anwesenheit von Eisen immer kleiner, d.h. die Elementkonzentrationen in Lösung nähern sich in Abhängigkeit von der Zeit einem Sättigungswert. Daraus lässt sich ableiten, das Eisen bzw. dessen Korrosionsprodukte zwar einen höheren Glasumsatz bewirken, aber keinen Einfluss auf die Langzeitkorrosionsraten des Glases nehmen dürften, da das Behältermaterial in einem Endlager und somit das zur Verfügung stehende Eisen begrenzt ist.

Als ein wichtiger und durchaus positiver Punkt ist die beobachtete katalytische Wirkung von Eisen auf die sekundäre Bildung von Molybdaten in  $MgCl_2$ -reicher Lösung zu nennen. Dadurch kann die Immobilisierung von aus dem Abfallglas freigesetzten dreiwerti-

gen Radionukliden beschleunigt werden. Auch die Tatsache, dass durch die Oxidation von Eisen Wasserstoff freigesetzt wird, welcher Radionuklide mit hohen Oxidationsstufen reduzieren und dadurch ihre Löslichkeit senken kann (MCGRAIL, 1986), ist positiv zu bewerten.

Durch die Bildung (oder das Vorliegen) fester Eisenkorrosionsprodukte wie z.B. Magnetit oder Hämatit, stehen weitere Festphasen für eine Sorption radiotoxischer Spezies zur Verfügung. Untersuchungen zum Sorptionsverhalten dieser Oxide haben gezeigt, dass Radionuklide durch Sorption an diese Phasen immobilisiert werden können (MCGRAIL, 1986). Allerdings können die vorhandenen Eisenphasen auch in kolloidaler Form vorliegen (z.B. als Ferrihydrit-Kolloide), wodurch ein Transport der sorbierten Spezies aus dem Nahfeld eines Endlagers heraus möglich wäre.

In Abb. 4.70 sind die oben beschriebenen einzelnen Mechanismen des Eiseneinflusses auf die Glaskorrosion und die Sekundärphasenbildung nochmals graphisch zusammengestellt.

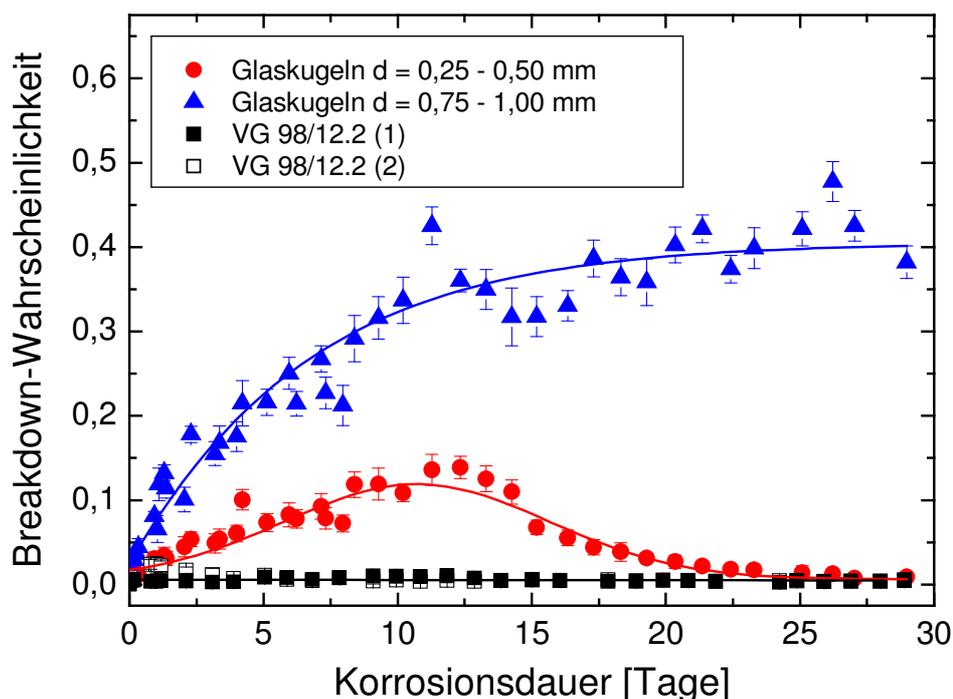


**Abb. 4.70:** Mechanismen des Eiseneinflusses auf die Glaskorrosion und die Sekundärphasenbildung in Salzlösungen

### 4.3 Kolloidmessungen mittels der Laser-induzierten Breakdown-Detektion und der Rasterelektronenmikroskopie

Im folgenden werden die Resultate der Kolloidbildungsexperimente während der Glaskorrosion vorgestellt und im Hinblick auf die Relevanz von Kolloiden in Bezug auf eine Schadstofffreisetzung aus einem Endlager für radioaktive Stoffe diskutiert.

Die in Kap. 3.4.2 beschriebenen Untersuchungen zur Kolloidbildung mittels der Laser-induzierten Breakdown-Detektion (LIBD) ergaben die in Abb. 4.71 gezeigten Datenpunkte. Dargestellt sind die ermittelten Breakdown-Wahrscheinlichkeiten (Bdw) als Funktion der Korrosionsdauer (vgl. Tab. A.35 im Anhang).



**Abb. 4.71:** Breakdown-Wahrscheinlichkeiten (Bdw) in den Lösungen mit der Fritte VG 98/12.2 und den Glaskugeln der Firma Roth in Abhängigkeit von der Korrosionsdauer

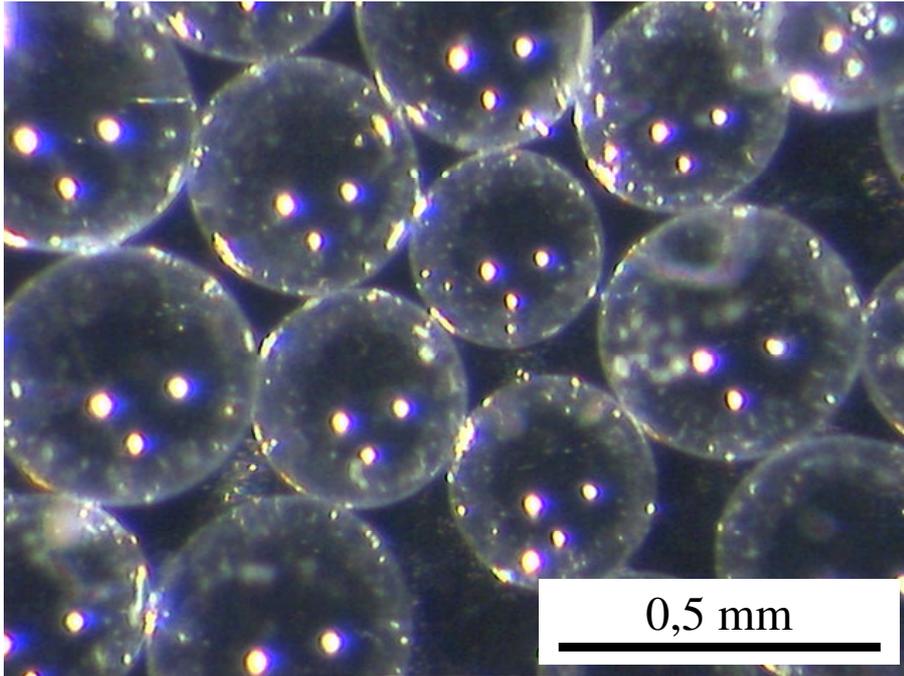
Bei den Korrosionsexperimenten mit der Glasfritte VG 98/12.2 ergaben sich über die gesamte Versuchsdauer von 29 Tagen keine signifikanten Breakdown-Wahrscheinlich-

keiten. Dieses Ergebnis wurde durch einen zweiten, gleichartigen Versuch bestätigt (siehe offene und geschlossene schwarze Quadrate in Abb. 4.71). Da die Breakdown-Wahrscheinlichkeit unter anderem direkt abhängig von der Partikelkonzentration in Lösung ist, kann ausgeschlossen werden, dass während der Experimente mit der Glasfritte nennenswerte Kolloidmengen freigesetzt wurden.

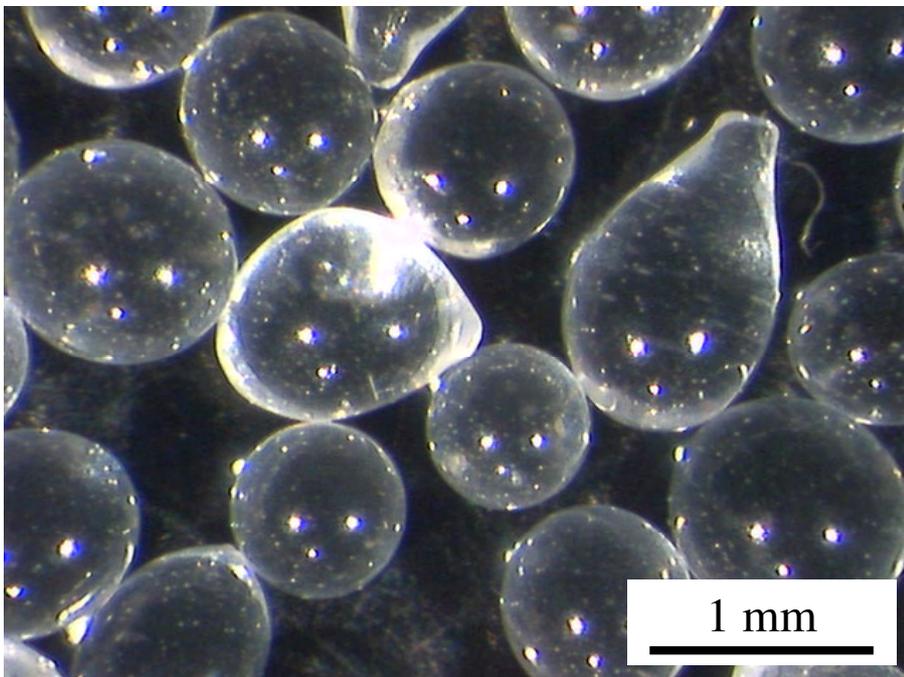
Die Glaskugeln mit einem Durchmesser von 0,25 bis 0,50 mm zeigten im Laufe des Versuches zunächst einen stetigen Anstieg der Breakdown-Wahrscheinlichkeiten. Nach ca. elf Tagen wurde ein Maximum der Breakdown-Wahrscheinlichkeit (Bdw = 0,12) gemessen, nach 13 Tagen Versuchsdauer fiel diese jedoch wieder auf den Untergrundwert (Bdw < 0,01) zurück. Im Gegensatz dazu zeigten die Korrosionsexperimente mit den größeren Glaskugeln ( $d = 0,75 - 1,00$  mm) einen stetigen Anstieg der Breakdown-Wahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von der Versuchszeit. Die Kurve nähert sich dabei asymptotisch einem Wert von Bdw = 0,4 an (siehe Abb. 4.71).

Dieser Befund erscheint auf den ersten Blick bei gleicher Einwaage an Glasprobe (jeweils  $1,000 \pm 0,001$  g auf 100 ml MQ-Wasser) nicht erklärbar. Die Kugeln mit dem kleineren Durchmesser sollten eigentlich aufgrund ihrer doppelt so großen spezifischen Oberfläche im Vergleich zu den Glaskugeln mit großem Durchmesser eine höhere Auflösung und damit nach Polykondensation der freigesetzten Kieselsäure eine stärkere Kolloidbildung aufweisen. Diese Abschätzung trifft allerdings nur dann zu, wenn beide Glaskugelsorten absolut gleiche Morphologien (hier sphärisch) aufweisen. In den Abbildungen 4.72 und 4.73 sind lichtmikroskopische Aufnahmen der verwendeten Glaskugeln gezeigt. Deutlich zu erkennen ist die teilweise von der Kugelform abweichende Gestalt der großen Glaskugeln, von denen bis zu 10 % „Birnenform“ aufweisen. Die kleineren Glaskugeln zeigen, ebenso wie die in Abb. 4.74 dargestellten Kugeln der Glasfritte VG 98/12.2 eine überwiegend rein sphärische Gestalt.

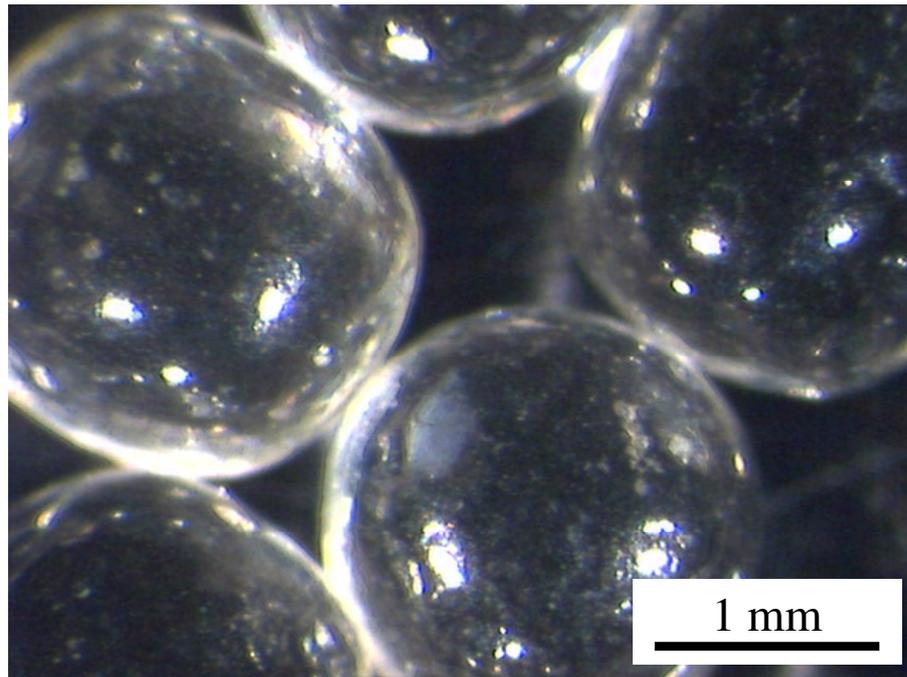
Die „birnenförmigen“ Ausbuchtungen liefern dem Lösungsmittel eine größere Angriffsfläche für die Korrosion. Somit werden höhere Elementkonzentrationen in das Korrosionsmedium freigesetzt; daraus resultieren größere Kolloidanzahlen. Dadurch lassen sich die höheren Breakdown-Wahrscheinlichkeiten bei den Glaskugeln mit Durchmessern von 0,75 - 1,00 mm erklären.



**Abb. 4.72:** Lichtmikroskopische Aufnahme der Glaskugeln Fa. Roth ( $d = 0,25 \text{ mm} - 0,50 \text{ mm}$ )



**Abb. 4.73:** Lichtmikroskopische Aufnahme der Glaskugeln Fa. Roth ( $d = 0,75 \text{ mm} - 1,00 \text{ mm}$ ). Sie weisen einen großen Anteil (bis zu 10 %) mit „birnenförmigen“ Ausbuchtungen auf.



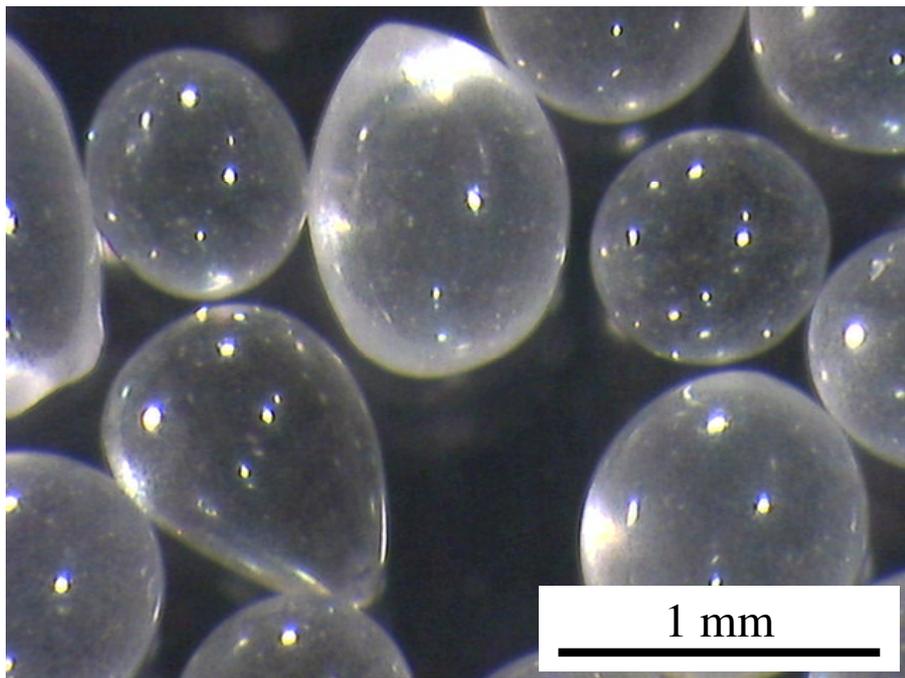
**Abb. 4.74:** Lichtmikroskopische Aufnahme der Glasfritte VG 98/12.2

In Tab. 4.8 sind die Daten der Lösungsanalytik der beiden Proben zusammengestellt. Daraus ist ersichtlich, dass die Elementfreisetzung beim Versuch mit den großen Kugeln bis zu einem Faktor  $\approx 10$  höher lag. Insbesondere die kolloidbildenden Elemente Si, Al, Ca und Ti (siehe unten) weisen hohe Konzentrationen auf.

**Tab. 4.8:** Elementkonzentrationen in den Korrosionsmedien der LIBD-Versuche mit den Glaskugeln der Firma Roth (alle Angaben in  $\mu\text{g/l}$ )

Element	Glaskugeln	
	d = 0,25 - 0,50 mm	d = 0,75 - 1,00 mm
Si	77,8	534
B	< 10	< 10
Ba	9,72	0,36
Al	3,20	34,0
Na	152	317
K	98,7	601
Mg	28,0	42,6
Ca	11,2	150
Ti	3,62	15,5
Fe	3,30	18,0

Abb. 4.75 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme der größeren Glaskugeln ( $d = 0,75 - 1,00 \text{ mm}$ ) nach Beendigung des Korrosionsexperimentes. Darin sind insbesondere deutliche Korrosionsspuren an den „birnenförmigen“ Ausbuchtungen zu erkennen (Abrundungen). Dies unterstützt die Annahme des bevorzugten Angriffs des MQ-Wassers an diesen Stellen. Weiterhin ist die Ausbildung einer Alterationsschicht auf allen Glaskugeln zu sehen (milchig-trübes Erscheinungsbild).



**Abb. 4.75:** Lichtmikroskopische Aufnahme der Glaskugeln Fa. Roth ( $d = 0,75 \text{ mm} - 1,00 \text{ mm}$ ) nach Versuchsende. Die Glaskugeln weisen eine deutliche Trübung sowie abgerundete Kanten an den „birnenförmigen“ Kugeln auf

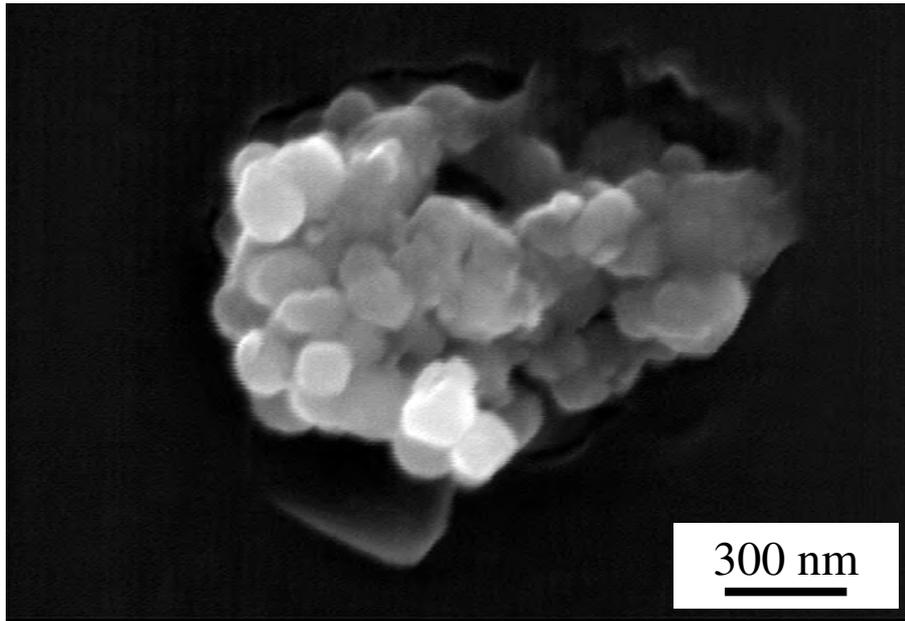
Die Breakdown-Wahrscheinlichkeitskurve der Experimente mit den kleinen Glaskugeln weist ein Maximum mit anschließendem Abfall auf (vgl. Abb. 4.71). Dies kann damit erklärt werden, dass die relativ wenigen gebildeten Kolloide mit zunehmender Korrosionsdauer agglomerieren und somit die Kolloid-Anzahldichte im Korrosionsmedium abnimmt. Die Kolloidbildungsrate scheint im späteren Verlauf des Experiments den Kolloidanzahl-Verlust nicht auszugleichen. Dies kann eine Folge dessen sein, dass die Elementfreisetzungsraten aufgrund der Ausbildung von Alterationsschichten auf den Glasoberflächen im Laufe der Zeit geringer werden und damit die Kolloidbildung im

Vergleich zum Versuchsbeginn nur vermindert stattfinden kann. Bei den Experimenten mit den großen Glaskugeln werden erheblich mehr Kolloide gebildet (Breakdown-Wahrscheinlichkeit ist nicht linear abhängig von der Kolloidkonzentration), sodass der Kolloidanzahl-Verlust durch Agglomeration nicht so stark ins Gewicht fällt. Zudem kann durch den Angriff des Korrosionsmediums an den „birnenförmigen“ Ausbuchtungen der Glaskugeln (ungeachtet der Ausbildung von Alterationsschichten) eine erhöhte Elementfreisetzung erfolgen, welche größere Kolloidnachbildungen ermöglicht und somit den Kolloidanzahl-Verlust ausgleichen kann (stationärer Zustand der Breakdown-Wahrscheinlichkeit; siehe Abb. 4.71).

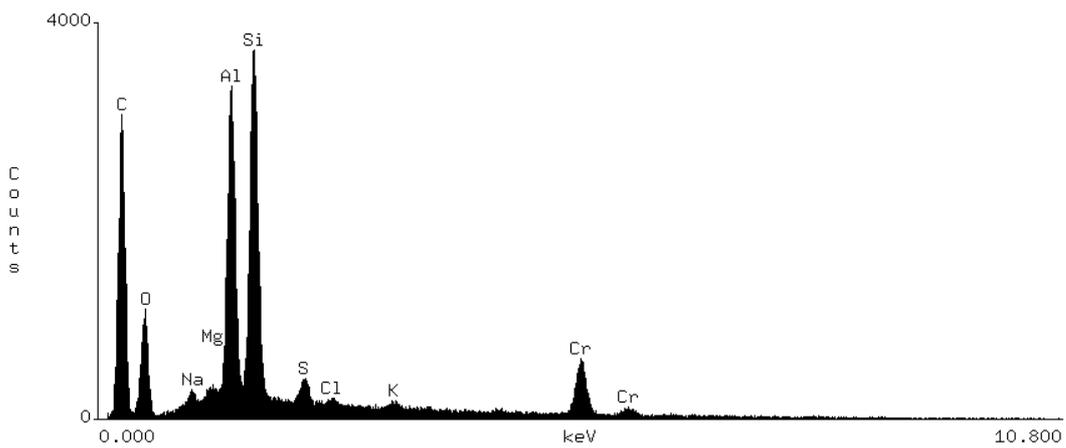
Eine weitere wichtige Beobachtung stellen die sehr geringen Breakdown-Wahrscheinlichkeiten in den Versuchen mit der Glasfritte VG 98/12.2 dar. Diese Proben bestehen aus nahezu exakt runden Kugeln (vgl. Abb. 4.74) und sind mit 1,0 - 1,5 mm Durchmesser drei- bis viermal mal so groß wie die kleinen Glaskugeln mit  $d = 0,25 - 0,50$  mm. Dies bedeutet, dass die spezifische Oberfläche lediglich  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{4}$  derjenigen der kleinen Kugeln beträgt. Zusätzlich weisen diese Glaskugeln einen Gewichtsanteil von 14,8% Boroxid auf, was die Angreifbarkeit dieser Kugeln durch Wasser herabsetzt.

In den Abbildungen 4.76 - 4.81 sind die REM-Aufnahmen und EDX-Spektren von Kolloiden abgebildet, die durch Ultrafiltration der Probenlösungen aus den Versuchen mit den Glaskugeln der Fa. Roth abgetrennt wurden. Die bei den Korrosionsexperimenten gebildeten Kolloide wurden als Alumosilikate, Ti-haltige Agglomerate und Ca-reiche Phasen identifiziert. Die Partikeldurchmesser der auf den REM-Aufnahmen sichtbaren Einzelkolloide betragen für die Alumosilikate 100 - 200 nm, für die titanhaltigen Agglomerate ca. 300 nm und für die Ca-reichen Phasen 200 - 300 nm. Die primär während der Glaskorrosion gebildeten Kolloide können allerdings um ein vielfaches kleiner als die mittels REM ermittelten 100 - 300 nm gewesen sein, da eine Agglomeration während der Ultrafiltration nicht ausgeschlossen werden kann.

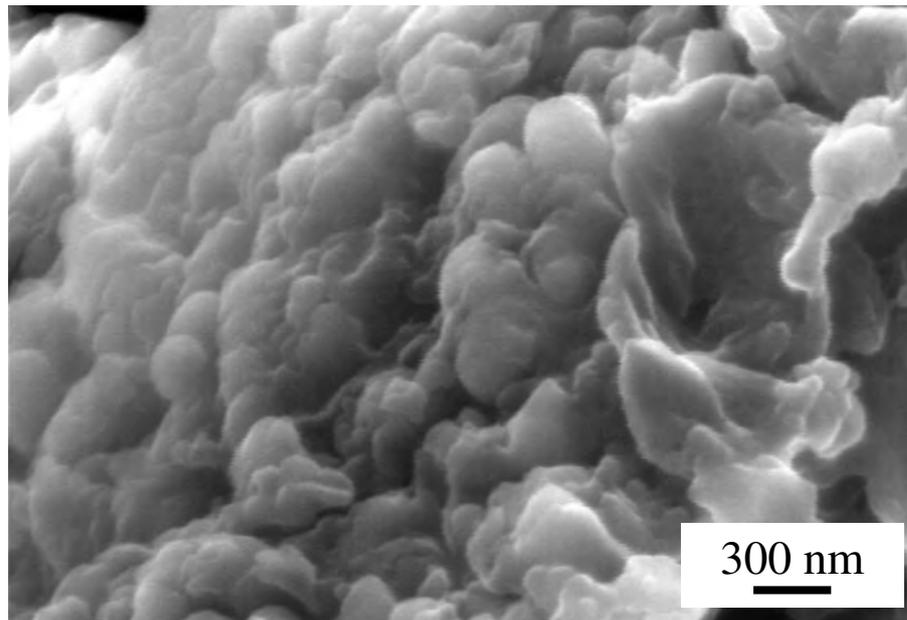
Die Filterbelegung nach Filtration der Probenlösung mit den kleinen Kugeln wies deutlich weniger Kolloid-Agglomerationen auf als jene des Versuches mit großen Kugeln. Dieser Befund bestätigt die Unterschiede in den Breakdown-Wahrscheinlichkeiten.



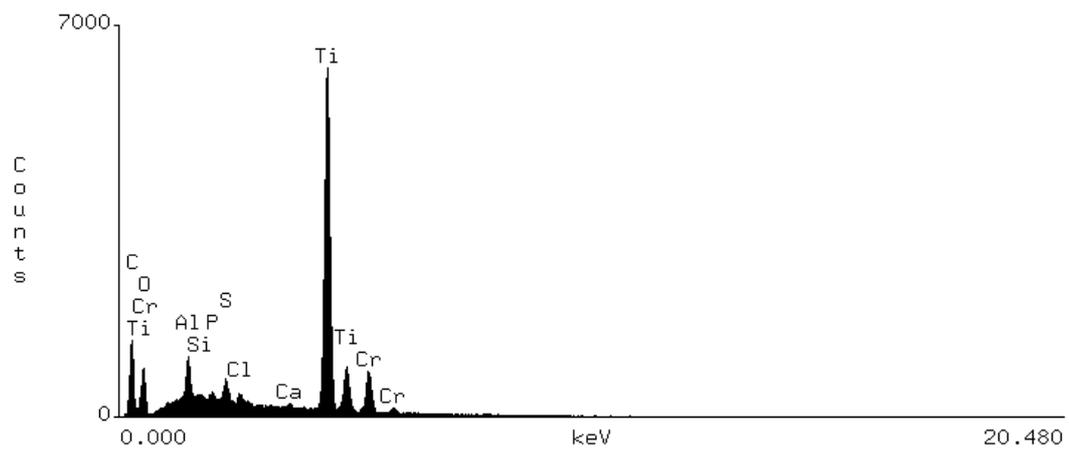
**Abb. 4.76:** REM-Aufnahme eines Alumosilikat-Agglomerats nach Ultrafiltration (1 kD) der Probenlösung aus den Versuchen mit den Glaskugeln der Fa. Roth. Die einzelnen Blättchen besitzen eine Größe von ca. 100 - 200 nm



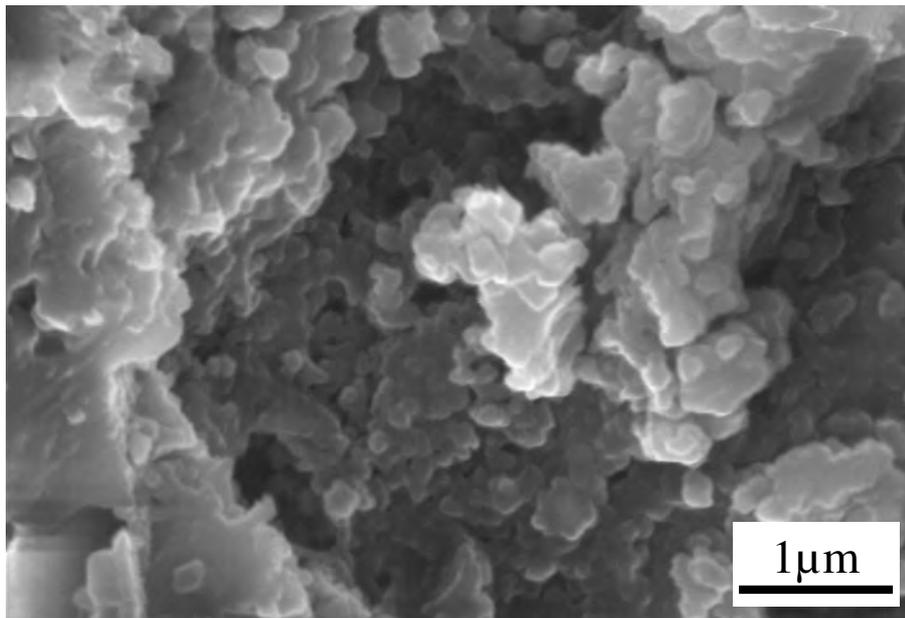
**Abb. 4.77:** EDX-Spektrum der in Abb. 4.76 dargestellten Alumosilikate



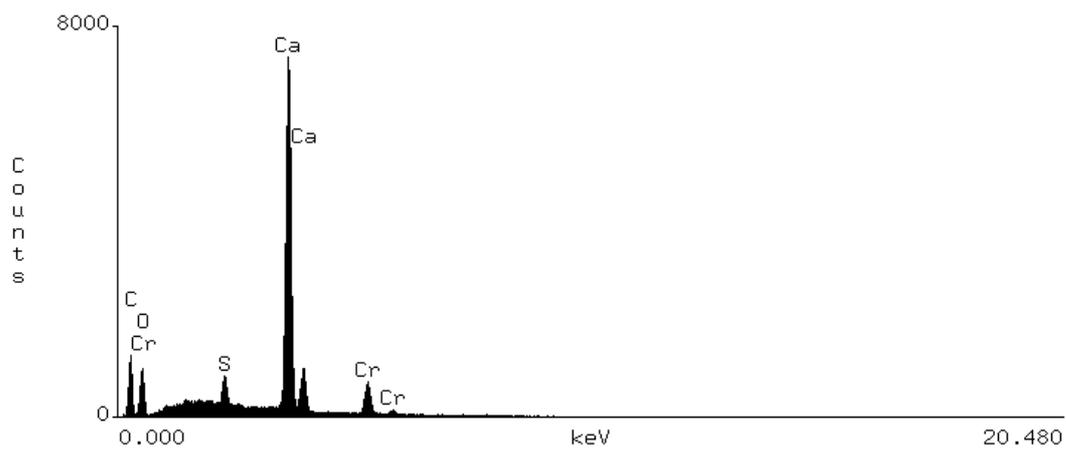
**Abb. 4.78:** REM-Aufnahme von Ti-haltigen Agglomeraten. Die einzelnen Kolloide weisen eine Größe von ca. 300 nm auf.



**Abb. 4.79:** EDX-Spektrum der titanhaltigen Agglomerate aus Abb. 4.78



**Abb. 4.80:** REM-Aufnahme Ca-reicher Phasen abgetrennt aus den Kolloidbildungsexperimenten mit einer Größe von ca. 200 - 300 nm



**Abb. 4.81:** EDX-Spektrum der in Abb. 4.80 dargestellten Ca-reichen Phasen

#### **4.3.1 Konsequenzen für den Radionuklidtransport bei der HAW-Glaskorrosion unter Nahfeldbedingungen**

Die durchgeführten Kolloiduntersuchungen mittels der LIBD und der REM ergaben, dass Glas abhängig von seiner chemischen Zusammensetzung während seiner Korrosion Kolloide in unterschiedlichen Anzahldichten bildet. Wie die Untersuchungen gezeigt haben, hängt die Kolloidbildung ebenfalls stark von der Geometrie des Glasmaterials ab, d.h. von der möglichen Angriffsfläche für das Korrosionsmedium. Somit ist neben der elementaren Zusammensetzung des Glasmaterials auch dessen Geometrie zur Abschätzung einer Kolloidfreisetzung bzw. -bildung zu beachten.

Es hat sich gezeigt, dass sich während der Glaskorrosion nicht nur die erwarteten Alumosilikatphasen bilden, sondern auch Ti- und Ca-reiche Kolloide entstehen. In Hinblick auf die sehr komplizierte Zusammensetzung von HAW-Gläsern ist denkbar, dass sich durch die bei der Korrosion freiwerdenden Elemente ein breites Spektrum an aquatischen Nano-Partikeln ausbildet. Diese Kolloide können zum einen radiotoxische Stoffe bei ihrer Bildung inkorporieren, oder z.B. – die an sich toxisch unbedenklichen Alumosilikate – aufgrund ihrer sehr hohen spezifischen Oberfläche Radionuklide sorbieren. Zusätzlich zu den sorptiven Eigenschaften von Kolloiden neigen speziell die vierwertigen Actiniden zur Hydrolyse und nach Polynukleation zur Eigenkolloidbildung. Dadurch können um mehrere Größenordnungen höhere Actiniden-Konzentrationen in wässrigen Phasen beobachtet werden, als nach dem Löslichkeitsprodukt zu erwarten wäre. Somit ist eine Stabilisierung nuklearer Spezies in der mobilen Phase möglich und ein Transport aus dem Nahfeld eines Endlagers für nukleare Abfälle nicht völlig auszuschließen. Allerdings müssen Kolloide, um als Transportmedium dienen zu können, eine ausreichende Stabilität gegenüber Agglomeration, Ausfällung und Sorption an die umgebende Geomatrix aufweisen. In Systemen mit hoher Ionenstärke (z.B. in Salzlösungen) besitzen Nano-Partikel aufgrund der abnehmenden elektrischen Doppelschicht eine hohe Affinität zur Agglomeration/Sorption (vgl. Kap. 2.4) und sollten somit im Hinblick auf ein mögliches Endlager in einer Salzformation für eine Schadstoffmigration weitestgehend entfallen. Nur in Systemen mit niedriger Ionenstärke werden Kolloide eine möglicherweise signifikante Rolle bei einer Stoffverlagerung spielen (Endlagerung in Granit oder Tonformationen).

## 5. Schlussfolgerungen

Borosilikatgläser stellen einen Werkstoff dar, welcher sich außerordentlich gut zur Immobilisierung von flüssigen nuklearen Abfällen eignet, solange er sich in einem trockenen Milieu befindet. Bei Zutritt von wässrigen Flüssigkeiten (Störfallszenario) unterliegt das Glas der Korrosion, wobei sowohl die Netzwerkänderer als auch die Netzwerkbildner (also die Glasmatrix selbst) der Freisetzung in die Lösung unterliegen. Dies führt im Laufe der Zeit zum mechanischen Zerfall und zur chemischen Alteration des Glaskörpers. Kinetische Effekte der Korrosionsreaktionen in unterschiedlichen Lösungen bewirken dabei unterschiedliche Langzeitstabilitäten der Gläser. Während der Umwandlung des Abfallglases kann es zu einer Remobilisierung von Radionukliden (gelöste Ionen, Komplexe, suspendierte Kolloid-, Sol- oder Gelteilchen) und zu deren Migration in die Geo- und Biosphäre kommen. Aus diesen mobilen Komponenten können sich durch Sekundärreaktionen (Ausfällung) jedoch wieder neue, schwerlösliche und damit immobile Phasen bilden.

Das Ausmaß der Radionuklidfreisetzung aus dem Glas sowie die Bildung, Form und Stabilität von während dem Korrosionsprozess gebildeten Sekundärphasen werden hierbei maßgeblich von der Zusammensetzung der angreifenden Lösung (Wasser / unterschiedliche Salzlösungen) sowie den physikalisch-chemischen Randbedingungen (Konzentrationen, pH-Wert, Temperatur, Druck, Kristallisationskeime) bestimmt.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten statischen Untersuchungen in geschlossenen Systemen geben Hinweise auf die Entwicklung des geochemischen Milieus in unterschiedlichen Korrosionsmedien sowie über mögliche Sekundärphasen, die aus dem Glas remobilisierte Radionuklide nachhaltig immobilisieren können. Die maximale Versuchsdauer von 7,5 Jahren ist hinsichtlich der notwendigen Abschätzung der Langzeitsicherheit eines nukleareren Endlagers über geologische Zeiträume hinweg (ca.  $10^6$  Jahre) aber bei weitem zu kurz. Auch Korrosionsversuche über Zeiträume von mehreren Jahrzehnten könnten diesbezüglich keine erschöpfende Antwort liefern. Hierzu sind Modellrechnungen und Extrapolationen unumgänglich. Um aussagekräftige Berechnungen durchzuführen, sind thermodynamische Datenbasen und ein fundiertes Prozessverständnis der beim Korrosionsprozess ablaufenden Einzelreaktionen nötig.

Die Resultate aus statischen Korrosionsexperimenten geben dabei den Rahmen für weitere Forschungsschwerpunkte vor. Durch die Identifizierung von Mineralneubildungen, die für eine Radionuklidrückhaltung in Frage kommen, können gezielte Untersuchungen über deren Stabilität sowie über deren Sorptionseigenschaften (Adsorption, Inkorporation) gegenüber radiotoxischen Spezies durchgeführt werden. So besteht zum Beispiel bei den im Rahmen dieser Arbeit identifizierten silikatischen und molybdathaltigen Sekundärphasen noch ein großer Forschungsbedarf, um deren Stabilität und Radionuklidrückhaltevermögen detailliert zu erfassen sowie fehlende thermodynamische Daten zu ergänzen.

Die Glas-Reaktivität, die Entwicklung des chemischen Umfelds und, damit verbunden, die Sekundärphasenbildung werden neben den Korrosionsmedien auch durch die Anwesenheit der umhüllenden Stahl-Container beeinflusst. Es treten bei Anwesenheit von Eisen Abwandlungen der Reaktions-, Mobilisations-, und Präzipitationsvorgänge auf. Der Glasumsatz und somit die Elementfreisetzung während der Initialphase des Korrosionsprozesses werden mit steigender Eisenmenge erhöht. Dadurch können mehr Radionuklide mobilisiert werden und möglicherweise aus dem Nahfeld eines Endlagers migrieren. Im weiteren Verlauf der hier durchgeführten Experimente hat sich gezeigt, dass die Langzeitkorrosionsraten bei statischer Versuchsführung auch bei Anwesenheit eisenhaltiger Werkstoffe gegen null streben, da die eingesetzte Eisenmenge in den Versuchen begrenzt war. In einem realen Endlager wird das Eiseninventar ebenfalls begrenzt sein, daher wird davon ausgegangen, dass der Effekt der gesteigerten Glasauflösung für die Vorhersage der Langzeitsicherheit eines Endlagers nur von intermediärer Bedeutung ist. Wichtig ist die Beobachtung, dass Eisen bzw. eisenhaltige Phasen eine katalytische Wirkung auf die Ausfällung molybdathaltiger Phasen aufweisen. Weiterhin bieten ihre Korrosionsprodukte Sorptionsplätze für Radionuklide, und sie setzen während ihrer Korrosion Wasserstoff frei, der die Radionuklide hoher Oxidationsstufe reduziert und somit ihre Löslichkeit herabsetzt (MCGRAIL, 1986). Dies bedeutet, dass die den Abfall umgebenden Behälter die Fixierung freigesetzter Radionuklide maßgeblich unterstützen können.

Der Immobilisierung radiotoxischer Spezies steht die kolloidgetragene Migration aus dem Nahfeld eines Endlagers gegenüber. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten

Untersuchungen ergaben, dass Glas abhängig von seiner chemischen Zusammensetzung und seiner Oberflächenbeschaffenheit während seiner Korrosion in unterschiedlichen Anzahldichten Kolloide mit variablen Zusammensetzungen bildet. In Anbetracht dessen, dass HAW-Gläser im Vergleich zu den untersuchten Gläsern sehr komplexe Zusammensetzungen aufweisen, ist denkbar, dass sich während der Auflösung solcher Gläser eine Vielzahl unterschiedlicher Kolloide bilden können. Die Kolloide als Teil der mobilen Phase könnten somit einen wichtigen Beitrag zur Migration von Schadstoffen aus einem Endlager leisten. Aufgrund der geringen Stabilität von Kolloiden gegenüber Agglomeration mit nachfolgender Sedimentation in Medien mit hoher Ionenstärke sollte solch ein kolloidstabilisierter Transport aber lediglich in nicht-salinaren Endlagerstätten (granitische oder tonhaltige Formationen) einen möglichen Verlagerungsmechanismus darstellen.





## 6. Anhang

### I. Zusammensetzungen der Gläser „Simulat“, „R7T7“, „GP-WAK I“ und „GP-WAK Ia“

**Tab. A.1:** Glaszusammensetzungen (alle Angaben in Gew.-%)

Oxid	Simulat	R7T7	GP WAK I	GP WAK Ia	Oxid	Simulat	R7T7	GP WAK I	GP WAK Ia
SiO <sub>2</sub>	45,99	45,48	50,40	50,40	CeO <sub>2</sub>	1,76	0,93	0,35	0,38
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,82	14,02	14,78	14,78	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,86	0,44	0,29	0,32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,36	4,91	2,62	2,62	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,82	1,59	1,29	1,41
Li <sub>2</sub> O	3,91	1,98	2,90	2,90	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,57	-	0,25	0,27
Na <sub>2</sub> O	8,31	9,86	10,38	10,76	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,06	-	0,06	0,07
K <sub>2</sub> O	-	-	0,05	0,05	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22	0,51	0,49	0,54
MgO	1,46	-	1,92	1,93	MnO <sub>2</sub>	0,02	0,72	0,35	0,38
CaO	-	4,04	4,59	4,60	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,07	2,91	1,87	2,04
TiO <sub>2</sub>	-	-	1,01	1,01	NiO	0,14	0,74	0,29	0,32
BaO	1,10	0,60	0,46	0,50	ZnO	0,03	2,50	<0,01	<0,01
SrO	0,60	0,33	0,10	0,11	CoO	-	0,12	-	-
Cs <sub>2</sub> O	1,67	1,42	0,59	0,64	SeO <sub>2</sub>	0,04	-	0,02	0,02
MoO <sub>3</sub>	3,03	1,70	0,90	0,98	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	-	-	-
ZrO <sub>2</sub>	2,95	2,65	0,65	0,71	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	-	0,03	-
Rb <sub>2</sub> O	0,23	-	0,06	0,06	PdO	-	-	0,26	0,29
Ag <sub>2</sub> O	0,03	0,03	0,02	0,02	RuO <sub>2</sub>	-	-	0,52	0,57
CdO	0,06	0,03	0,02	0,02	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0,13	0,14
SnO <sub>2</sub>	0,04	0,02	0,01	0,01	UO <sub>2</sub>	-	0,52	1,27	-
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,01	<0,01	<0,01	ThO <sub>2</sub>	-	0,33	-	-
TeO <sub>2</sub>	0,32	0,23	0,13	0,14	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15	0,28	0,38	0,41
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,89	0,90	0,43	0,46	SO <sub>4</sub>	0,02	-	-	-
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,35	0,20	0,13	0,14	Σ	100,00	100,00	100,00	100,00

## **II. Herstellung des Glasproduktes „GP-WAK Ia“**

Für die Herstellung des Glasproduktes „GP-WAK Ia“ wurden zunächst die Oxide, Hydroxide bzw. die entsprechenden Salze (Carbonate, Nitrate) der Glasfrittenelemente (Si, B, Al, Na, Li, Mg, Ca und Ti) eingewogen, mit Hilfe einer Schüttelmaschine homogenisiert und portionsweise in einem Platintiegel im Muffelofen bei ca. 1200 °C für zwei Stunden geschmolzen. Nach Abgießen der Schmelze in Stahlformen wurde diese sofort mit MQ-Wasser abgeschreckt, das so gewonnene Glas mit Hilfe einer Schwing-scheibenmühle fein aufgemahlen und der oben beschriebene Schmelz- und Mahl-vorgang wiederholt. Zu der fein gemahlene Glasfritte wurden die Simulatoxide bzw. deren Salze gegeben und die wiederum gut homogenisierte Mischung zweimal einem Schmelz- und Mahlprozess unterworfen, wobei der Schmelzzeitraum auf drei Stunden erhöht wurde. Nach dem zweiten Schmelzvorgang wurde ein Teil der Glasschmelze in Graphitkokillen gegossen und für zwei Stunden bei 500 °C im Muffelofen getempert. Dieses spannungsfreie Glas diente zur Herstellung von Glaschips. Der Rest der Glas-schmelze wurde wie zuvor mit MQ-Wasser abgeschreckt und zur Herstellung von Glaspulver mit einer Korngröße von 200 - 280 µm verwendet.

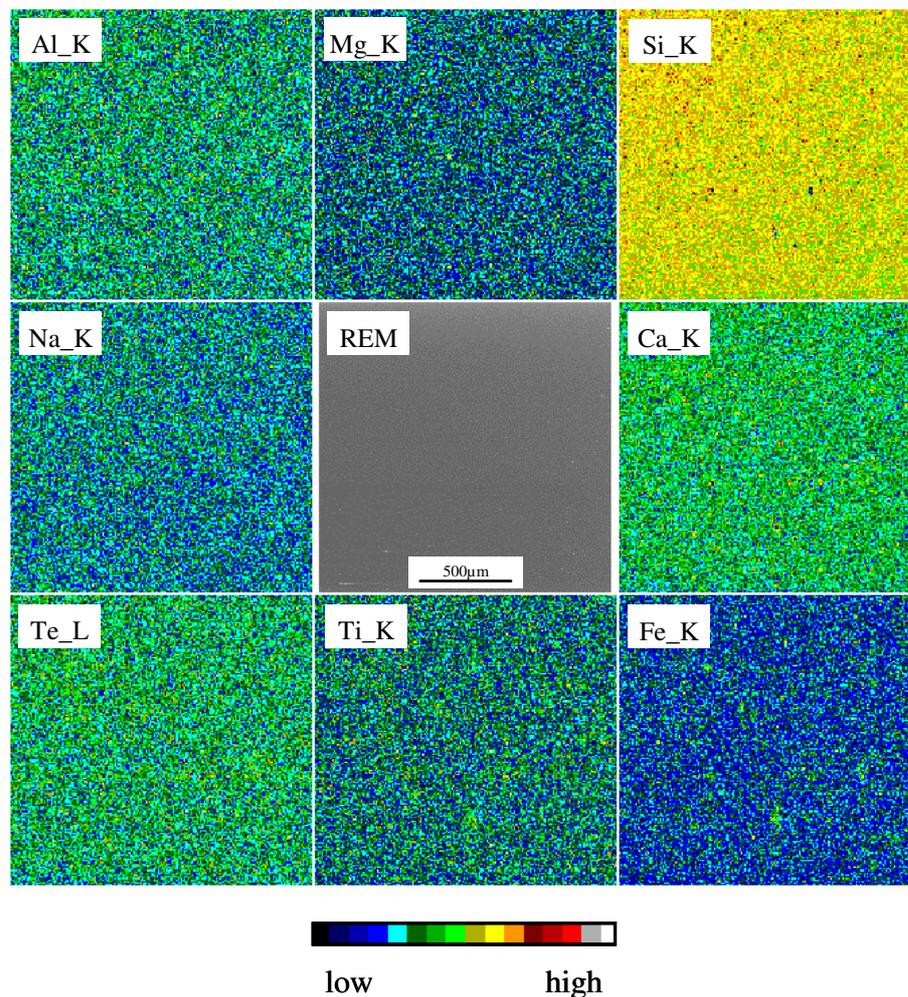
### ***Herstellung von Glaschips und Glaspulver***

Das bei 500 °C getemperte Glas wurde zunächst mit Hilfe einer Niedertourensäge (ISOMET, Würz-Buehler) mit Diamantsägeblatt in 10 x 10 x 3 mm<sup>3</sup> große Plättchen gesägt. Als Kühlmittel diente hierbei Isopropanol. Danach wurden die Plättchen mit 400er (Grid) SiC-Schleifpapier geschliffen und abschließend mit Diamantpaste (Körnung: 7 und 4 µm) poliert.

Für die Gewinnung des Glaspulver wurde das Simulatglas in einer Wolframcarbidge-Kugelmühle zerkleinert und anschließend ausgesiebt. Die gewünschte Fraktion (200 - 280 µm) wurde anschließend mehrere Male mit MQ-Wasser und zuletzt mit Ethanol gewaschen und danach bei 60 °C getrocknet.

### III. Homogenitätsprüfung des Glases

Anhand drei polierter Glasplättchen wurde mit Hilfe der REM/EDX die homogene Elementverteilung von Al, Mg, Si, Na, Ca, Te, Ti und Fe im hergestellten Glas „GP-WAK Ia“ untersucht. Als Beispiel sind in Abbildung A.1 die Elementverteilungsbilder einer Messung dargestellt. Sie zeigen eine einheitliche Verteilung der einzelnen Elemente über die untersuchte Fläche von 2,25 mm<sup>2</sup>. Die beiden anderen Messungen lieferten analoge Ergebnisse.



**Abb. A.1:** Elementverteilungsbilder von Al, Mg, Si, Na, Ca, Te, Ti und Fe im hergestellten Glas „GP-WAK Ia“. Sie zeigen eine einheitliche Verteilung der Elemente im Glas

#### IV. Stahlzusammensetzung und Herstellung der Stahlchips

**Tab. A.2:** Stahlzusammensetzung:

Element	Gew.-%	Element	Gew.-%
Fe	97,609	Mo	0,044
C	0,168	V	0,002
Si	0,330	Nb	0,022
Mn	1,170	Ni	0,267
P	0,013	Ti	0,004
Al	0,039	S	0,002
Cr	0,170	N	0,004
Cu	0,156	Σ	100

##### ***Herstellung der Stahlchips***

Nach Zersägen der zur Verfügung stehenden Stahlplatte, wurden die gewonnenen 10 x 10 x 4,5 mm<sup>3</sup> großen Stahlstückchen geschliffen und anschließend poliert. Dazu wurde 320, 500 und 1000 Grid SiC-Schleifpapier sowie 7 und 3 µm Diamantpaste verwendet. Unmittelbar vor dem Einsatz in den Experimenten, wurden die Stahlchips mit 1 µm Diamantpaste nochmals poliert um mögliche Korrosionsschichten, die bei der Lagerung entstehen können, zu beseitigen.

## V. Herstellung der Salzlösungen I, II und III

Nach Empfehlung des „Arbeitskreises HAW-Produkte“, Stellungnahme Nr. 3 (KIENZLER & LOIDA, 2001)

### *Lösung I*

11,03 g NaCl, 36,01 g KCl, 436,12 g  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 21,89 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  und 257 ml  $\text{H}_2\text{O}$  werden in einen 1l Messkolben gegeben und unter ständigem Rühren auf ca. 90°C erhitzt. Es entstehen ca. 600 ml einer klaren Lösung. Für die Korrosionsexperimente muss diese Lösung heiß abgefüllt werden, da bei Temperaturen < 70°C Kristallabscheidungen einsetzen. Der Volumenfehler bei heißem Abfüllen beträgt ca. 2 %. Nicht verbrauchte Lösung kann durch Wiedererwärmen wieder gebrauchsfertig gemacht werden.

### *Lösung II*

937,08 g  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und etwas bidestilliertes Wasser werden in einen 1 l Kolben überführt und unter ständigem Rühren auf 80°C erhitzt. Nun werden 4,13 g NaCl, 1,42 g KCl, 39,68 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und 0,126 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  hinzugegeben. Nach ca. 3 Stunden entsteht eine klare Lösung die bei Raumtemperatur stabil ist. Nach Abkühlen der Lösung wird auf 1 l aufgefüllt. Die Lösung kann auf Vorrat angesetzt werden.

### *Lösung III*

309,40 g NaCl und bidestilliertes Wasser werden in einen 1 l Kolben gegeben und auf 60°C erhitzt. Nachdem sich das NaCl gelöst hat werden einzeln 2,74 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , 2,65 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2,83 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und 4,00 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  zugegeben, wobei jeweils gewartet wird, bis sich das zugegebene Salz vollständig aufgelöst hat. Nach dem Abkühlen wird der Kolben bis zur Eichmarke aufgefüllt. Auch diese Lösung kann auf Vorrat hergestellt werden.

**VI. Tabellen der pH-Werte (Kap. 4.2.1)**

**Tab. A.3:** Raumtemperatur, Wasser

	Korrosionsdauer								
	0 d	10 d	20 d	30 d	60 d	90 d	180 d	360 d	720 d
ohne Fe	7,08	9,78	9,86	9,89	9,66	9,68	9,70	9,82	9,54
0,2 g Fe	6,84	9,79	9,80	9,92	9,84	9,54	9,18	9,85	9,63
1,0 g Fe	6,76	9,67	9,85	9,85	9,82	9,04	9,25	9,97	9,05
Stahl	6,66	9,88	9,47	9,99	9,88	9,12	9,26	10,17	9,78

**Tab. A.4:** 50 °C, Wasser

	Korrosionsdauer								
	0 d	10 d	20 d	30 d	60 d	90 d	180 d	360 d	720 d
ohne Fe	7,07	9,82	10,13	10,18	10,08	10,07	10,17	10,24	10,17
0,2 g Fe	6,84	9,83	10,11	10,20	10,13	10,08	10,18	10,27	10,19
1,0 g Fe	6,76	9,83	10,14	10,23	10,14	10,16	10,19	10,20	10,21
Stahl	6,66	9,85	10,15	10,20	10,11	10,12	10,17	10,24	10,25

**Tab. A.5:** 80 °C, Wasser

	Korrosionsdauer								
	0 d	10 d	20 d	30 d	60 d	90 d	180 d	360 d	720 d
ohne Fe	7,08	10,19	10,20	10,22	10,07	10,19	10,18	10,39	10,14
0,2 g Fe	6,84	10,21	10,21	10,26	10,06	10,12	10,16	10,38	9,94
1,0 g Fe	6,76	10,21	10,24	10,28	10,18	10,27	10,15	10,36	9,90
Stahl	6,66	10,21	10,21	10,22	10,24	10,21	10,15	10,37	10,16

**Tab. A.6:** Raumtemperatur, Salzlösung II

	Korrosionsdauer								
	0 d	10 d	20 d	30 d	60 d	90 d	180 d	360 d	720 d
ohne Fe	5,63	6,68	6,24	6,21	5,97	6,05	6,43	5,96	6,48
0,2 g Fe	5,86	6,61	6,27	6,27	5,95	5,57	6,27	6,05	5,48
1,0 g Fe	6,02	6,86	6,69	6,37	5,65	5,78	6,29	6,53	5,48
Stahl	5,66	6,50	5,95	5,77	5,63	5,74	6,02	5,96	6,05

**Tab. A.7:** 50°C, Salzlösung II

	Korrosionsdauer								
	0 d	10 d	20 d	30 d	60 d	90 d	180 d	360 d	720 d
ohne Fe	5,63	7,01	6,69	6,80	6,78	7,02	7,14	6,60	6,56
0,2 g Fe	5,86	6,59	5,86	5,78	5,50	5,83	6,02	6,47	5,90
1,0 g Fe	6,02	7,01	6,54	6,19	5,69	6,27	6,55	6,24	6,40
Stahl	5,66	6,62	6,25	6,02	5,73	5,75	5,48	5,73	5,70

**Tab A.8:** 80°C, Salzlösung II

	Korrosionsdauer								
	0 d	10 d	20 d	30 d	60 d	90 d	180 d	360 d	720 d
ohne Fe	5,63	7,13	6,69	6,51	6,72	6,43	6,35	5,87	5,98
0,2 g Fe	5,86	4,05	4,30	4,99	5,05	5,49	5,43	5,76	4,98
1,0 g Fe	6,02	4,40	5,19	5,77	6,06	6,14	6,46	5,58	6,01
Stahl	5,66	5,51	5,58	5,55	5,42	5,63	6,12	6,05	6,00

**VII. Tabellen der Lösungszusammensetzungen und NL<sub>r</sub>-Werte  
(Kap. 4.2.1)**

**Tab. A.9:** Raumtemperatur, kein Eisen, Wasser

	Korrosionsdauer															
	10 d		20 d		30 d		60 d		90 d		180 d		360 d		720 d	
	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>
Si	28,4	0,119	46,6	0,196	53,8	0,226	57,3	0,241	57,3	0,241	57,7	0,242	59,1	0,248	53,7	0,226
B	10,1	0,220	18,5	0,403	24,2	0,528	30,4	0,663	31,1	0,678	34,9	0,761	37,8	0,824	37,4	0,815
Li	3,17	0,235	5,73	0,425	7,35	0,546	9,28	0,689	9,33	0,692	10,5	0,779	11,0	0,816	11,4	0,846
Na	20,2	0,253	39,0	0,489	49,7	0,621	63,4	0,793	58,1	0,726	64,1	0,801	67,3	0,841	68,5	0,856
Rb	0,10	0,182	0,16	0,291	0,19	0,346	0,21	0,383	0,23	0,419	0,29	0,528	0,21	0,383	0,21	0,383
Cs	1,29	0,213	1,84	0,304	2,07	0,342	2,01	0,332	2,07	0,342	2,66	0,439	1,76	0,291	1,18	0,195
Ba	0,07	0,016	0,23	0,051	0,19	0,042	0,24	0,053	0,24	0,053	0,28	0,062	0,17	0,038	0,21	0,047
Mo	1,33	0,204	2,52	0,387	3,18	0,488	5,92	0,909	6,05	0,929	6,36	0,977	7,33	1,126	5,41	0,831
La	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
Nd	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
Fe	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-

< N = nicht nachweisbar

**Tab. A.10:** Raumtemperatur, 0,2 g Eisen, Wasser

	Korrosionsdauer															
	10 d		20 d		30 d		60 d		90 d		180 d		360 d		720 d	
	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>
Si	28,6	0,120	47,0	0,197	54,3	0,228	59,8	0,251	52,6	0,221	53,4	0,224	61,0	0,256	56,3	0,236
B	10,1	0,220	20,4	0,445	24,7	0,538	31,7	0,691	31,8	0,693	33,0	0,719	37,9	0,826	38,8	0,846
Li	3,21	0,238	6,06	0,450	7,12	0,528	9,60	0,713	9,49	0,704	9,78	0,726	11,3	0,839	11,7	0,868
Na	21,0	0,263	41,2	0,515	48,6	0,608	63,7	0,796	63,6	0,793	60,9	0,761	68,8	0,860	72,1	0,901
Rb	0,10	0,182	0,16	0,291	0,16	0,291	0,21	0,383	0,31	0,565	0,24	0,437	0,24	0,437	0,19	0,346
Cs	1,34	0,221	1,82	0,300	1,74	0,287	2,01	0,332	3,11	0,513	1,98	0,327	1,99	0,329	1,08	0,178
Ba	0,07	0,016	0,25	0,056	0,18	0,040	0,19	0,042	0,38	0,085	0,33	0,074	0,17	0,038	0,18	0,040
Mo	1,61	0,247	2,94	0,452	3,77	0,579	4,78	0,734	5,41	0,831	5,40	0,829	5,52	0,848	5,47	0,840
La	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
Nd	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
Fe	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-

< N = nicht nachweisbar

**Tab. A.11:** Raumtemperatur, 1,0 g Eisen, Wasser

	Korrosionsdauer															
	10 d		20 d		30 d		60 d		90 d		180 d		360 d		720 d	
	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>
Si	29,7	0,125	47,6	0,200	50,0	0,210	60,4	0,254	57,7	0,242	54,4	0,228	62,1	0,261	49,6	0,208
B	10,7	0,233	19,1	0,416	24,7	0,538	32,2	0,702	32,9	0,717	33,9	0,739	39,2	0,855	37,0	0,807
Li	3,45	0,256	5,87	0,436	7,46	0,554	9,79	0,727	9,49	0,704	10,3	0,764	11,9	0,883	11,6	0,861
Na	22,7	0,284	40,4	0,505	52,2	0,653	64,9	0,811	64,2	0,803	62,4	0,780	72,9	0,911	70,5	0,881
Rb	0,10	0,182	0,17	0,310	0,20	0,364	0,19	0,346	0,20	0,364	0,21	0,383	0,22	0,401	0,19	0,346
Cs	1,30	0,215	1,91	0,315	2,06	0,340	1,75	0,289	1,73	0,286	1,77	0,292	1,69	0,279	1,12	0,185
Ba	0,06	0,013	0,21	0,047	0,21	0,047	0,29	0,065	0,22	0,049	0,31	0,069	0,15	0,033	0,24	0,053
Mo	1,68	0,258	3,23	0,496	3,71	0,570	4,88	0,750	5,30	0,814	4,85	0,745	5,50	0,845	5,57	0,856
La	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
Nd	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
Fe	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-

&lt; N = nicht nachweisbar

**Tab. A.12:** Raumtemperatur, Stahl, Wasser

	Korrosionsdauer															
	10 d		20 d		30 d		60 d		90 d		180 d		360 d		720 d	
	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>
Si	19,6	0,082	38,4	0,161	47,2	0,197	50,0	0,210	59,3	0,249	40,1	0,168	75,5	0,317	64,2	0,270
B	8,60	0,187	21,0	0,458	24,2	0,528	36,8	0,802	42,9	0,935	55,4	1,208	58,5	1,275	49,9	1,088
Li	2,79	0,207	6,37	0,473	7,35	0,546	11,2	0,831	12,0	0,891	18,5	1,373	19,9	1,477	16,3	1,210
Na	17,8	0,223	42,9	0,536	50,5	0,631	74,8	0,935	79,4	0,993	114	1,425	118	1,475	98,6	1,233
Rb	0,08	0,146	0,18	0,328	0,20	0,364	0,22	0,401	0,25	0,455	0,41	0,747	0,32	0,583	0,20	0,364
Cs	1,15	0,190	1,65	0,272	2,32	0,383	2,10	0,347	2,12	0,350	3,09	0,510	2,30	0,380	1,08	0,178
Ba	0,05	0,011	0,31	0,069	0,24	0,053	0,19	0,042	0,22	0,049	0,32	0,071	0,13	0,029	0,16	0,036
Mo	0,65	0,100	1,88	0,289	2,17	0,333	4,16	0,639	5,50	0,845	6,08	0,934	6,91	1,061	6,67	1,025
La	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
Nd	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
Fe	1,16	-	1,50	-	1,93	-	0,70	-	0,30	-	0,30	-	< N	-	< N	-

&lt; N = nicht nachweisbar

**Tab. A.13:** 50 °C, kein Eisen, Wasser

	Korrosionsdauer															
	10 d		20 d		30 d		60 d		90 d		180 d		360 d		720 d	
	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>
Si	138	0,580	170	0,714	172	0,722	188	0,790	177	0,743	215	0,903	209	0,878	210	0,882
B	67,3	1,467	108	2,354	121	2,638	159	3,466	171	3,728	198	4,316	218	4,752	214	4,665
Li	20,0	1,484	30,7	2,279	35,9	2,664	45,3	3,362	49,0	3,637	58,3	4,327	65,5	4,861	62,9	4,668
Na	119	1,488	176	2,200	196	2,450	266	3,325	276	3,450	354	4,425	366	4,575	374	4,675
Rb	0,35	0,638	0,34	0,619	0,33	0,601	0,27	0,492	0,39	0,710	0,44	0,801	0,37	0,674	0,41	0,747
Cs	2,99	0,494	2,50	0,413	2,29	0,378	2,66	0,439	2,40	0,396	2,19	0,362	2,16	0,357	2,11	0,348
Ba	0,09	0,020	0,10	0,022	0,09	0,020	0,03	0,007	0,15	0,033	0,10	0,022	0,13	0,029	0,11	0,025
Mo	10,8	1,659	16,6	2,550	20,3	3,118	23,5	3,610	26,7	4,101	31,9	4,900	33,6	5,161	33,7	5,176
La	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
Nd	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
Fe	< N	-	< N	-	< N	-	0,10	-	0,43	-	0,21	-	< N	-	0,27	-

< N = nicht nachweisbar

**Tab. A.14:** 50 °C, 0,2 g Eisen, Wasser

	Korrosionsdauer															
	10 d		20 d		30 d		60 d		90 d		180 d		360 d		720 d	
	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>
Si	135	0,567	173	0,727	184	0,773	193	0,811	186	0,781	213	0,895	235	0,987	211	0,886
B	68,2	1,487	112	2,442	134	2,921	164	3,575	177	3,859	203	4,425	235	5,123	220	4,796
Li	21,2	1,573	32,4	2,405	38,5	2,857	46,7	3,466	51,9	3,852	60,4	4,483	70,1	5,203	65,6	4,869
Na	122	1,525	185	2,313	215	2,688	283	3,538	290	3,625	359	4,488	405	5,063	402	5,025
Rb	0,26	0,474	0,45	0,820	0,29	0,528	0,29	0,528	0,41	0,747	0,44	0,801	0,35	0,638	0,44	0,801
Cs	2,34	0,386	3,27	0,540	2,13	0,352	2,64	0,436	2,47	0,408	2,28	0,376	2,15	0,355	2,30	0,380
Ba	0,09	0,020	0,11	0,025	0,09	0,020	0,08	0,018	0,15	0,033	0,09	0,020	0,12	0,027	0,10	0,022
Mo	11,2	1,720	17,4	2,673	21,4	3,287	24,7	3,794	27,8	4,270	32,8	5,038	36,5	5,606	36,0	5,530
La	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
Nd	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
Fe	< N	-	< N	-	< N	-	0,13	-	0,49	-	0,16	-	< N	-	0,29	-

< N = nicht nachweisbar

**Tab. A.15:** 50°C, 1,0 g Eisen, Wasser

	Korrosionsdauer															
	10 d		20 d		30 d		60 d		90 d		180 d		360 d		720 d	
	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>
Si	140	0,588	181	0,760	192	0,806	196	0,823	199	0,836	220	0,924	237	0,995	223	0,937
B	72,1	1,572	125	2,725	153	3,335	177	3,859	201	4,382	220	4,796	269	5,864	282	6,148
Li	21,4	1,588	32,7	2,427	39,6	2,939	50,0	3,711	57,6	4,275	66,5	4,936	79,5	5,900	85,6	6,353
Na	123	1,538	196	2,450	248	3,100	302	3,775	326	4,075	396	4,950	492	6,150	523	6,538
Rb	0,34	0,619	0,29	0,528	0,30	0,546	0,32	0,583	0,48	0,874	0,48	0,874	0,44	0,801	0,54	0,984
Cs	2,80	0,462	2,18	0,360	2,15	0,355	2,69	0,444	2,79	0,461	2,47	0,408	2,57	0,355	2,85	0,471
Ba	0,09	0,020	0,10	0,022	0,09	0,020	0,06	0,013	0,05	0,011	0,04	0,009	0,14	0,031	0,12	0,027
Mo	11,5	1,776	18,7	2,872	22,9	3,517	26,6	4,086	32,5	4,992	36,9	5,668	46,0	7,066	49,6	7,619
La	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
Nd	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
Fe	< N	-	< N	-	< N	-	0,14	-	0,42	-	0,19	-	< N	-	0,41	-

&lt; N = nicht nachweisbar

**Tab. A.16:** 50°C, Stahl, Wasser

	Korrosionsdauer															
	10 d		20 d		30 d		60 d		90 d		180 d		360 d		720 d	
	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	Mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>
Si	140	0,590	173	0,736	188	0,789	185	0,778	193	0,811	211	0,885	208	0,873	201	0,843
B	69,5	1,515	116	2,524	140	3,059	160	3,488	176	3,843	195	4,249	214	4,662	210	4,578
Li	20,3	1,509	31,9	2,370	35,5	2,633	46,2	3,427	49,7	3,691	59,3	4,398	62,9	4,665	62,4	4,628
Na	123	1,540	178	2,219	200	2,504	274	3,420	284	3,556	346	4,329	376	4,699	383	4,786
Rb	0,29	0,528	0,30	0,546	0,27	0,492	0,28	0,510	0,38	0,692	0,42	0,765	0,45	0,820	0,42	0,765
Cs	2,54	0,419	2,36	0,390	1,99	0,329	2,68	0,442	2,36	0,390	2,28	0,376	2,36	0,424	2,19	0,362
Ba	0,09	0,02	0,09	0,020	0,10	0,022	0,06	0,013	0,09	0,020	0,09	0,020	0,13	0,029	0,10	0,022
Mo	10,5	1,613	16,9	2,596	20,4	3,133	22,9	3,517	26,4	4,055	31,3	4,808	33,7	5,176	33,3	5,115
La	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
Nd	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
Fe	0,23	-	< N	-	< N	-	0,13	-	0,39	-	0,28	-	< N	-	0,27	-

&lt; N = nicht nachweisbar

**Tab. A.17:** 80 °C, kein Eisen, Wasser

	Korrosionsdauer															
	10 d		20 d		30 d		60 d		90 d		180 d		360 d		720 d	
	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>
Si	281	1,180	256	1,075	273	1,147	310	1,302	274	1,151	342	1,436	353	1,483	363	1,525
B	233	5,079	266	5,799	261	5,690	290	6,322	296	6,453	306	6,671	317	6,911	343	7,477
Li	65,3	4,847	77,5	5,752	75,7	5,618	80,6	5,982	83,6	6,205	84,1	6,242	89,2	6,620	95,3	7,073
Na	384	4,800	433	5,413	421	5,263	457	5,713	465	5,813	487	6,088	529	6,613	530	6,625
Rb	0,40	0,729	0,32	0,583	0,32	0,583	0,31	0,565	0,58	1,056	0,58	1,056	0,46	0,838	0,67	1,220
Cs	2,64	0,436	1,62	0,267	1,71	0,282	1,11	0,183	3,50	0,578	3,47	0,573	2,75	0,454	3,95	0,652
Ba	0,11	0,025	0,11	0,025	0,14	0,031	0,12	0,027	0,24	0,053	0,24	0,053	0,17	0,038	0,24	0,053
Mo	34,6	5,315	39,7	6,098	38,3	5,883	42,5	6,528	43,3	6,651	44,9	6,897	49,0	7,526	49,6	7,619
La	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
Nd	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
Fe	< N	-	< N	-	< N	-	0,85	-	0,24	-	0,22	-	< N	-	0,60	-

< N = nicht nachweisbar

**Tab. A.18:** 80 °C, 0,2 g Eisen, Wasser

	Korrosionsdauer															
	10 d		20 d		30 d		60 d		90 d		180 d		360 d		720 d	
	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>
Si	282	1,184	254	1,067	281	1,180	317	1,331	269	1,130	338	1,420	325	1,365	310	1,302
B	235	5,123	276	6,017	304	6,627	312	6,802	322	7,020	344	7,499	347	7,565	354	7,717
Li	69,0	5,121	81,0	6,012	84,5	6,272	86,1	6,390	87,7	6,509	93,9	6,969	99,3	7,370	99,7	7,400
Na	400	5,000	452	5,650	470	5,875	492	6,150	496	6,200	553	6,913	567	7,088	546	6,825
Rb	0,37	0,674	0,36	0,656	0,28	0,510	0,27	0,492	0,62	1,129	0,72	1,311	0,43	0,783	0,69	1,257
Cs	2,44	0,403	1,78	0,293	1,61	0,266	1,08	0,178	3,75	0,619	4,11	0,679	2,68	0,442	4,17	0,688
Ba	0,12	0,027	0,12	0,027	0,13	0,029	0,11	0,025	0,20	0,045	0,05	0,011	0,16	0,036	0,25	0,056
Mo	36,3	5,576	42,4	6,513	44,6	6,851	46,7	7,173	47,5	7,296	52,7	8,095	55,1	8,463	52,5	8,064
La	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
Nd	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
Fe	< N	-	< N	-	< N	-	0,94	-	0,27	-	0,16	-	< N	-	0,62	-

< N = nicht nachweisbar

**Tab. A.19:** 80°C, 1,0 g Eisen, Wasser

	Korrosionsdauer															
	10 d		20 d		30 d		60 d		90 d		180 d		360 d		720 d	
	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>
Si	277	1,163	256	1,075	282	1,184	339	1,424	275	1,155	361	1,516	315	1,323	303	1,273
B	251	5,472	348	7,586	384	8,371	423	9,221	464	10,12	507	11,05	524	11,42	744	16,22
Li	71,9	5,336	94,1	6,984	105	7,793	111	8,238	118	8,758	128	9,500	140	10,39	163	12,10
Na	411	5,138	531	6,638	600	7,500	650	8,125	706	8,825	787	9,838	791	9,888	1104	13,80
Rb	0,36	0,656	0,29	0,528	0,33	0,601	0,36	0,656	0,80	1,457	0,88	1,603	0,65	1,184	1,31	2,386
Cs	2,44	0,403	1,71	0,282	1,92	0,316	1,48	0,244	4,93	0,814	5,26	0,868	4,40	0,726	8,14	1,344
Ba	0,10	0,022	0,11	0,025	0,11	0,025	0,08	0,018	0,22	0,049	0,22	0,049	0,18	0,040	0,30	0,067
Mo	38,0	5,837	51,3	7,880	57,4	8,817	65,8	10,11	71,5	10,98	79,6	12,23	80,9	12,43	117	17,97
La	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
Nd	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
Fe	< N	-	< N	-	< N	-	1,42	-	0,38	-	0,19	-	< N	-	1,41	-

&lt; N = nicht nachweisbar

**Tab. A.20:** 80°C, Stahl, Wasser

	Korrosionsdauer															
	10 d		20 d		30 d		60 d		90 d		180 d		360 d		720 d	
	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>
Si	281	1,180	249	1,046	280	1,176	324	1,361	257	1,079	345	1,449	345	1,449	355	1,491
B	231	5,036	253	5,515	271	5,908	295	6,431	279	6,082	333	7,259	328	7,150	338	7,368
Li	77,5	5,752	74,2	5,507	75,8	5,626	80,4	5,967	78,6	5,834	95,4	7,081	94,8	7,036	91,9	6,821
Na	433	5,413	407	5,088	428	5,350	466	5,825	434	5,425	470	5,875	516	6,450	529	6,613
Rb	0,37	0,674	0,26	0,474	0,31	0,565	0,24	0,437	0,63	1,148	0,59	1,075	0,39	0,710	0,69	1,257
Cs	2,37	0,391	1,46	0,241	1,67	0,276	0,95	0,157	3,58	0,591	3,49	0,576	2,30	0,380	3,81	0,629
Ba	0,10	0,022	0,13	0,029	0,14	0,031	0,10	0,022	0,10	0,022	0,20	0,045	0,17	0,038	0,07	0,016
Mo	39,7	6,098	37,1	5,699	38,4	5,898	43,1	6,620	41,20	6,328	48,50	7,450	49,9	7,665	48,8	7,496
La	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
Nd	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
Fe	< N	-	< N	-	0,15	-	0,82	-	0,26	-	0,28	-	< N	-	0,71	-

&lt; N = nicht nachweisbar

**Tab. A.21:** Raumtemperatur, kein Eisen, Salzlösung II

	Korrosionsdauer															
	10 d		20 d		30 d		60 d		90 d		180 d		360 d		720 d	
	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>
Si	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
B	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	0,70	0,015	1,03	0,022	2,24	0,049	3,54	0,077
Li	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	0,40	0,030	0,52	0,039	0,73	0,054
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	0,02	0,036	0,02	0,036	0,02	0,036	0,01	0,018	0,01	0,018	0,02	0,018	0,02	0,036	< N	-
Cs	0,16	0,027	0,17	0,028	0,18	0,030	0,14	0,023	0,16	0,026	0,21	0,035	0,22	0,036	0,26	0,043
Ba	0,16	0,036	0,21	0,047	0,23	0,051	0,14	0,031	0,15	0,033	0,19	0,042	0,14	0,031	1,04	0,232
Mo	0,05	0,008	0,06	0,009	0,06	0,009	0,03	0,005	0,04	0,006	0,07	0,011	0,14	0,022	< N	-
La	0,04	0,010	0,02	0,015	0,06	0,015	0,04	0,010	0,05	0,013	0,07	0,018	0,09	0,023	0,09	0,023
Nd	0,07	0,006	0,10	0,008	0,11	0,009	0,08	0,007	0,11	0,009	0,13	0,011	0,20	0,017	0,16	0,013
Fe	< N	-	< N	-	< N	-	1,15	-	0,63	-	1,63	-	< N	-	< N	-

< N = nicht nachweisbar

**Tab. A.22:** Raumtemperatur, 0,2 g Eisen, Salzlösung II

	Korrosionsdauer															
	10 d		20 d		30 d		60 d		90 d		180 d		360 d		720 d	
	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>
Si	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
B	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	1,99	0,043	4,90	0,107	7,02	0,153	8,70	0,190
Li	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	1,03	0,076	1,93	0,143	2,62	0,194
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	0,01	0,018	0,02	0,036	0,02	0,036	0,01	0,018	0,02	0,036	0,04	0,073	0,07	0,128	0,10	0,182
Cs	0,16	0,026	0,16	0,026	0,18	0,030	0,20	0,033	0,26	0,043	0,52	0,086	0,86	0,142	1,28	0,211
Ba	0,17	0,038	0,19	0,042	0,21	0,047	0,20	0,045	0,22	0,049	0,44	0,098	0,64	0,143	1,75	0,390
Mo	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
La	0,02	0,005	0,01	0,003	0,01	0,003	0,01	0,003	0,03	0,008	0,05	0,013	0,12	0,030	0,22	0,056
Nd	0,02	0,002	0,01	0,001	0,01	0,001	0,01	0,001	0,03	0,002	0,05	0,004	0,09	0,007	0,18	0,015
Fe	67,4	-	99,3	-	141	-	109	-	304	-	303	-	120	-	162	-

< N = nicht nachweisbar

**Tab. A.23:** Raumtemperatur, 1,0 g Eisen, Salzlösung II

	Korrosionsdauer															
	10 d		20 d		30 d		60 d		90 d		180 d		360 d		720 d	
	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>
Si	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
B	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	2,44	0,053	6,65	0,145	11,7	0,255	12,2	0,266
Li	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	1,63	0,121	3,20	0,238	4,63	0,344
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	0,01	0,018	0,01	0,018	0,02	0,036	0,02	0,036	0,03	0,055	0,06	0,109	0,12	0,219	0,20	0,364
Cs	0,15	0,024	0,17	0,028	0,17	0,028	0,23	0,038	0,33	0,054	0,77	0,127	1,41	0,233	2,32	0,383
Ba	0,19	0,042	0,21	0,047	0,21	0,047	0,24	0,053	0,27	0,060	0,61	0,136	1,11	0,247	2,46	0,548
Mo	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
La	0,02	0,005	0,01	0,003	0,01	0,003	0,01	0,003	0,02	0,005	0,05	0,013	0,09	0,023	0,26	0,066
Nd	0,01	0,001	< N	-	< N	-	0,01	0,001	0,02	0,002	0,04	0,003	0,05	0,004	0,19	0,016
Fe	103	-	100	-	220	-	228	-	333	-	320	-	409	-	313	-

&lt; N = nicht nachweisbar

**Tab. A.24:** Raumtemperatur, Stahl, Salzlösung II

	Korrosionsdauer															
	10 d		20 d		30 d		60 d		90 d		180 d		360 d		720 d	
	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>
Si	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
B	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	1,14	0,025	3,07	0,067	4,84	0,106	6,10	0,133
Li	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	0,74	0,055	1,21	0,090	1,82	0,135
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	0,01	0,018	0,02	0,036	0,02	0,036	0,02	0,036	0,02	0,036	0,03	0,055	0,04	0,073	0,07	0,128
Cs	0,16	0,026	0,18	0,030	0,19	0,031	0,19	0,031	0,23	0,038	0,36	0,059	0,55	0,091	1,81	0,299
Ba	0,23	0,051	0,22	0,049	0,23	0,051	0,22	0,049	0,19	0,042	0,34	0,076	0,41	0,091	1,57	0,350
Mo	0,03	0,005	< N	-	0,01	0,002	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
La	0,03	0,008	0,04	0,010	0,05	0,013	0,05	0,013	0,06	0,015	0,08	0,020	0,12	0,030	0,16	0,040
Nd	0,03	0,002	0,04	0,003	0,05	0,004	0,01	0,001	0,09	0,007	0,07	0,006	0,14	0,012	0,11	0,009
Fe	2,02	-	6,42	-	14,1	-	29,5	-	42,0	-	61,9	-	53,7	-	42,5	-

&lt; N = nicht nachweisbar

**Tab. A.25:** 50 °C, kein Eisen, Salzlösung II

	Korrosionsdauer															
	10 d		20 d		30 d		60 d		90 d		180 d		360 d		720 d	
	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>
Si	< N	-	1,00	0,004	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
B	2,50	0,055	2,49	0,054	2,46	0,054	3,07	0,067	2,66	0,058	3,30	0,072	4,82	0,105	27,0	0,589
Li	0,33	0,024	0,78	0,058	0,90	0,067	0,9	0,073	0,94	0,069	1,23	0,091	2,15	0,160	9,23	0,685
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	0,02	0,036	0,02	0,036	0,02	0,036	0,02	0,036	0,01	0,018	0,02	0,036	0,05	0,091	0,34	0,619
Cs	0,29	0,048	0,38	0,063	0,39	0,064	0,48	0,079	0,60	0,099	0,62	0,102	0,77	0,127	4,03	0,665
Ba	0,22	0,049	0,27	0,060	0,27	0,060	< N	-	0,05	0,011	0,40	0,089	0,53	0,118	2,65	0,591
Mo	< N	-	0,04	0,006	0,03	0,005	0,03	0,005	< N	-	1,33	0,204	2,14	0,329	3,08	0,473
La	0,08	0,020	0,12	0,030	0,12	0,030	0,14	0,035	0,17	0,043	0,15	0,038	0,64	0,162	1,30	0,329
Nd	0,15	0,012	0,25	0,021	0,23	0,019	0,28	0,023	0,28	0,023	0,25	0,021	0,34	0,028	1,15	0,095
Fe	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-

< N = nicht nachweisbar

**Tab. A.26:** 50 °C, 0,2 g Eisen, Salzlösung II

	Korrosionsdauer															
	10 d		20 d		30 d		60 d		90 d		180 d		360 d		720 d	
	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>
Si	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
B	3,73	0,081	6,81	0,148	7,27	0,158	15,1	0,329	16,9	0,368	19,4	0,423	45,0	0,981	51,9	1,131
Li	0,72	0,053	2,15	0,160	2,55	0,189	4,58	0,340	6,06	0,450	7,76	0,576	15,3	1,136	19,4	1,440
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	0,05	0,091	0,08	0,146	0,09	0,164	0,20	0,364	0,22	0,401	0,34	0,619	0,55	1,002	0,79	1,439
Cs	0,67	0,111	1,15	0,190	1,29	0,213	2,52	0,416	3,05	0,504	4,03	0,665	7,03	1,161	8,75	1,445
Ba	0,54	0,120	0,89	0,198	0,93	0,207	1,06	0,236	0,62	0,138	2,71	0,604	5,10	1,137	5,59	1,246
Mo	< N	-	< N	-	< N	-	0,09	0,014	< N	-	< N	-	0,22	0,034	< N	-
La	0,22	0,056	0,43	0,109	0,49	0,124	0,83	0,210	0,86	0,217	1,33	0,336	1,65	0,417	1,91	0,483
Nd	0,24	0,020	0,59	0,049	0,62	0,051	0,82	0,068	0,88	0,073	1,06	0,088	1,18	0,098	1,06	0,088
Fe	308	-	407	-	385	-	210	-	110	-	193	-	582	-	0,85	-

< N = nicht nachweisbar

**Tab. A.27:** 50°C, 1,0 g Eisen, Salzlösung II

	Korrosionsdauer															
	10 d		20 d		30 d		60 d		90 d		180 d		360 d		720 d	
	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>
Si	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
B	3,92	0,085	8,60	0,187	11,4	0,249	19,1	0,416	23,2	0,506	40,1	0,874	91,8	2,001	110	2,398
Li	2,85	0,212	3,80	0,282	4,11	0,305	6,82	0,506	7,14	0,530	13,8	1,024	32,6	2,420	37,8	2,806
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	0,05	0,091	0,11	0,200	0,16	0,291	0,30	0,546	0,32	0,583	0,66	1,202	1,17	2,131	1,78	3,242
Cs	0,79	0,130	1,47	0,243	2,07	0,342	3,71	0,613	3,91	0,646	7,36	1,215	14,6	2,410	18,9	3,120
Ba	0,60	0,134	1,10	0,245	1,52	0,339	1,95	0,435	4,80	1,070	8,63	1,924	10,6	2,363	12,5	2,786
Mo	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	0,53	0,081	< N	-	< N	-
La	0,12	0,030	0,40	0,101	0,60	0,152	0,91	0,230	1,11	0,281	1,81	0,458	1,87	0,473	2,32	0,586
Nd	0,09	0,007	0,40	0,033	0,62	0,051	0,87	0,072	0,64	0,053	1,09	0,090	1,12	0,093	1,20	0,100
Fe	425	-	576	-	669	-	583	-	703	-	638	-	858	-	893	-

&lt; N = nicht nachweisbar

**Tab. A.28:** 50°C, Stahl, Salzlösung II

	Korrosionsdauer															
	10 d		20 d		30 d		60 d		90 d		180 d		360 d		720 d	
	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>
Si	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
B	2,64	0,058	3,90	0,085	5,04	0,110	9,55	0,208	12,0	0,262	14,2	0,310	23,7	0,517	38,0	0,828
Li	0,43	0,032	1,30	0,096	1,73	0,128	2,95	0,219	3,43	0,255	5,12	0,380	8,67	0,643	14,0	1,039
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	0,03	0,055	0,05	0,091	0,06	0,109	0,09	0,164	0,15	0,273	0,20	0,364	0,28	0,510	0,66	1,202
Cs	0,43	0,071	0,67	0,111	0,88	0,145	1,40	0,231	1,99	0,329	2,52	0,416	3,70	0,611	7,23	1,194
Ba	0,32	0,071	0,50	0,111	0,65	0,145	0,41	0,091	< N	-	1,66	0,370	2,61	0,582	4,67	1,041
Mo	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-
La	0,04	0,010	0,08	0,020	0,15	0,038	0,23	0,058	0,39	0,099	0,60	0,152	0,65	0,164	0,69	0,174
Nd	0,02	0,002	0,07	0,006	0,16	0,013	0,25	0,021	0,45	0,037	0,69	0,057	0,57	0,047	0,37	0,031
Fe	42,0	-	76,7	-	79,5	-	69,0	-	45,8	-	99,5	-	147	-	30,1	-

&lt; N = nicht nachweisbar

**Tab. A.29:** 80 °C, kein Eisen, Salzlösung II

	Korrosionsdauer															
	10 d		20 d		30 d		60 d		90 d		180 d		360 d		720 d	
	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>
Si	1,40	0,006	1,73	0,007	2,01	0,008	1,62	0,007	< N	-	1,90	0,008	< N	-	2,06	0,009
B	4,20	0,092	8,19	0,179	10,0	0,218	14,5	0,316	17,1	0,373	23,0	0,501	58,0	1,264	164	3,575
Li	1,85	0,137	4,49	0,333	5,05	0,375	5,38	0,399	7,92	0,588	7,99	0,593	15,5	1,150	52,5	3,897
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	0,05	0,091	0,11	0,200	0,14	0,255	0,09	0,164	0,13	0,237	0,33	0,601	0,47	0,856	1,96	3,570
Cs	0,74	0,122	1,49	0,246	1,81	0,299	1,23	0,203	3,00	0,495	4,41	0,728	5,95	0,982	22,3	3,682
Ba	0,54	0,120	1,05	0,234	1,28	0,285	1,82	0,406	2,19	0,488	2,36	0,526	4,04	0,901	13,9	3,098
Mo	0,26	0,040	0,84	0,129	0,98	0,151	0,79	0,121	0,94	0,144	2,03	0,312	3,34	0,513	7,36	1,130
La	0,32	0,081	0,67	0,169	0,84	0,212	0,30	0,076	0,48	0,121	1,11	0,281	1,52	0,384	4,81	1,216
Nd	0,55	0,046	0,99	0,082	1,22	0,101	0,50	0,042	0,97	0,081	1,45	0,120	2,14	0,178	2,93	0,243
Fe	0,61	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-	< N	-

< N = nicht nachweisbar

**Tab. A.30:** 80 °C, 0,2 g Eisen, Salzlösung II

	Korrosionsdauer															
	10 d		20 d		30 d		60 d		90 d		180 d		360 d		720 d	
	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>
Si	1,00	0,004	1,18	0,005	< N	-	2,91	0,012	< N	-	2,57	0,011	< N	-	3,90	0,016
B	19,7	0,429	29,2	0,637	51,1	1,114	61,9	1,349	78,7	1,716	111	2,420	167	3,641	191	4,164
Li	7,59	0,563	11,7	0,868	20,9	1,551	24,4	1,811	25,2	1,870	39,2	2,909	68,2	5,062	70,7	5,247
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	0,26	0,474	0,41	0,747	0,69	1,257	1,12	2,040	1,84	3,352	1,89	3,443	2,79	5,082	3,40	6,193
Cs	3,39	0,560	5,04	0,832	8,58	1,417	11,9	1,965	21,2	3,500	21,4	3,533	33,3	5,498	38,1	6,290
Ba	2,51	0,559	3,64	0,811	6,26	1,395	6,80	1,516	10,5	2,340	13,9	3,098	24,5	5,461	24,8	5,528
Mo	< N	-	< N	-	< N	-	0,40	0,061	0,07	0,011	0,38	0,058	0,10	0,015	0,53	0,081
La	1,13	0,286	1,29	0,326	2,17	0,549	2,06	0,521	1,19	0,301	3,23	0,817	6,13	1,550	8,50	2,149
Nd	1,32	0,110	1,29	0,107	2,43	0,202	2,33	0,193	0,53	0,044	3,37	0,280	4,82	0,400	8,37	0,695
Fe	423	-	437	-	452	-	27,1	-	93,6	-	489	-	2277	-	994	-

< N = nicht nachweisbar

**Tab. A.31:** 80°C, 1,0 g Eisen, Salzlösung II

	Korrosionsdauer															
	10 d		20 d		30 d		60 d		90 d		180 d		360 d		720 d	
	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>
Si	1,10	0,005	< N	-	0,58	0,002	< N	-	< N	-	0,55	0,002	< N	-	< N	-
B	31,1	0,678	62,7	1,367	76,5	1,668	120	2,616	153	3,335	279	6,082	384	8,371	445	9,701
Li	12,1	0,898	24,9	1,848	31,1	2,308	40	2,969	57,4	4,260	99,1	7,355	159	11,80	203	15,07
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	0,43	0,783	0,89	1,621	1,06	1,931	1,92	3,497	2,50	4,554	4,58	8,342	5,66	10,31	9,47	17,25
Cs	5,50	0,908	11,1	1,833	13,1	2,163	19,8	3,269	27,9	4,606	52,0	8,585	87,4	14,43	105	17,34
Ba	4,03	0,898	8,10	1,805	9,54	2,126	12,5	2,786	19,7	4,391	35,0	7,802	63,0	14,04	69,8	15,56
Mo	< N	-	< N	-	< N	-	0,50	0,077	0,48	0,074	0,45	0,069	0,03	0,005	0,57	0,088
La	1,47	0,372	1,43	0,362	1,37	0,346	2,06	0,521	1,59	0,402	3,68	0,930	4,27	1,079	6,87	1,737
Nd	1,36	0,113	0,68	0,056	1,36	0,113	1,11	0,092	0,72	0,060	1,96	0,163	2,28	0,189	3,28	0,272
Fe	958	-	1559	-	1488	-	1669	-	1794	-	1535	-	1527	-	1673	-

&lt; N = nicht nachweisbar

**Tab. A.32:** 80°C, Stahl, Salzlösung II

	Korrosionsdauer															
	10 d		20 d		30 d		60 d		90 d		180 d		360 d		720 d	
	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>	mg/l	g/m <sup>2</sup>
Si	0,90	0,004	0,72	0,003	0,77	0,003	0,66	0,003	< N	-	0,81	0,003	< N	-	< N	-
B	9,00	0,196	11,7	0,255	17,1	0,373	24,7	0,538	34,0	0,741	55,2	1,203	108	2,354	142	3,096
Li	3,05	0,226	5,47	0,406	7,62	0,566	9,08	0,674	10,7	0,794	18,4	1,366	35,2	2,613	50,9	3,778
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	0,11	0,200	0,17	0,310	0,24	0,437	0,43	0,783	0,46	0,839	0,96	1,749	1,28	2,332	2,40	4,372
Cs	1,39	0,229	2,27	0,375	3,14	0,518	4,86	0,802	5,16	0,852	10,4	1,717	15,8	2,609	26,9	4,441
Ba	1,01	0,225	1,59	0,354	2,14	0,477	2,33	0,519	3,73	0,831	7,10	1,583	11,3	2,519	17,2	3,834
Mo	< N	-	< N	-	< N	-	0,41	0,063	1,84	0,283	0,95	0,146	0,23	0,035	0,52	0,080
La	0,13	0,033	0,20	0,051	0,22	0,056	0,33	0,083	0,32	0,081	2,88	0,728	3,51	0,887	4,33	1,095
Nd	0,12	0,010	0,19	0,016	0,20	0,017	0,29	0,024	0,33	0,027	2,61	0,217	3,11	0,258	2,79	0,232
Fe	19,8	-	24,5	-	7,26	-	11,6	-	1,22	-	479	-	857	-	957	-

&lt; N = nicht nachweisbar

### VIII. pH-Werte und Freisetzungsraten von Si, Mg, Na und Ca der Durchfluss- experimente (Kap. 4.2.2)

**Tab. A.33:** ohne Ferrihydrit

Versuchsdauer [Tage]	pH-Wert	Durchfluss [ml/min]	Freisetzungsraten [mol/(m <sup>2</sup> · s)]			
			Si	Mg	Na	Ca
1,02	4,21	1,90	$7,77 \cdot 10^{-7}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$	$2,36 \cdot 10^{-7}$	$3,03 \cdot 10^{-7}$
1,13	4,18	1,97	$8,18 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^{-7}$	$2,61 \cdot 10^{-7}$
4,77	4,02	1,88	$5,56 \cdot 10^{-7}$	$8,12 \cdot 10^{-6}$	$2,67 \cdot 10^{-7}$	$3,51 \cdot 10^{-7}$
4,85	4,06	1,91	$5,60 \cdot 10^{-7}$	$8,20 \cdot 10^{-6}$	$1,18 \cdot 10^{-7}$	$1,37 \cdot 10^{-7}$
5,84	4,03	1,94	$5,20 \cdot 10^{-7}$	$7,09 \cdot 10^{-6}$	$1,81 \cdot 10^{-7}$	$1,25 \cdot 10^{-7}$
6,05	4,15	1,83	$4,51 \cdot 10^{-7}$	$6,67 \cdot 10^{-6}$	$4,09 \cdot 10^{-7}$	$1,73 \cdot 10^{-7}$
6,78	4,14	2,08	$4,91 \cdot 10^{-7}$	$7,28 \cdot 10^{-6}$	$1,41 \cdot 10^{-7}$	$1,25 \cdot 10^{-7}$
7,86	4,06	1,93	$4,35 \cdot 10^{-7}$	$5,94 \cdot 10^{-6}$	$1,07 \cdot 10^{-7}$	-
8,75	4,05	1,96	$3,50 \cdot 10^{-7}$	$4,44 \cdot 10^{-6}$	$1,18 \cdot 10^{-7}$	-
8,95	4,11	1,85	$2,89 \cdot 10^{-7}$	$4,32 \cdot 10^{-6}$	$9,77 \cdot 10^{-8}$	-
9,04	4,11	1,85	$3,19 \cdot 10^{-7}$	$3,86 \cdot 10^{-6}$	$1,06 \cdot 10^{-7}$	-
11,02	4,17	1,88	$1,79 \cdot 10^{-7}$	$2,44 \cdot 10^{-6}$	$3,53 \cdot 10^{-7}$	-
11,85	4,19	1,85	$1,51 \cdot 10^{-7}$	$2,22 \cdot 10^{-6}$	$2,72 \cdot 10^{-7}$	$4,63 \cdot 10^{-8}$
12,08	4,20	1,80	$1,78 \cdot 10^{-7}$	$1,96 \cdot 10^{-6}$	$2,33 \cdot 10^{-7}$	-
12,98	4,22	1,76	$1,29 \cdot 10^{-7}$	$1,76 \cdot 10^{-6}$	$2,08 \cdot 10^{-7}$	$2,68 \cdot 10^{-8}$
13,15	4,22	1,80	$1,33 \cdot 10^{-7}$	$1,65 \cdot 10^{-6}$	$3,70 \cdot 10^{-7}$	$8,79 \cdot 10^{-8}$
14,20	4,23	1,82	$1,26 \cdot 10^{-7}$	$1,47 \cdot 10^{-6}$	$2,17 \cdot 10^{-7}$	$2,05 \cdot 10^{-8}$
15,92	4,07	1,75	$8,38 \cdot 10^{-8}$	$1,03 \cdot 10^{-6}$	$2,24 \cdot 10^{-7}$	$2,43 \cdot 10^{-8}$
17,04	4,24	1,68	$9,22 \cdot 10^{-8}$	$9,02 \cdot 10^{-7}$	$6,40 \cdot 10^{-7}$	$9,50 \cdot 10^{-8}$
18,93	4,14	1,72	$8,10 \cdot 10^{-8}$	$7,97 \cdot 10^{-7}$	$2,53 \cdot 10^{-7}$	$2,43 \cdot 10^{-7}$
22,00	4,12	0,77	$7,61 \cdot 10^{-8}$	$5,10 \cdot 10^{-7}$	$2,68 \cdot 10^{-7}$	$1,38 \cdot 10^{-7}$
24,98	4,19	0,85	$9,67 \cdot 10^{-8}$	$7,17 \cdot 10^{-7}$	$3,89 \cdot 10^{-7}$	$2,11 \cdot 10^{-7}$
25,02	4,16	0,75	$7,17 \cdot 10^{-8}$	$4,77 \cdot 10^{-7}$	$5,18 \cdot 10^{-7}$	$1,80 \cdot 10^{-7}$
25,95	4,40	0,88	$1,07 \cdot 10^{-7}$	$6,65 \cdot 10^{-7}$	$4,45 \cdot 10^{-7}$	$2,25 \cdot 10^{-7}$
27,96	4,23	0,83	$9,91 \cdot 10^{-8}$	$5,73 \cdot 10^{-7}$	$4,57 \cdot 10^{-7}$	$2,63 \cdot 10^{-7}$
28,06	4,25	0,89	$1,15 \cdot 10^{-7}$	$6,43 \cdot 10^{-7}$	$4,61 \cdot 10^{-7}$	$2,47 \cdot 10^{-7}$
28,80	4,24	0,85	$1,16 \cdot 10^{-7}$	$5,47 \cdot 10^{-7}$	$4,72 \cdot 10^{-7}$	$2,85 \cdot 10^{-7}$
30,04	4,22	0,45	$1,23 \cdot 10^{-7}$	$5,25 \cdot 10^{-7}$	$4,37 \cdot 10^{-7}$	$2,86 \cdot 10^{-7}$
32,75	4,21	0,44	$1,53 \cdot 10^{-7}$	$5,23 \cdot 10^{-7}$	$5,83 \cdot 10^{-7}$	$3,60 \cdot 10^{-7}$
34,80	4,20	0,43	$1,92 \cdot 10^{-7}$	$5,81 \cdot 10^{-7}$	$6,21 \cdot 10^{-7}$	$4,04 \cdot 10^{-7}$
42,80	4,24	0,43	$3,56 \cdot 10^{-7}$	$7,42 \cdot 10^{-7}$	$7,86 \cdot 10^{-7}$	$5,25 \cdot 10^{-7}$
47,02	4,24	0,43	$4,31 \cdot 10^{-7}$	$8,05 \cdot 10^{-7}$	$8,60 \cdot 10^{-7}$	$5,87 \cdot 10^{-7}$

Versuchsdauer [Tage]	pH-Wert	Durchfluss [ml/min]	Freisetzungsraten [mol/(m <sup>2</sup> · s)]			
			Si	Mg	Na	Ca
50,96	4,27	0,42	$4,91 \cdot 10^{-7}$	$9,25 \cdot 10^{-7}$	$9,40 \cdot 10^{-7}$	$6,27 \cdot 10^{-7}$
53,79	4,29	0,42	$5,60 \cdot 10^{-7}$	$9,55 \cdot 10^{-7}$	$9,55 \cdot 10^{-7}$	$6,52 \cdot 10^{-7}$
55,75	4,28	0,42	$6,20 \cdot 10^{-7}$	$9,70 \cdot 10^{-7}$	$9,70 \cdot 10^{-7}$	$6,58 \cdot 10^{-7}$
57,81	4,28	0,42	$6,32 \cdot 10^{-7}$	$9,70 \cdot 10^{-7}$	$9,70 \cdot 10^{-7}$	$6,61 \cdot 10^{-7}$
60,93	4,29	0,42	$7,17 \cdot 10^{-7}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$	$9,99 \cdot 10^{-7}$	$6,96 \cdot 10^{-7}$
62,98	4,28	0,43	$6,97 \cdot 10^{-7}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$	$7,11 \cdot 10^{-7}$
64,98	4,27	0,41	$6,32 \cdot 10^{-7}$	$9,85 \cdot 10^{-7}$	$9,77 \cdot 10^{-7}$	$6,52 \cdot 10^{-7}$
67,94	4,25	0,42	$7,57 \cdot 10^{-7}$	$1,17 \cdot 10^{-6}$	$1,07 \cdot 10^{-6}$	$7,30 \cdot 10^{-7}$
68,79	4,26	0,39	$7,69 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$9,92 \cdot 10^{-7}$	$6,68 \cdot 10^{-7}$
70,78	4,28	0,39	$6,77 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$	$9,85 \cdot 10^{-7}$	$6,68 \cdot 10^{-7}$
76,91	4,30	0,38	$7,01 \cdot 10^{-7}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$	$9,40 \cdot 10^{-7}$	$6,43 \cdot 10^{-7}$
80,20	4,28	0,38	$7,29 \cdot 10^{-7}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$9,48 \cdot 10^{-7}$	$6,68 \cdot 10^{-7}$
81,80	4,27	0,37	$7,09 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$	$9,40 \cdot 10^{-7}$	$6,61 \cdot 10^{-7}$
83,10	4,25	0,38	$6,69 \cdot 10^{-7}$	$9,92 \cdot 10^{-7}$	$9,33 \cdot 10^{-7}$	$6,43 \cdot 10^{-7}$
83,82	4,25	0,37	$7,89 \cdot 10^{-7}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$	$9,11 \cdot 10^{-7}$	$6,24 \cdot 10^{-7}$
89,76	4,42	0,39	$7,61 \cdot 10^{-7}$	$9,55 \cdot 10^{-7}$	$8,52 \cdot 10^{-7}$	$5,71 \cdot 10^{-7}$
90,77	4,43	0,37	$7,77 \cdot 10^{-7}$	$9,02 \cdot 10^{-7}$	$8,23 \cdot 10^{-7}$	$5,50 \cdot 10^{-7}$

Tab. A.34: mit Ferrihydrit

Versuchsdauer [Tage]	pH-Wert	Durchfluss [ml/min]	Freisetzungsraten [mol/(m <sup>2</sup> · s)]			
			Si	Mg	Ca	Na
0,17	4,13	2,01	$1,74 \cdot 10^{-8}$	$7,67 \cdot 10^{-7}$	-	-
1,23	4,13	1,93	$1,27 \cdot 10^{-8}$	$2,37 \cdot 10^{-7}$	-	-
2,28	4,13	1,96	$1,42 \cdot 10^{-8}$	$8,87 \cdot 10^{-8}$	-	-
3,17	4,12	1,73	$1,59 \cdot 10^{-8}$	$1,16 \cdot 10^{-7}$	-	-
4,08	4,05	1,93	$4,51 \cdot 10^{-8}$	$6,50 \cdot 10^{-8}$	-	-
5,15	4,04	2,01	$8,22 \cdot 10^{-9}$	$6,10 \cdot 10^{-8}$	-	-
6,34	4,06	1,91	$1,31 \cdot 10^{-8}$	$1,02 \cdot 10^{-7}$	-	-
7,44	4,05	1,97	$1,49 \cdot 10^{-8}$	$8,80 \cdot 10^{-8}$	-	-
8,26	4,05	1,93	$1,57 \cdot 10^{-8}$	$9,32 \cdot 10^{-8}$	-	-
9,21	4,05	1,98	$2,31 \cdot 10^{-8}$	$1,11 \cdot 10^{-7}$	-	-
10,24	4,09	1,99	$2,05 \cdot 10^{-8}$	$1,23 \cdot 10^{-7}$	-	$1,03 \cdot 10^{-7}$
11,02	4,07	1,96	$2,14 \cdot 10^{-8}$	$1,43 \cdot 10^{-7}$	-	$1,33 \cdot 10^{-7}$
12,27	4,08	1,99	$3,07 \cdot 10^{-8}$	$2,13 \cdot 10^{-7}$	$2,78 \cdot 10^{-7}$	$2,02 \cdot 10^{-7}$
13,38	4,15	1,96	$3,50 \cdot 10^{-8}$	$2,21 \cdot 10^{-7}$	$2,74 \cdot 10^{-7}$	$1,97 \cdot 10^{-7}$

Versuchsdauer [Tage]	pH-Wert	Durchfluss [ml/min]	Freisetzungsraten [mol/(m <sup>2</sup> · s)]			
			Si	Mg	Ca	Na
14,26	4,16	1,97	$4,75 \cdot 10^{-8}$	$2,62 \cdot 10^{-7}$	$2,11 \cdot 10^{-7}$	$2,58 \cdot 10^{-7}$
15,39	4,15	2,01	$5,76 \cdot 10^{-8}$	$3,02 \cdot 10^{-7}$	$2,08 \cdot 10^{-7}$	$3,01 \cdot 10^{-7}$
16,34	4,15	2,00	$6,69 \cdot 10^{-8}$	$3,33 \cdot 10^{-7}$	$2,58 \cdot 10^{-7}$	$3,03 \cdot 10^{-7}$
17,32	4,17	1,95	$8,14 \cdot 10^{-8}$	$4,01 \cdot 10^{-7}$	$2,95 \cdot 10^{-7}$	$3,78 \cdot 10^{-7}$
18,18	4,16	1,95	$8,62 \cdot 10^{-8}$	$3,88 \cdot 10^{-7}$	$3,57 \cdot 10^{-7}$	$4,01 \cdot 10^{-7}$
21,39	4,17	0,84	$1,49 \cdot 10^{-7}$	$4,89 \cdot 10^{-7}$	$3,08 \cdot 10^{-7}$	$5,80 \cdot 10^{-7}$
22,32	4,17	0,93	$1,92 \cdot 10^{-7}$	$5,94 \cdot 10^{-7}$	$3,66 \cdot 10^{-7}$	$6,75 \cdot 10^{-7}$
23,35	4,20	0,96	$2,39 \cdot 10^{-7}$	$8,65 \cdot 10^{-7}$	$5,09 \cdot 10^{-7}$	$7,14 \cdot 10^{-7}$
25,53	4,21	0,98	$2,74 \cdot 10^{-7}$	$6,99 \cdot 10^{-7}$	$4,53 \cdot 10^{-7}$	$8,38 \cdot 10^{-7}$
26,25	4,19	1,00	$3,14 \cdot 10^{-7}$	$7,50 \cdot 10^{-7}$	$5,16 \cdot 10^{-7}$	$8,74 \cdot 10^{-7}$
28,21	4,16	0,95	$3,52 \cdot 10^{-7}$	$7,59 \cdot 10^{-7}$	$4,88 \cdot 10^{-7}$	$8,45 \cdot 10^{-7}$
29,38	4,15	0,91	$3,77 \cdot 10^{-7}$	$7,43 \cdot 10^{-7}$	$5,28 \cdot 10^{-7}$	$8,45 \cdot 10^{-7}$
31,11	4,16	0,98	$4,63 \cdot 10^{-7}$	$9,25 \cdot 10^{-7}$	$5,68 \cdot 10^{-7}$	$9,77 \cdot 10^{-7}$
32,20	4,16	0,96	$5,16 \cdot 10^{-7}$	$9,02 \cdot 10^{-7}$	$5,50 \cdot 10^{-7}$	$9,55 \cdot 10^{-7}$
35,26	4,23	0,98	$5,68 \cdot 10^{-7}$	$9,92 \cdot 10^{-7}$	$6,27 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$
36,30	4,20	0,96	$6,77 \cdot 10^{-7}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$	$6,27 \cdot 10^{-7}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$
37,07	4,21	1,15	$6,52 \cdot 10^{-7}$	$1,08 \cdot 10^{-6}$	$6,58 \cdot 10^{-7}$	$1,16 \cdot 10^{-6}$
38,15	4,29	0,49	$6,32 \cdot 10^{-7}$	$9,55 \cdot 10^{-7}$	$6,34 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$
39,11	4,21	0,50	$6,00 \cdot 10^{-7}$	$9,40 \cdot 10^{-7}$	$6,49 \cdot 10^{-7}$	$1,08 \cdot 10^{-6}$
41,23	4,23	0,48	$6,16 \cdot 10^{-7}$	$9,77 \cdot 10^{-7}$	$6,34 \cdot 10^{-7}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$
43,18	4,26	0,49	$6,08 \cdot 10^{-7}$	$9,17 \cdot 10^{-7}$	$5,93 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$
44,20	4,36	0,49	$6,85 \cdot 10^{-7}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$	$5,71 \cdot 10^{-7}$	$1,03 \cdot 10^{-6}$
45,10	4,27	0,48	$6,56 \cdot 10^{-7}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$5,81 \cdot 10^{-7}$	$9,77 \cdot 10^{-7}$
46,07	4,31	0,50	$6,93 \cdot 10^{-7}$	$1,03 \cdot 10^{-6}$	$5,53 \cdot 10^{-7}$	$9,92 \cdot 10^{-7}$
47,21	4,27	0,49	$6,24 \cdot 10^{-7}$	$1,06 \cdot 10^{-6}$	$5,71 \cdot 10^{-7}$	$8,45 \cdot 10^{-7}$
48,07	4,37	0,49	$6,65 \cdot 10^{-7}$	$1,10 \cdot 10^{-6}$	$6,43 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$
49,09	4,29	0,49	$6,93 \cdot 10^{-7}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$	$5,53 \cdot 10^{-7}$	$9,70 \cdot 10^{-7}$
50,10	4,26	0,47	$6,40 \cdot 10^{-7}$	$9,55 \cdot 10^{-7}$	$6,34 \cdot 10^{-7}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$
51,17	4,30	0,49	$6,73 \cdot 10^{-7}$	$1,11 \cdot 10^{-6}$	$6,77 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$
52,12	4,29	0,49	$6,77 \cdot 10^{-7}$	$1,11 \cdot 10^{-6}$	$6,58 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-6}$
53,25	4,30	0,49	$6,85 \cdot 10^{-7}$	$1,06 \cdot 10^{-6}$	$6,46 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$
57,15	4,29	0,50	$7,25 \cdot 10^{-7}$	$1,08 \cdot 10^{-6}$	$5,68 \cdot 10^{-7}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$
58,09	4,27	0,47	$6,81 \cdot 10^{-7}$	$9,92 \cdot 10^{-7}$	$5,99 \cdot 10^{-7}$	$9,63 \cdot 10^{-7}$
59,09	4,19	0,49	$6,44 \cdot 10^{-7}$	$1,08 \cdot 10^{-6}$	$6,21 \cdot 10^{-7}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$
60,08	4,18	0,48	$6,40 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$	$6,15 \cdot 10^{-7}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$
62,48	4,19	0,50	$7,61 \cdot 10^{-7}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$	$5,71 \cdot 10^{-7}$	$9,70 \cdot 10^{-7}$
63,17	4,24	0,49	$7,57 \cdot 10^{-7}$	$1,09 \cdot 10^{-6}$	$6,09 \cdot 10^{-7}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$
64,16	4,20	0,49	$7,09 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-6}$	$6,12 \cdot 10^{-7}$	$9,85 \cdot 10^{-7}$
65,15	4,17	0,50	$7,89 \cdot 10^{-7}$	$1,18 \cdot 10^{-6}$	$6,27 \cdot 10^{-7}$	$1,08 \cdot 10^{-6}$
66,12	4,15	0,49	$8,01 \cdot 10^{-7}$	$1,17 \cdot 10^{-6}$	$6,30 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$

Versuchsdauer [Tage]	pH-Wert	Durchfluss [ml/min]	Freisetzungsraten [mol/(m <sup>2</sup> · s)]			
			Si	Mg	Ca	Na
67,12	4,17	0,49	$8,18 \cdot 10^{-7}$	$1,03 \cdot 10^{-6}$	$6,15 \cdot 10^{-7}$	$9,70 \cdot 10^{-7}$
71,26	4,21	0,49	$7,93 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$	$6,09 \cdot 10^{-7}$	$9,92 \cdot 10^{-7}$
72,20	4,16	0,48	$7,77 \cdot 10^{-7}$	$1,08 \cdot 10^{-6}$	$5,84 \cdot 10^{-7}$	$9,85 \cdot 10^{-7}$
73,08	4,17	0,49	$7,37 \cdot 10^{-7}$	$1,09 \cdot 10^{-6}$	$6,21 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-6}$
74,11	4,15	0,49	$7,45 \cdot 10^{-7}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$5,81 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-6}$
77,25	4,23	0,50	$7,89 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-6}$	$5,99 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$
78,22	4,18	0,48	$7,57 \cdot 10^{-7}$	$1,06 \cdot 10^{-6}$	$5,84 \cdot 10^{-7}$	$1,12 \cdot 10^{-6}$
79,05	4,16	0,47	$7,29 \cdot 10^{-7}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$	$5,56 \cdot 10^{-7}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$
81,12	4,13	0,48	$7,49 \cdot 10^{-7}$	$9,70 \cdot 10^{-7}$	$5,47 \cdot 10^{-7}$	$9,77 \cdot 10^{-7}$
85,16	4,13	0,48	$6,89 \cdot 10^{-7}$	$9,55 \cdot 10^{-7}$	$5,16 \cdot 10^{-7}$	$9,26 \cdot 10^{-7}$
88,14	4,15	0,48	$6,69 \cdot 10^{-7}$	$9,47 \cdot 10^{-7}$	$5,22 \cdot 10^{-7}$	$9,40 \cdot 10^{-7}$

### IX. Breakdown-Wahrscheinlichkeiten der Kolloidversuche (Kap. 4.3)

**Tab. A.35:** Breakdown-Wahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit der Versuchsdauer

Versuchsdauer [Tage]	Glaskugeln	Glaskugeln	Versuchsdauer [Tage]	VG 98/12.2	VG 98/12.2
	d = 0,25 – 0,50 mm Bdw	d = 0,75 – 1,00 mm Bdw		Versuch 1 Bdw	Versuch 2 Bdw
0,02	0,010 ± 0,005	0,015 ± 0,005	0,02	0,005 ± 0,003	0,006 ± 0,003
0,09	0,012 ± 0,003	0,022 ± 0,006	0,07	0,005 ± 0,003	0,005 ± 0,003
0,17	0,013 ± 0,002	0,029 ± 0,006	0,16	0,006 ± 0,003	0,005 ± 0,003
0,25	0,013 ± 0,005	0,036 ± 0,005	0,80	0,024 ± 0,006	0,003 ± 0,002
0,33	0,011 ± 0,005	0,045 ± 0,010	1,00	0,023 ± 0,010	0,004 ± 0,004
0,93	0,030 ± 0,008	0,081 ± 0,005	1,18	0,022 ± 0,006	0,005 ± 0,003
1,04	0,024 ± 0,007	0,066 ± 0,016	2,11	0,017 ± 0,004	0,004 ± 0,003
1,10	0,029 ± 0,005	0,119 ± 0,019	3,10	0,012 ± 0,007	0,003 ± 0,002
1,29	0,034 ± 0,010	0,132 ± 0,009	3,88	0,007 ± 0,003	0,003 ± 0,003
1,38	0,031 ± 0,008	0,114 ± 0,011	5,04	0,011 ± 0,004	0,008 ± 0,005
2,04	0,045 ± 0,012	0,101 ± 0,014	5,88	0,006 ± 0,005	0,008 ± 0,004
2,29	0,054 ± 0,009	0,178 ± 0,010	6,82	0,004 ± 0,003	0,006 ± 0,003
3,19	0,049 ± 0,011	0,155 ± 0,014	7,83	0,008 ± 0,003	0,008 ± 0,004
3,35	0,054 ± 0,012	0,168 ± 0,020	9,08	0,004 ± 0,003	0,010 ± 0,006
4,00	0,060 ± 0,010	0,175 ± 0,018	9,95	0,005 ± 0,003	0,010 ± 0,004

Versuchsdauer [Tage]	Glaskugeln d = 0,25 – 0,50 mm	Glaskugeln d = 0,75 – 1,00 mm	Versuchsdauer [Tage]	VG 98/12.2 Versuch 1	VG 98/12.2 Versuch 2
	Bdw	Bdw		Bdw	Bdw
4,21	0,101 ± 0,012	0,215 ± 0,027	10,84	0,004 ± 0,002	0,009 ± 0,002
5,13	0,073 ± 0,011	0,216 ± 0,016	11,84	0,005 ± 0,002	0,011 ± 0,005
5,96	0,083 ± 0,014	0,250 ± 0,019	12,86	0,004 ± 0,003	0,008 ± 0,004
6,23	0,078 ± 0,011	0,214 ± 0,015	13,85	0,005 ± 0,003	0,005 ± 0,003
7,15	0,093 ± 0,015	0,267 ± 0,016	15,02	0,006 ± 0,003	0,005 ± 0,003
7,31	0,078 ± 0,013	0,227 ± 0,019	16,05	0,005 ± 0,003	0,005 ± 0,003
7,96	0,073 ± 0,010	0,212 ± 0,024	17,84	0,005 ± 0,003	0,004 ± 0,004
8,40	0,118 ± 0,015	0,291 ± 0,027	18,90	0,003 ± 0,003	0,004 ± 0,003
9,28	0,119 ± 0,019	0,316 ± 0,025	19,91	0,005 ± 0,003	0,005 ± 0,003
10,20	0,109 ± 0,010	0,337 ± 0,028	20,84	0,005 ± 0,002	0,005 ± 0,002
11,27	0,136 ± 0,018	0,425 ± 0,022	21,86	0,004 ± 0,002	0,004 ± 0,003
12,33	0,139 ± 0,013	0,360 ± 0,013	24,25	0,004 ± 0,002	0,002 ± 0,002
13,29	0,125 ± 0,015	0,350 ± 0,024	24,89	0,004 ± 0,003	0,005 ± 0,002
14,25	0,110 ± 0,014	0,317 ± 0,034	25,90	0,003 ± 0,002	0,004 ± 0,003
15,18	0,068 ± 0,008	0,318 ± 0,023	26,91	0,004 ± 0,003	0,004 ± 0,002
16,34	0,055 ± 0,009	0,331 ± 0,018	27,99	0,004 ± 0,002	0,004 ± 0,004
17,31	0,044 ± 0,009	0,387 ± 0,022	28,90	0,005 ± 0,002	0,006 ± 0,003
18,31	0,039 ± 0,011	0,364 ± 0,022			
19,28	0,031 ± 0,005	0,358 ± 0,028			
20,35	0,027 ± 0,008	0,403 ± 0,021			
21,35	0,022 ± 0,006	0,422 ± 0,016			
22,42	0,018 ± 0,005	0,374 ± 0,016			
23,29	0,017 ± 0,005	0,399 ± 0,024			
25,08	0,014 ± 0,008	0,422 ± 0,020			
26,23	0,013 ± 0,006	0,478 ± 0,024			
27,03	0,007 ± 0,005	0,425 ± 0,018			
28,98	0,009 ± 0,005	0,382 ± 0,019			

## 7. Abbildungsverzeichnis

<b>Abb. 2.1:</b>	Temperatur-Volumen-Verlauf bei der Kristallisation und der Glasbildung	8
<b>Abb. 2.2:</b>	Gesamtkorrelationsfunktion $T(r)$ von Silikatglas	10
<b>Abb. 2.3:</b>	Vergleich: Kristallgitter – Glasnetzwerk	11
	a) Kristallstruktur von Hoch-Cristobalit	
	b) Glasnetzwerk mit über Ecken verknüpften $\text{SiO}_4$ -Tetraedern in Silikatglas	
<b>Abb. 2.4:</b>	Skizze des Einbaus von $\text{Gd}^{3+}$ in eine Silikatglasstruktur mit oktaedrischer Koordination der umgebenden Sauerstoff-Atome	13
<b>Abb. 2.5:</b>	Modell der Clusterbildung von $\text{U}^{6+}$ -Ionen in einer Silikatglas-Struktur	15
	a) Einlagerung der pseudo-planaren $\text{U}^{6+}$ -Cluster in eine Silikatglas-Struktur	
	b) Detailliertere Ansicht der $\text{U}^{6+}$ -Cluster	
<b>Abb. 2.6:</b>	Schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse bei Erreichen der Si-Sättigungskonzentration	19
<b>Abb. 2.7:</b>	Löslichkeit von amorphem $\text{SiO}_2$ und Dissoziationsgrad von $\text{H}_4\text{SiO}_4$ in Abhängigkeit vom pH-Wert ( $I \approx 0$ , $T = 298 \text{ K}$ )	20
<b>Abb. 2.8:</b>	Entstehung von Alterations- und Sekundärphasenschichten während der Glaskorrosion	21
<b>Abb. 2.9:</b>	Schematische Darstellung möglicher Sorptionsprozesse: Adsorption, Inkorporation und Ionenaustausch an/in sekundären Phasen	25
<b>Abb. 2.10:</b>	Immobilisierung gelöster Radionuklide durch Inkorporation bzw. Adsorption an Sekundärphasen gegenüber Mobilisierung radiotoxischer Spezies durch ionischen und/oder kolloidalen Transport (Eigenkolloidbildung, Sorption an Fremdkolloiden) aus dem Nahfeld eines Endlagers	28
<b>Abb. 3.1:</b>	Schematische Darstellung der statischen Versuche im Stahlautoklaven.	37
<b>Abb. 3.2:</b>	Röntgendiffraktogramm des hergestellten 6-Linien-Ferrihydrits	39
<b>Abb. 3.3:</b>	Schematische Darstellung des Durchflussreaktors	40
<b>Abb. 3.4:</b>	Schematische Darstellung des TSS-Versuchs im Forschungsbergwerk Asse	42
<b>Abb. 3.5:</b>	Röntgendiffraktogramm des Salzes (Straßfurt Halit, 800m Teufe) aus dem Forschungsbergwerk Asse, in dem die Glasproben gelagert wurden	43
<b>Abb. 3.6:</b>	Entnahme der Glasproben nach 10,2 Jahren Lagerung in kompaktiertem Salz	43
<b>Abb. 3.7:</b>	Vergleich der Nachweisgrenzen von LIBD und PCS	45
<b>Abb. 3.8:</b>	Schematischer Aufbau der Laser-induzierten Breakdown-Detektion	46

<b>Abb. 3.9:</b>	Breakdown-Wahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von der Laserpulsenergie (MQ-Wasser)	48
<b>Abb. 3.10:</b>	Schematische Darstellung der Durchflusseexperimente mittels LIBD	49
<b>Abb. 4.1:</b>	Polykristallines Baryt-Aggregat $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$ auf in Lösung I korrodierter Glasoberfläche bei $S/V = 1000 \text{ m}^{-1}$	54
<b>Abb. 4.2:</b>	EDX-Spektrum des Baryt-Aggregates aus Abb. 4.1	54
<b>Abb. 4.3:</b>	REM-Aufnahme von $(\text{La,Ce,Nd,Gd})_2(\text{SO}_4)_3$ . Die Kristalle weisen einen hexagonalen Habitus auf ( $S/V = 10\,000 \text{ m}^{-1}$ , Lösung I)	55
<b>Abb. 4.4:</b>	EDX-Spektrum von $(\text{La,Ce,Nd,Gd})_2(\text{SO}_4)_3$	55
<b>Abb. 4.5:</b>	REM-Aufnahme einer mit hydratisierten Mg-Silikaten überzogenen Glasoberfläche und der darunterliegenden, an Cs, Zr und Gd angereicherten Gelschicht nach 7,5 Jahren Korrosion in Lösung I.	56
<b>Abb. 4.6:</b>	Einige kugelförmige Si-Aggregate um einen ca. 20 $\mu\text{m}$ großen Baryt-Kristall ( $S/V = 1000 \text{ m}^{-1}$ , Lösung I)	57
<b>Abb. 4.7:</b>	Zu Büscheln verwachsene, faserige, hydratisierte Ca-Mg-Silikate (Typ 1, $S/V = 10\,000 \text{ m}^{-1}$ , Lösung III)	58
<b>Abb. 4.8:</b>	EDX-Spektrum der SE-reichen Silikatfasern (Typ 1, $S/V = 10\,000 \text{ m}^{-1}$ , Lösung III)	58
<b>Abb. 4.9:</b>	Verwachsene, blättchenförmige, tonmineralartige Silikate (Typ 2, $S/V = 10\,000 \text{ m}^{-1}$ , Lösung III)	59
<b>Abb. 4.10:</b>	Kugelförmige Silikate, einige leistenförmige Baryte und kleine Powellit-Kristalle ( $S/V = 10\,000 \text{ m}^{-1}$ , Lösung III).	59
<b>Abb. 4.11:</b>	REM-Aufnahme von SE-Molybdat ( $S/V = 1000 \text{ m}^{-1}$ , Lösung I)	63
<b>Abb. 4.12:</b>	EDX-Spektrum der SE-Molybdate aus Abb. 4.11 ( $S/V = 1000 \text{ m}^{-1}$ , Lösung I)	63
<b>Abb. 4.13:</b>	REM-Aufnahme von Ba-SE-Molybdaten mit deutlich erkennbaren Ätzgruben ( $S/V = 10\,000 \text{ m}^{-1}$ , Lösung I)	64
<b>Abb. 4.14:</b>	Anhand der Mo-Konzentration in Lösung ( $\text{H}_2\text{O}$ , 25°C) ermittelte Löslichkeit von natürlichen und synthetischen Powelliten in Abhängigkeit vom pH-Wert	65
<b>Abb. 4.15:</b>	Speziesverteilung von $\text{H}_2\text{MoO}_4^-$ , $\text{HMoO}_4^-$ und $\text{MoO}_4^{2-}$ -Ionen in $\text{H}_2\text{O}$ einer Lösung mit $[\text{Mo}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ und $[\text{Ca}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$	66
<b>Abb. 4.16:</b>	$\text{CaMoO}_4$ -Kristalle (Lösung III, $S/V = 10\,000 \text{ m}^{-1}$ )	68
<b>Abb. 4.17:</b>	EDX-Spektrum der in Abb. 4.16 dargestellten Powellite	69
<b>Abb. 4.18:</b>	Elementverteilungsbilder (Ca, Mo, Si, Ba, La, Ce, Nd und Gd) von Powellit sowie den Kristall umgebenden SE-reichen Silikaten und Baryt	70
<b>Abb. 4.19:</b>	pH-Wert-Entwicklung in Lösung I in Abhängigkeit der Zeit	72
<b>Abb. 4.20:</b>	pH-Wert-Entwicklung in Lösung III in Abhängigkeit der Zeit	72
<b>Abb. 4.21:</b>	Elementfreisetzung nach 100 Tagen Korrosion in Wasser bei 80°C in Abhängigkeit vom pH-Wert	75

<b>Abb. 4.22:</b>	B-Freisetzung nach 100 Tagen Korrosion in MgCl <sub>2</sub> - und NaCl- reicher Salzlösung sowie in H <sub>2</sub> O bei 80°C in Abhängigkeit vom pH-Wert	76
<b>Abb. 4.23:</b>	Si-Freisetzung nach 100 Tagen Korrosion in 5 M MgCl <sub>2</sub> - und 5,5 M NaCl-Lösung bei 80°C in Abhängigkeit vom pH-Wert	77
<b>Abb. 4.24:</b>	pH-Werte und normalisierte Elementverluste (NL <sub>i</sub> -Werte) von Si, B und Mo zwischen 0,04 und 7,5 Jahren Korrosionsdauer	79
<b>Abb. 4.25:</b>	pH-Wert-Entwicklung der statischen Versuche in MQ-Wasser bei 80°C	90
<b>Abb. 4.26:</b>	NL <sub>i</sub> -Werte und Konzentrationen von B in MQ-Wasser in Abhängigkeit von der Korrosionszeit bei Raumtemperatur	91
<b>Abb. 4.27:</b>	NL <sub>i</sub> -Werte und Konzentrationen von B in MQ-Wasser in Abhängigkeit von der Korrosionszeit bei 50°C	91
<b>Abb. 4.28:</b>	NL <sub>i</sub> -Werte und Konzentrationen von B in MQ-Wasser in Abhängigkeit von der Korrosionszeit bei 80°C	92
<b>Abb. 4.29:</b>	Ca-Mg-Silikate auf den Glasoberflächen nach zwei Jahren Korrosion in MQ-Wasser (ohne Eisenzugabe)	94
<b>Abb. 4.30:</b>	EDX-Spektrum der Ca-Mg-Silikate aus Abb. 4.29.	94
<b>Abb. 4.31:</b>	Bildung von Ca-Phosphat nach Korrosion in Wasser bei 80°C mit Zugabe von 1,0 g elementarem Eisen	95
<b>Abb. 4.32:</b>	EDX-Spektrum des in Abb. 4.31 dargestellten Ca-Phosphat-Aggregats	95
<b>Abb. 4.33:</b>	Röntgendiffraktogramm des Eisenpulvers nach zwei Jahren Reaktionszeit in Wasser bei 80°C	96
<b>Abb. 4.34:</b>	Röntgendiffraktogramm des elementaren Eisenpulvers vor Einsatz in den Korrosionsexperimenten	97
<b>Abb. 4.35:</b>	Schematische Darstellung der Kieselsäure-Sorption an die oxidischen Schutzschichten (Passivierungsschichten) der Eisenpartikel	98
<b>Abb. 4.36:</b>	pH-Wert Entwicklung in Salzlösung II bei RT	99
<b>Abb. 4.37:</b>	pH-Wert Entwicklung in Salzlösung II bei 50°C	100
<b>Abb. 4.38:</b>	pH-Wert Entwicklung in Salzlösung II bei 80°C	100
<b>Abb. 4.39:</b>	NL <sub>i</sub> -Werte von B in Salzlösung II in Abhängigkeit von der Korrosionszeit bei Raumtemperatur	102
<b>Abb. 4.40:</b>	NL <sub>i</sub> -Werte von B in Salzlösung II in Abhängigkeit von der Korrosionszeit bei 50°C	102
<b>Abb. 4.41:</b>	NL <sub>i</sub> -Werte von B in Salzlösung II in Abhängigkeit von der Korrosionszeit bei 80°C	103
<b>Abb. 4.42:</b>	Schema der Elementfreisetzung bei einer 3-stufigen Glaskorrosion	104
<b>Abb. 4.43:</b>	Eisenkonzentrationen in Salzlösung II mit 0,2 g Fe-Zugabe in Abhängigkeit von der Korrosionsdauer und der Temperatur	106
<b>Abb. 4.44:</b>	Eisenkonzentrationen in Salzlösung II mit 1,0 g Fe-Zugabe in Abhängigkeit von der Korrosionsdauer und der Temperatur	107

<b>Abb. 4.45:</b>	Eisenkonzentrationen in Salzlösung II mit Stahl-Zugabe in Abhängigkeit von der Korrosionsdauer und der Temperatur	107
<b>Abb. 4.46:</b>	SE-Molybdat auf einer bei 80°C korrodierten Glasoberfläche nach zwei Jahren Korrosionszeit (ohne Eisenzugabe)	109
<b>Abb. 4.47:</b>	EDX-Spektrum der gut kristallisierten SE-Molybdate aus Abb. 4.46	109
<b>Abb. 4.48:</b>	REM-Aufnahme von SE-Molybdaten nach einem Jahr Korrosion in Salzlösung II bei Anwesenheit eines Stahlchips	110
<b>Abb. 4.49:</b>	EDX-Spektrum der blättchenförmigen SE-Molybdate aus Abb.4.48	110
<b>Abb. 4.50:</b>	Zu Büscheln verwachsene Fe-Si-Aggregate	111
<b>Abb. 4.51:</b>	Kugelförmige Fe-Silikatphasen auf den in Salzlösung II korrodierten Glasoberflächen nach 90 Tagen Korrosion bei Zugabe von 1,0 g Fe bei 80°C	112
<b>Abb. 4.52:</b>	EDX-Spektrum der in Abb. 4.51 dargestellten Fe-Silikate	112
<b>Abb. 4.53:</b>	Eiförmige Fe-Si-Silikate nach 720 Tagen Korrosion bei 80°C (Salzlösung II, 0,2 g Fe)	113
<b>Abb. 4.54:</b>	Korrosionsprodukte des Eisens nach zwei Jahren in Salzlösung II bei 50°C	114
<b>Abb. 4.55:</b>	Magnetit-Bildung nach 30 Tagen in Salzlösung II bei Raumtemperatur	114
<b>Abb. 4.56:</b>	Zeitlicher Verlauf der Si-Freisetzung während der Korrosion der Glasfritte VG 98/12.2 (pH = 4, 80°C) mit und ohne Ferrihydrit	118
<b>Abb. 4.57:</b>	Zeitlicher Verlauf der Mg-Freisetzung während der Korrosion der Glasfritte VG 98/12.2 (pH = 4, 80°C) mit und ohne Ferrihydrit	118
<b>Abb. 4.58:</b>	Zeitlicher Verlauf der Na-Freisetzung während der Korrosion der Glasfritte VG 98/12.2 (pH = 4, 80°C) mit und ohne Ferrihydrit	119
<b>Abb. 4.59:</b>	Zeitlicher Verlauf der Ca-Freisetzung während der Korrosion der Glasfritte VG 98/12.2 (pH = 4, 80°C) mit und ohne Ferrihydrit	119
<b>Abb. 4.60:</b>	Schematische Gegenüberstellung der Freisetzungsraten von Si, Na, Ca und Mg aus der Glasfritte VG 98/12.2 in Durchflussexperimenten (pH = 4, T = 80°C) in Abwesenheit bzw. Anwesenheit von Ferrihydrit-Kolloiden im Korrosionsmedium (MQ-Wasser)	120
<b>Abb. 4.61:</b>	Agglomerat von Ferrihydrit-Kolloiden nach Ultrafiltration einer Probenlösung nach 50 Tagen Korrosionsdauer	121
<b>Abb. 4.62:</b>	EDX-Spektrum der in Abb. 4.61 dargestellten Ferrihydrit-Kolloide	122
<b>Abb. 4.63:</b>	Glasoberfläche nach 10,2 Jahren Lagerung in kompaktiertem Salz bei 190 - 200°C	124
<b>Abb. 4.64:</b>	Ausgedehnte Abscheidungen von Fe-Ni-Cr-Chloriden	126
<b>Abb. 4.65:</b>	EDX-Spektrum der in Abb. 4.64 dargestellten Fe-Ni-Cr-Chloride	126
<b>Abb. 4.66:</b>	Ca-Mg-Silikate auf den Glasoberflächen bei 200°C (eingelagert mit Stahlfolie)	127
<b>Abb. 4.67:</b>	EDX-Spektrum der in Abb. 4.66 abgebildeten Ca-Mg-Silikate	127

<b>Abb. 4.68:</b>	Etwa 10 µm große Abscheidung von Ca-Ba-Molybdaten (200 °C, mit Stahlfolie)	128
<b>Abb. 4.69:</b>	EDX-Spektrum der oben abgebildeten Ca-Ba-Molybdate	128
<b>Abb. 4.70:</b>	Mechanismen des Eiseneinflusses auf die Glaskorrosion und die Sekundärphasenbildung in Salzlösungen	131
<b>Abb. 4.71:</b>	Breakdown-Wahrscheinlichkeiten in den Lösungen der Korrosionsexperimente mit der Fritte VG 98/12.2 und den Glaskugeln der Firma Roth in Abhängigkeit der Korrosionsdauer	132
<b>Abb. 4.72:</b>	Lichtmikroskopische Aufnahme der Glaskugeln Fa. Roth (d = 0,25 mm - 0,50 mm)	134
<b>Abb. 4.73:</b>	Lichtmikroskopische Aufnahme der Glaskugeln Fa. Roth (d = 0,75 mm - 1,00 mm)	134
<b>Abb. 4.74:</b>	Lichtmikroskopische Aufnahme der Glasfritte VG 98/12.2	135
<b>Abb. 4.75:</b>	Lichtmikroskopische Aufnahme der Glaskugeln Fa. Roth (d = 0,75 mm - 1,00 mm) nach Versuchsende	136
<b>Abb. 4.76:</b>	REM-Aufnahme eines Alumosilikat-Agglomerat nach Ultrafiltration der Probenlösung aus den Versuchen mit den Glaskugeln der Fa. Roth	138
<b>Abb. 4.77:</b>	EDX-Spektrum der in Abb. 4.76 dargestellten Alumosilikate	138
<b>Abb. 4.78:</b>	REM-Aufnahme von Ti-haltigen Agglomeraten	139
<b>Abb. 4.79:</b>	EDX-Spektrum der Ti-haltigen Agglomerate aus Abb. 4.78	139
<b>Abb. 4.80:</b>	REM-Aufnahme Ca-reicher Phasen abgetrennt aus den Kolloidbildungsexperimenten	140
<b>Abb. 4.81:</b>	EDX-Spektrum der in Abb. 4.80 dargestellten Ca-reichen Phasen	140
<b>Anhang</b>		
<b>Abb. A.1:</b>	Elementverteilungsbilder von Al, Mg, Si, Na, Ca, Te, Ti und Fe im hergestellten Glas „GP-WAK Ia“. Sie zeigen eine einheitliche Verteilung der Elemente im Glas	149

## 8. Tabellenverzeichnis

<b>Tab. 2.1:</b>	Zusammensetzungen der Salzlösungen I - III	6
<b>Tab. 2.2:</b>	Durchschnittliche Anzahl benachbarter U-Atome und Anzahl der Atome eines Uran-Clusters in Abhängigkeit der $\text{UO}_3$ -Konzentration in einem Glas der Zusammensetzung $(0,25 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,75 \text{ SiO}_2)_{1-x} (\text{UO}_3)_x$	14
<b>Tab. 2.3:</b>	Sekundärphasen bei 190 °C (Lösung I)	23
<b>Tab. 2.4:</b>	Sekundärphasen bei 190 °C (Lösung II)	23
<b>Tab. 2.5:</b>	Sekundärphasen bei 190 °C (Lösung III)	24
<b>Tab. 3.1:</b>	Versuchsansätze pro Temperatur und Einlagerungsdauer	36
<b>Tab. 3.2:</b>	d-Werte und $2\Theta$ - Werte (Cu- $K\alpha$ ) von Ferrihydrit	39
<b>Tab. 3.3:</b>	Zusammensetzung der Glasfritte „VG 98/12.2“ und der Glasperlen der Firma Roth	47
<b>Tab. 4.1:</b>	pH-Werte der Proben vor und nach dem Korrosionsexperiment	51
<b>Tab. 4.2:</b>	Elementkonzentrationen in Lösung I und III nach 7,5 Jahren Korrosion bei 190 °C	51
<b>Tab. 4.3:</b>	Normierte Elementverluste bei Reaktion mit Lösung I	74
<b>Tab. 4.4:</b>	Normierte Elementverluste bei Reaktion mit Lösung III	74
<b>Tab. 4.5:</b>	Normierte Elementverluste bei Reaktion mit Salzlösung III ( $S/V = 10\,000 \text{ m}^{-1}$ , 190 °C)	78
<b>Tab. 4.6:</b>	Sättigungsindizes (SI) fester Phasen in Lösung I	83
<b>Tab. 4.7:</b>	Sättigungsindizes (SI) fester Phasen in Lösung III	83
<b>Tab. 4.8:</b>	Elementkonzentrationen in den Korrosionsmedien der LIBD-Versuche mit den Glaskugeln der Firma Roth	135

### Anhang

<b>Tab. A.1:</b>	Glaszusammensetzungen	147
<b>Tab. A.2:</b>	Stahlzusammensetzung	150
<b>Tabellen der pH-Werte (Kap. 4.2.1)</b>		152
<b>Tab. A.3:</b>	Raumtemperatur, Wasser	152
<b>Tab. A.4:</b>	50 °C, Wasser	152

---

<b>Tab. A.5:</b>	80 °C, Wasser	152
<b>Tab. A.6:</b>	Raumtemperatur, Salzlösung II	153
<b>Tab. A.7:</b>	50 °C, Salzlösung II	153
<b>Tab. A.8:</b>	80 °C, Salzlösung II	153
<b>Tabellen der Lösungszusammensetzungen und <math>NL_r</math>-Werte (Kap. 4.2.1)</b>		154
<b>Tab. A.9:</b>	Raumtemperatur, kein Eisen, Wasser	154
<b>Tab. A.10:</b>	Raumtemperatur, 0,2 g Eisen, Wasser	154
<b>Tab. A.11:</b>	Raumtemperatur, 1,0 g Eisen, Wasser	155
<b>Tab. A.12:</b>	Raumtemperatur, Stahl, Wasser	155
<b>Tab. A.13:</b>	50 °C, kein Eisen, Wasser	156
<b>Tab. A.14:</b>	50 °C, 0,2 g Eisen, Wasser	156
<b>Tab. A.15:</b>	50 °C, 1,0 g Eisen, Wasser	157
<b>Tab. A.16:</b>	50 °C, Stahl, Wasser	157
<b>Tab. A.17:</b>	80 °C, kein Eisen, Wasser	158
<b>Tab. A.18:</b>	80 °C, 0,2 g Eisen, Wasser	158
<b>Tab. A.19:</b>	80 °C, 1,0 g Eisen, Wasser	159
<b>Tab. A.20:</b>	80 °C, Stahl, Wasser	159
<b>Tab. A.21:</b>	Raumtemperatur, kein Eisen, Salzlösung II	160
<b>Tab. A.22:</b>	Raumtemperatur, 0,2 g Eisen, Salzlösung II	160
<b>Tab. A.23:</b>	Raumtemperatur, 1,0 g Eisen, Salzlösung II	161
<b>Tab. A.24:</b>	Raumtemperatur, Stahl, Salzlösung II	161
<b>Tab. A.25:</b>	50 °C, kein Eisen, Salzlösung II	162
<b>Tab. A.26:</b>	50 °C, 0,2 g Eisen, Salzlösung II	162
<b>Tab. A.27:</b>	50 °C, 1,0 g Eisen, Salzlösung II	163
<b>Tab. A.28:</b>	50 °C, Stahl, Salzlösung II	163
<b>Tab. A.29:</b>	80 °C, kein Eisen, Salzlösung II	164
<b>Tab. A.30:</b>	80 °C, 0,2 g Eisen, Salzlösung II	164
<b>Tab. A.31:</b>	80 °C, 1,0 g Eisen, Salzlösung II	165
<b>Tab. A.32:</b>	80 °C, Stahl, Salzlösung II	165

<b>pH-Werte und Freisetzungsraten von Si, Mg, Na und Ca der Durchflusseexperimente (Kap. 4.2.2)</b>	166
<b>Tab. A.33:</b> ohne Ferrihydrit	166
<b>Tab. A.34:</b> mit Ferrihydrit	167
<b>Breakdown-Wahrscheinlichkeiten der Kolloidversuche (Kap. 4.3)</b>	169
<b>Tab. A.35:</b> Breakdown-Wahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit der Versuchsdauer	169

## 9. Abkürzungsverzeichnis

a	Aktivität
a	Jahr
Å	Angström ( $10^{-10}$ m)
$A_{\min}$	reaktive Oberfläche
$a_r$	Rate [m/s]
Bdw	Breakdown-Wahrscheinlichkeit
BET	Brunnauer, Emmett und Teller
C	Coulomb (elektrische Ladung)
c	Konzentration
CCD	Charge Coupled Device (ladungsgekoppeltes Halbleiterbauelement)
cm	Zentimeter
D	Diffusionskoeffizient
d	Tag
d	Duchmesser
dp	Wahrscheinlichkeit
$D(r)$	Differentialverteilungsfunktion
DLVO	Deryagin - Landau und Verwey - Overbeek
d-Werte	Netzebenenabstände
e	Elementarladung ( $1,60219 \cdot 10^{-19}$ C)
$E_a$	Aktivierungsenergie
EDX	energiedispersiver Röntgendetektor
Eh	Redoxpotenzial
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure (Röntgenabsorptions-Feinstrukturanalyse)
F	Feldstärke
f	Funktion
FE-REM	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop
$f_i$	Gewichtsanteil
g	Gramm
G	Probeneinwaage
$g(r)$	Atompaar-Verteilungsfunktion
Gew.-%	Gewichtsprozent
HAW	High Active Waste (hochradioaktiver Abfall)
HMW	Harvie-Møller-Weare
I	Ionenstärke

I	Stromstärke
IAP	Ionenaktivitätsprodukt
ICP-AES	induktiv-plasmagekoppelte Atomemissionsspektroskopie
ICP-MS	induktiv-plasmagekoppelte Massenspektroskopie
J	Joule
K	Kelvin
k. A.	Keine Angabe
$k_0$	Ratenkonstante
kD	Kilodalton
kg	Kilogramm
$K_{sp}$	Löslichkeitsprodukt (Gleichgewichtskonstante)
kV	Kilovolt
kW	Kilowatt
l	Liter
LIBD	Laser-induzierte Breakdown-Detektion
M	mol/l
M $\Omega$	Megaohm
mg	Milligramm
mJ	Millijoule
ml	Milliliter
mol	Mol ( $6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen)
MQ	MilliQ
mW	Milliwatt
n	Anzahl
NL <sub>i</sub>	normierter Elementverlust
nm	Nanometer
PCS	Photonenkorrelationspektroskopie
ppb	Parts per Billion ( $10^{-9}$ g/g)
ppm	Parts per Million ( $10^{-6}$ g/g)
ppt	Parts per Trillion ( $10^{-12}$ g/g)
PZT	Piezo Electrical Transducer (piezoelektrischer Wandler)
Q	Menge
r	Abstand
r	Auflösungsrate [mol/(m <sup>2</sup> · s)]
R	allgemeine Gaskonstante (8,314 J/(K·mol))
$r_0$	Geschwindigkeitskonstante
$r_A$	Ionenradius eines Anions
REM	Rasterelektronenmikroskop

---

$r_K$	Ionenradius eines Kations
$r_{\text{pump}}$	Pumprate
s	Sekunde
S	Oberfläche
$S_0$	spezifische Oberfläche
SE	Seltene Erden (Elemente)
SI	Sättigungsindex
T	Temperatur
t	Zeit
$T(r)$	Gesamtkorrelationsfunktion
$T_g$	Transformationstemperatur
$T_k$	Kristallisationstemperatur
TSS	Thermische Simulation der Streckenlagerung
upm	Umdrehungen pro Minute
V	Volumen
XANES	X-ray Absorption Near-Edge Structure (kantennahe Röntgenabsorptions-Feinstrukturanalyse)
XRD	X-ray Diffraction (Röntgendiffraktometrie)
$z_A$	Wertigkeit eines Anions
$z_K$	Wertigkeit eines Kations
$\beta$	Hydrolysekonstante
$\rho_0$	Anzahldichte
$\Delta G$	freie Reaktionsenthalpie
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
$\mu\text{g}$	Mikrogramm
$\mu\text{m}$	Mikrometer
$2\theta$	Röntgenwinkelbereich
$\sigma$	Nettoreaktionsordnung



## 10. Literaturverzeichnis

- Aagaard, P., Helgeson, H. (1982):** Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions, I. Theoretical considerations, American Journal of Science, **282**, S. 237-285
- Abdelouas, A., Crovisier, J.-L., Lutze, W., Müller, R., Bernotat, W. (1995):** Structure and chemical properties of surface layer developed on R7T7 simulated nuclear waste glass altered in brine at 190°C, European Journal of Mineralogy, **7**, S. 1101-1113
- Abdelouas, A., Crovisier, J.-L., Lutze, W., Grambow, B., Dran, J.-C., Müller, R. (1997):** Surface layers on a borosilicate nuclear waste glass corroded in MgCl<sub>2</sub> solution, Journal of Nuclear Materials, **240**, S. 100-111
- Advocat, T., Jollivet, P., Minet, Y., Luckscheiter, B., Grambow, B., Gens, R., Lemmens, K., van Iseghem, P., Aertsens, M., Pirlet, V., Curti, E. (1999):** Experimental and modeling studies to formulate a nuclear waste glass source term in representative geological disposal conditions, Project report, European Commission, Nuclear Science and Technology, EUR 19120 EN
- Antonio, M.R., Soderholm, L., Ellison, A.J.G. (1997):** Local environments of erbium and lutetium in sodium silicate glasses, Journal of Alloys and compounds, **250**, S. 536-540
- Artinger, R., Kienzler, B., Schübler, W., Kim J.I. (1998):** Effects of humic substances on the <sup>241</sup>Am migration in a sandy aquifer: column experiments with Gorleben groundwater/sediment systems, Journal of Contaminant Hydrology, **35**, S. 261-275
- atw (2002):** Kernenergie: Weltreport 2001, atw, Internationale Zeitschrift für Kernenergie, **47**, S. 263-269
- Baes, C.F., Mesmer, R.E. (1976):** The hydrolysis of cations, Wiley, New York

- Bart, G., Zwicky, H.U., Aerne, E.T., Graber, Th., Z' Berg, D., Tokiwai, M. (1987):** Borosilicate glass corrosion in the presence of steel corrosion products, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **84**, S. 459-470
- Bauer, A., Schäfer, T., Dohrmann, R., Hoffmann, H., Kim J.I. (2001):** Smectite stability in acid salt solutions and the fate of Eu, Th and U in solution, *Clay Minerals*, **36** (1), S. 93-103
- Bernkopf, M.F., Kim, J.I. (1984):** Hydrolysereaktionen und Karbonatkomplexierung von dreiwertigem Americium in natürlichen Systemen, Report RCM 02884, Institut für Radiochemie, Technische Universität München
- Bettis, J.R. (1992):** Correlation among the laser-induced breakdown thresholds in solids, liquids and gases, *Applied Optics*, **46**, S. 3448-3452
- Bundschuh, T., Knopp, R., Kim, J.I. (2001):** Laser-induced breakdown detection (LIBD) of aquatic colloids with different laser systems, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects*, **177**, S. 47-55
- Coppin, F., Berger, G., Bauer, A., Castet, S., Loubet, M. (2002):** Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite, *Chemical Geology*, **182**, S. 57-68
- Davies, C.W. (1962):** Ion Association, Butterworth, London
- Debye, P., Hückel, E. (1923):** Zur Theorie der Elektrolyte, *Physikalische Zeitschrift*, **24** (9), S. 185-206
- Diakonov, I.I., Ragnarsdottir, K.V., Tagirov, B.R. (1998):** Standard thermodynamic properties and heat capacity equations of rare earth hydroxides: II. Ce(III)-, Pr-, Sm-, Eu(III)-, Gd-, Tb-, Dy-, Ho-, Er-, Tm-, Yb-, and Y-hydroxides. Comparison of thermochemical and solubility data, *Chemical Geology*, **151**, S. 327-347
- Dietzel, A. (1942):** Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silikaten, *Zeitschrift für Elektrochemie*, **48**, S. 9-23

- Doremus R.H. (1994):** Glass science, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc., New York
- Droste, J., Fedderson, H.-K., Rothfuchs, T. (2001):** Experimental investigations on the backfill behaviour in disposal drifts in rock salt (VVS-project), Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, Final Report, GRS-173
- Ebert, W., Bates, J.K. (1993):** A comparison of glass reaction at high and low glass surface/solution volume, Radioactive Waste Management, **104**, S. 372-384
- Eugster, H.P., Harvie, C.E., Weare, J.H. (1980):** Mineral Equilibria in a six-component seawater system, Na-K-Mg-Ca-SO<sub>4</sub>-Cl-H<sub>2</sub>O, at 25 °C, Geochimica et Cosmochimica Acta, **44**, S. 1335-1347
- Feng, X., Bates, J.K., Buck, E.C., Brandley, C.R., Gong, M (1993):** Long term comparison of dissolution behavior between fully radioactive and simulated nuclear waste glasses, Radioactive Waste Management, **104**, S. 193-206
- Fleischer, M., Chao, G.Y., Kato, A. (1975):** New mineral names, American Mineralogist, **60**, S. 485-489
- Frimmel, F.H. (Hrsg.) (1999):** Wasser & Gewässer: Ein Handbuch, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg
- Fujimori, H., Matsui, T., Ajiro, T., Yokose, K., Hsueh, Y.- M., Izumi, S. (1992):** Detection of fine particles in liquids by laser breakdown method, Japanese Journal of Applied Physics, **31**, S. 1514-1518
- Geckeis, H., Grambow, B., Loida, A., Luckscheiter, B., Smailos, E., Quinones, J. (1998):** Formation and stability of colloids under simulated near field conditions, Radiochimica Acta, **82**, S. 123-128
- Gordon, S.J., Brady, P.V. (2002):** In situ determination of the long-term basaltic glass dissolution in the unsaturated zone, Chemical Geology, **190**, S. 113-122

- Grambow, B. (1984):** Ein physikalisch-chemisches Modell für den Mechanismus der Glaskorrosion – unter besonderer Berücksichtigung simulierter radioaktiver Abfallgläser, Dissertation, Freie Universität Berlin
- Grambow, B. (1985):** A general rate equation for nuclear waste glass corrosion, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **44**, S. 15-27
- Grambow, B. (1987):** Nuclear waste glass dissolution: Mechanism, model and application, JSS Project Phase IV, SKB, Stockholm, Sweden, Technical Report 87-02
- Grambow, B., Müller, R. (1990):** Chemistry of glass corrosion in high saline brines, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **176**, S. 229-240
- Grambow, B., Müller, R., Rother, A., Lutze, W. (1991):** Release of rare earth elements and uranium from glass in low pH high saline brines, Radiochimica Acta, **52/53**, S. 501-506
- Grambow, B., Müller, R., Rother, A. (1992):** Determination of molybdate mean ionic activity coefficients for the assessment of radionuclide mobility, Radiochimica Acta, **58/59**, S. 71-77
- Grambow, B., Loida, A., Kahl, L., Lutze, W. (1995):** Behavior of Np, Pu, Am, Tc upon glass corrosion in a concentrated  $Mg(Ca)Cl_2$  solution, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **353** (1), S. 39-46
- Grambow, B., Lutze, W., Kahl, L., Geckeis, H., Bohnert, E., Loida, A., Dressler, P. (1996):** Long-term safety of radioactive waste disposal, Wissenschaftliche Berichte FZKA 5767, Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, Institut für Technische Chemie, Forschungszentrum Karlsruhe
- Grambow, B., Luckscheiter, B., Nesovic, M. (1997):** Corrosion behavior of the WAK-HLW glass, Sammlung der Vorträge des internen INE-Mitarbeiterseminars am 3.-4. Juli 1997; Wissenschaftliche Berichte FZKA 6036, Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, Forschungszentrum Karlsruhe

- Harvie, C.E., Møller, N., Weare J.H. (1984):** The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to high ionic strengths at 25°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, S. 723-751
- Hofmann, T (2001):** Aquatische Kolloide: Kleine Teilchen - große Wirkung, *Nachrichten aus der Chemie*, **49**, S. 1291-1295
- Holleman, A.F., Wiberg, N. (1985):** Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin
- Imakita, T., Sasakawa, K., Natsuda, F., Wada, R. (1994):** Dissolution behavior of waste glass under reducing condition, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **333**, S. 573-578
- Inagaki, Y., Ogata, A., Furuya, H., Idemitsu, K., Banba, T., Maeda, T. (1996):** Effects of redox condition on waste glass corrosion in the presence of magnetite, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **412**, S. 257-264
- Jenks, G.K. (1979):** Effects of temperature, temperature gradients, stress and irradiation on migration of brine in a salt repository, ORNL-5526
- Johnson, J. (2000):** PHREEQC Database File llnl.dat, Revision 1.11, Anderson, G., Parkhurst, D., Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA 94550-9234
- Kelm, M., Bohnert, E. (1996):** Radiolytic compounds formed by dissolution of irradiated NaCl and MgCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in H<sub>2</sub>O, *Radiochimica Acta*, **74**, S. 155-158
- Kielpinski-Sadler, A.L., Wolf, R.J. (1996):** An assessment of accelerated corrosion data for waste glass, *Environmental issues and waste management technologies in the ceramic and nuclear industries: 2*, 98.th annual meeting of the American Ceramic Society, Indianapolis, 14-17 April 1996

- Kienzler, B., Loida, A. (Hrsg.) (2001):** Endlagerrelevante Eigenschaften von hochradioaktiven Abfallprodukten – Charakterisierung und Bewertung – Empfehlungen des Arbeitskreises HAW-Produkte; Wissenschaftliche Berichte FZKA 6651, Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, Forschungszentrum Karlsruhe
- Kim J.I. (1986):** Chemical behaviour of transuranic elements in natural aquatic systems, Handbook of the Physics and Chemistry of the Actinides, Chap. 8, Freeman, A.J., Keller, C. (eds.), Elsevier Science Publ. B. V., Amsterdam
- Kim J.I., Buckau, G., Klenze, R. (1987):** Natural colloids and generation of actinide pseudocolloids in groundwater, Natural analogues in radioactive waste disposal, Come, B., Chappman, N. (eds.), Graham & Trotman, London
- Kim J.I. (1991):** Actinide colloid generation in groundwater, Radiochimica Acta, **52/53**, S. 71-81
- Kim J.I. (1994):** Actinide colloids in natural aquifer systems, MRS Bulletin, **19** (12), S. 47-53
- Kim, J.I., Grambow, B. (1999):** Geochemical assessment of actinide isolation in a German salt repository environment, Engineering Geology, **52**, S. 221-230
- Knapp, G.S., Veal, B.W., Paulikas, A.P., Mitchell, A.W., Lam, D.L., Klippert, T.E. (1984):** EXAFS studies of sodium silicate glasses containing dissolved actinides, in EXAFS and near edge structure III, Proceedings in Physics, **2**, S. 305-307
- Knapp, G.S., Veal, B.W., Lam, D.L., Paulikas, A.P., Pan, H.K. (1984a):** EXAFS studies of silicate glasses containing uranium, Material Letters, **2** (4A), S. 253-256
- Knopp, R. (1996):** Laserinduzierte Breakdowndetektion zur Charakterisierung und Quantifizierung aquatischer Kolloide, Dissertation, Technische Universität München

- Larson, E.M., Lytle, F.W., Eller, P.G., Greggor, R.B., Eastman, M.P. (1990):** XAS study of lanthanide ion speciation in borosilicate glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **116**, S. 57-62
- Lasaga, A.C. (1998):** Kinetic theory in the earth science, Princeton University Press, New Jersey
- Lieser, K.H., Hill, R. (1992):** Hydrolysis and colloid formation of thorium in water and consequences for its migration behaviour - comparison with uranium, *Radiochimica Acta*, **56**, S. 37-45
- Lindsay, W.L. (1979):** Chemical equilibria in soils, John Wiley & Sons, Inc., New York
- Luckscheiter, B., Nesovic, M. (1996):** Langzeitsicherheit der Endlagerung radioaktiver Abfälle: Entwicklung und Charakterisierung eines Glasproduktes für den HAWC der WAK; Wissenschaftliche Berichte FZKA 5825, Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, Forschungszentrum Karlsruhe
- Luckscheiter, B., Grambow, B. (1998):** pH-dependency of HLW glass dissolution and sorption behavior of Eu, Th and U on glass corrosion products, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **506**, S. 925-92
- Luckscheiter, B. (2002):** persönliche Mitteilung
- Lutze, W., Müller, R., Montserrat, W. (1988):** Chemical corrosion of COGEMA glass R7T7 in high saline brines, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **112**, S. 575-584
- Lutze, W., Müller, R., Montserrat, W. (1989):** Chemical corrosion of COGEMA glass R7T7 in high saline brines – Part II, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **127**, S. 81-88
- Lutze, W., Grambow, B. (1992):** The effect of glass corrosion on near field chemistry, *Radiochimica Acta*, **58/59**, S. 3-7

**Lutze, W. (1993):** Verglasung von toxischen, insbesondere hochradioaktiven Abfällen; KfK 5267, Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, Kernforschungszentrum Karlsruhe

**Malow, G. (1982):** The mechanisms for hydrothermal leaching of nuclear waste glasses: properties and evaluation of surface layers, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **11**, S. 25-36

**McCarthy, J.F. (1986):** Transport of contaminants in the subsurface: The role of organic and inorganic colloidal particles, DOE-report DOE/ER-0331

**McGrail, B.P. (1986):** Waste package component interactions with Savannah River defense waste glass in a low-magnesium salt brine, *Nuclear Technology*, **75**, S. 168-185

**McVay, G.L., Buckwalter, C.Q. (1983):** Effect of iron on waste-glass leaching, *Journal of the American Ceramic Society*, **66** (3), S. 170-174

**Mendel, J.E. (1984):** Final report of the defense high-level waste leaching mechanism program, Report PNL-5157, Pacific Northwest Laboratory

**Mitsui, S., Aoki, R. (2001):** Effect of a siliceous additive on aqueous alteration of waste glass with engineered barrier materials, *Journal of Nuclear Materials*, **298**, S. 184-191

**Neck, V., Fanghänel, Th., Kim, J.I. (1995):** Dissoziationskonstanten von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{CO}_3$  in  $\text{NaClO}_4$ -Lösung; Pitzer-Parameter im System  $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{OH}^-/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-/\text{H}_2\text{O}$  bei  $25^\circ\text{C}$ ; Wissenschaftliche Berichte FZKA 5599, Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, Forschungszentrum Karlsruhe

**Neck, V., Fanghänel, Th., Kim, J.I. (1998):** Aquatische Chemie und thermodynamische Modellierung von trivalenten Actiniden, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6110, Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, Forschungszentrum Karlsruhe

- NN (1990-1993):** EQ3/6, A Software package for geochemical modeling, Version 7.2a, Software produced under the Designated Unclassified Subject Area (DUSA), "Yucca", University of California, Lawrence Livermore National Laboratory
- Nuttal, H.E., Long, R.L. (1993):** Mobility of radioactive colloidal particles in groundwater, *Radioactive Waste Management and Nuclear Fuel Cycle*, **17**, S. 237
- Papp, R. (1997):** Geisha – Gegenüberstellung von Endlagerkonzepten in Salz und Hartgestein; *Wissenschaftliche Berichte FZKA-PTE Nr. 3*, Projektträger des BMBF für Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe
- Parkhurst, D.L., Appolo, C.A.J. (1999):** User's guide to PHREEQC (Version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Denver, Colorado, U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4259
- Paul, A. (1990):** *Chemistry of Glasses*, 2. ed., Chapman and Hall, New York
- Pederson, L.R., Buckwalter, C.Q., McVay, G.L., Riddle, B.L. (1983):** Glass surface area to solution volume ratio and its implications to accelerated leach testing, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **15**, S. 47-54
- Pitzer, K.S. (1991):** *Activity coefficients in electrolyte solutions*, 2. ed., CNC Press, Boca Raton, Florida
- Pudewills, A. (1997):** Thermal simulation of drift emplacement: Temperature analyses, Topical Report, *Wissenschaftliche Berichte FZKA 5955*, Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, Forschungszentrum Karlsruhe
- Pudewills, A. (1998):** Thermomechanical analysis of the TSS experiment, *Proc. of the international conference on underground construction in modern infrastructure*, ed. by Franzén T., Bergdahl, S.-G. and Nordmark, A., Stockholm, Sweden, 7-9 June 1998

**Pudewills, A. (2001):** Numerical analysis of long-term thermomechanical behavior of repository structures, SmiRT 16, 16<sup>th</sup> International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology, August 12-17, Washington DC, Paper 1055

**Rabung, Th. (2002):** persönliche Mitteilung

**Radziemski, L.J., Cremers, D.A. (eds.) (1989):** Laser induced plasmas and applications, Marcel Dekker Inc., New York

**Roth, G., Weisenburger, S. (2001):** Verglasungstechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe für hochradioaktive flüssige Abfälle, Radioaktivität und Kernenergie, Forschungszentrum Karlsruhe, S. 104-115

**Rother, A., Lutze, W., Schubert-Bischoff, P. (1992):** Characterization of Lanthanoid phases formed upon glass dissolution in salt solutions, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **257**, S. 57-64

**Schild, D., Luckscheiter, B., Geckeis, H., Gommper, K, Römer, J., Duschner, H. (1998):** XPS studies on the leached surface layer of WAK-HLW glass, Radiochimica Acta, **82**, S. 39-44

**Schneefuß, J., Feddersen, N., Jockwer, J., Droste, J. (1996):** The TSS Project: Research on compaction of and gas release in saliferous backfill used in drift emplacement of spent fuel, Final report, EUR 16730, Brussels

**Scholze, H. (1988):** Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften, 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin

**Schwertmann, U., Cornell, R.M. (1991):** Iron oxides in the laboratory, preparation and characterization, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim

**Shade, J.W., Pederson, L.R., McVay, G.L. (1984):** Waste glass-metal interactions in brines, Advanced in Ceramics **VIII**, Nuclear Waste Management, S. 358-367

- Shaw, D.J. (1980):** Introduction to colloid and surface chemistry, 3. ed., Butterworth & Co Ltd, London
- Smailos, E. (1993):** Corrosion of High-Level-Waste packing materials in disposal relevant brines, Nuclear Technology, **104**, S. 343-350
- Smailos, E. (2002):** In-situ corrosion studies on selected materials for HLW/spent fuel disposal containers, Final report to the EU-Project: Backfilling and sealing of underground repositories for radioactive waste in salt, Phase II
- Steinmann, M., Stille, P., Bernotat, W., Knipping B. (1999):** The corrosion of basaltic dykes in evaporites: Ar-Sr-Nd isotope and rare earth elements evidence, Chemical Geology, 153, S. 259-279
- Stumm, W. (1977):** Chemical interaction in practical separation, Environmental Science and Technology, 11, 1066-1070
- Techer, I., Lancelot, J., Clauer, N., Liotard, J.M., Advocat, T (2001):** Alteration of a basaltic glass in an argillaceous medium: The Salagou dike of the Lodève Basin (France). Analogy with an underground nuclear waste repository, Geochimica et Cosmochimica Acta, **65** (7), S. 1071-1086
- Techer, I., Advocat, T., Lancelot, J., Liotard, J.M. (2001a):** Dissolution kinetics of basaltic glasses: control by solution chemistry and protective effect of the alteration film, Chemical Geology, **176**, S. 235-263
- Veal, B.W., Mundy, J.N., Lam, D.J. (1987):** Actinides in silicate glasses, Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides, Chap. 4, Freeman, A.J., Lander, G.H. (eds.), Elsevier Science Publ. B. V., Amsterdam
- Vernaz, E., Gin, S., Jégou, C., Ribet, I. (2001):** Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and impact on long-term behavior modeling, Journal of Nuclear Materials, **298**, S. 27-36

**Werme, L., Björner, I.K., Bart, G., Zwicky, U., Grambow, B., Lutze, W., Rodney, C.E., Magrabi, C. (1990):** Chemical corrosion of highly radioactive borosilicate nuclear waste glass under simulated repository conditions, *Journal of Material Research*, **5** (5), S. 1130-1146

**Wood, S.A., van Middlesworth, P., Gibson, P., Ricketts, A. (1997):** The mobility of the REE, U and Th in geological environments in Idaho and their relevance to radioactive waste disposal, *Journal of Alloys and Compounds*, **249**, S. 136-141

**Wright, A.C. (1994):** Neutron scattering from vitreous silica. V. The structure of vitreous silica: What have we learned from 60 years of diffraction studies?, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **179**, S. 84-115

**Wright, A.C., Vessal, B., Bachra, B., Hulme, R.A., Sinclair, R.N., Clare, A.G., Grimley, D.I. (1995):** Neutron scattering of network glasses, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **376**, S. 635-659

**Zachariasen, W.H. (1932):** The atomic arrangement in glass, *Journal of the American Chemical Society*, **54**, S. 3841-3851

**Zhil'tsova, I.G., Karpova, L.N., Sidorenko, G.A., Valuyeva, A.A., Dara, A.D. (1969):** Low-temperature synthesis of powellite, *Geochemistry International*, **6** (1), S. 104 – 113