

Mineralumwandlung und Sorption bei erhöhten Temperaturen in geklüfteten Kristallingesteinen und Barrierematerial (MUSE)

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit
und Verbraucherschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Mineralumwandlung und Sorption bei erhöhten Temperaturen in geklüfteten Kristallingesteinen und Barrierematerial (MUSE)

Artur Meleshyn

Mai 2025

Anmerkung:

Das diesem Bericht zugrunde liegende Eigenforschungsvorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz (BMUV) unter dem Förderkennzeichen 02E11819 durchgeführt.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der GRS.

Der Bericht gibt die Auffassung und Meinung der GRS wieder und muss nicht mit der Meinung des BMUV übereinstimmen.

Deskriptoren

Auslaugungsversuche, Bentonit, Cäsium, Gasfreisetzung, Gneis, Granit, Gusseisen, hydrothermale Experimente, Iod, Klufmineralisationen, Korrosion, Nickel, seltene Erden, Stahl, Strontium, Thorium, Uran, Verteilungskoeffizient

Zusammenfassung

Im Rahmen des Vorhabens wurden Auslaugungsversuche bei 10 und 80 °C und Säureextraktionen mit Kristallinproben aus zwei Untertagelaboren (UTL) in der Tschechischen Republik und Südkorea durchgeführt. Das ermöglichte eine Eingrenzung der Bildungstemperaturen der Gesteine, eine Beurteilung der Quelle-Senke-Beziehung zwischen dem Wirtsgestein und Kluftmineralisationen und Rückschlüsse zum zeitlich differenzierten Eintrag der Seltenerdenelementen und Yttrium (REEY) mit unterschiedlichen Grundwässern im UTL Bukov. Dabei konnte mit Hilfe der Isotopenanalyse auf die unterschiedlichen Bildungsgeschichten der Karbonatfraktion und der restlichen mineralischen Fraktion der Kluftmineralisationen rückgeschlossen werden.

Die Interpretation der Versuchsergebnisse deutet darauf hin, dass die mobilisierbaren REEY eher homogen innerhalb der Gesteinskörner verteilt sind, während Sr, Ba, Cs, Th, U, Ni und I zu einem variierenden Grad an der äußeren Oberfläche angereichert sind. Für REEY kann in guter Näherung von der Konstanz ihres Feststoffgehaltes bei einer Mobilisierung in ein Grundwasser und dementsprechend von einer hyperbolischen Abhängigkeit des realistischen Verteilungskoeffizienten K_{ds} von der Lösungskonzentration ausgegangen werden. Die starke Oberflächenanreicherung Cs, Ba, Sr, Th, U, Ni und I resultiert hingegen in einer Abweichung der beobachteten K_{ds} -Werte von einer hyperbolischen Abhängigkeit.

Eine Normierung der K_{ds} -Werte auf die spezifische Oberfläche des Gesteins führt zu keiner Übertragbarkeit auf unterschiedliche Gesteine innerhalb eines Standortes oder zwischen Standorten. Das hat damit zu tun, dass die spezifische Oberfläche ein Maß lediglich für den Adsorptionsmechanismus ist. In den untersuchten Gesteinen wurden allerdings auch weitere Sorptionsmechanismen wie der Einbau in die Feststoffmatrix oder die Oberflächenpräzipitation wirksam. Daher können für eine Bewertung der Remobilisierung von Radionukliden in kristallinen Gesteinen keine K_d -Werte aus Sorptionsversuchen verwendet werden. Die Verteilungskoeffizienten aus Auslaugungsversuchen werden dafür als geeignet angesehen.

In hydrothermalen Versuchen mit Kristallinproben vom Standort Yeniseysky und vier Bentoniten wurde ein deutlicher korrosionshemmender Effekt der Kristallingesteins beobachtet, der durch kalzitische Kluftmineralisation noch verstärkt und für Bentonite durch chemische Behandlungen zur Entfernung von Karbonat-, Organik- sowie Eisenphasen modifiziert wurde.

Danksagung

Dem Projektträger Karlsruhe, Abteilung Entsorgung (vertreten durch Dr. Silvia Stumpf), für die Begleitung des Projektes sowie hilfreiche Hinweise zur Umsetzung des Arbeitsprogramms. Meinen GRS-Kolleginnen Annett Ruprecht, Julia Gose und Felicia Garbe für die Vorbereitung und Durchführung der Versuche sowie die Probenahmen, Veronika Prause, Nadine Zilling und Sabine Kranz für die Durchführung der Analysen, Dr. Tina Scharge für die Koordination der Laborarbeiten sowie Dr. Judith Flügge (GRS) für die Projektleitung der ersten Halbzeit des Projektes und die tatkräftige Unterstützung bei der Beschaffung der Proben. Meinem GRS-Kollegen Michael Kröhn für die Entwicklung und Betreuung der Fertigstellung der Miniatur-Oedometerzelle und die Mitwirkung bei der Entwicklung der des Versuchsstandes zur Permeabilitäts- und Quelldruckmessung und GRS-Kollegin Julia Gose für die tatkräftige Mitwirkung an der Entwicklung und Durchführung der dazugehörigen Tests. Dr. Lukáš Vondrovic (SÚRAO) für die Zurverfügungstellung der Bohrkernabschnitte aus dem Untertagelabor (UTL) Bukov und der Informationen zum Grundwasser im UTL Bukov. Dr. Sung-Hoon Ji und Dr. Ji-Hun Ryu (Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), Südkorea) für die Zurverfügungstellung der Bohrkernabschnitte aus dem UTL KAERI Underground Research Tunnel (KURT) und der Informationen zum Grundwasser im UTL KURT. Dr. Viktoria Krupskaya (IGEM RAN) für die Zurverfügungstellung der Bentonite und der Miniaturbohrkerne für hydrothermale Experimente. Dr. Petr Vecernik (ÚJV Řež, Tschechien) für die Zurverfügungstellung der trockenen Fertigmischung und der Anleitung zur Herstellung des synthetischen Grundwassers SGW2.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Materialien und Methoden.....	3
2.1	Kristallinproben und deren Vorbereitung.....	3
2.2	Kristalline Miniaturbohrkerne.....	5
2.3	Bentonite und deren Vorbereitung	6
2.4	Metallcoupons und deren Vorbereitung	9
2.5	Synthetische Grundwässer	10
2.6	Auslaugungsversuche	11
2.7	Säureextraktionen.....	12
2.8	Vollaufschluss.....	13
2.9	Bestimmungen des Karbonatgehaltes	13
2.10	Bestimmungen der spezifischen Oberfläche	14
2.11	Elementanalytik	14
2.12	Hydrothermale Versuche	15
2.13	Berechnung der Desorptionsverteilungskoeffizienten	18
3	Ergebnisse und Diskussion.....	19
3.1	Übertragbarkeit der normierten Verteilungskoeffizienten zwischen verschiedenen Kristallin-Standorten	19
3.1.1	Elementbestand der Kristallinproben	19
3.1.2	Spezifische Oberflächen.....	38
3.1.3	Abgeleitete Verteilungskoeffizienten	40
3.2	Einfluss von erhöhten Temperaturen auf die Stabilität von Kluffmineralisationen	51
3.3	Einfluss von erhöhten Temperaturen auf die Stabilität von Bentoniten.....	54
3.3.1	Methodenentwicklung zur Quelldruckmessung	54
3.3.2	Gasfreisetzung aus Bentoniten	57
3.3.3	Einfluss der Bentoniten auf Metallkorrosion	62
4	Abschließende Bemerkungen.....	65

A	Anhang	69
A.1	Verteilungskoeffizienten für Granit 458m	69
A.2	Verteilungskoeffizienten für Dyke 639m-a und Dyke 639m-b.....	71
A.3	Verteilungskoeffizienten für Granit 914m	75
A.4	Verteilungskoeffizienten für Granit 954m	77
A.5	Verteilungskoeffizienten für Brekzie BZXII-J	79
A.6	Verteilungskoeffizienten für Kluftmineralisation ZK2a und ZK2b	81
A.7	Verteilungskoeffizienten für REEY in den Gesteinsproben aus dem UTL Bukov und UTL Kurt.....	85
A.8	Verteilungskoeffizienten für Cs, Ba, Sr, Th, U, Ni und I in den Gesteinsproben aus dem UTL Bukov und UTL Kurt	88
	Abbildungsverzeichnis.....	91
	Tabellenverzeichnis.....	99
	Abkürzungsverzeichnis.....	101
	Literatur.....	103

1 Einleitung

Das Gesetz zur Suche und Auswahl eines Standortes für ein Endlager für hochradioaktive Abfälle (Standortauswahlgesetz – StandAG) vom Mai 2017 regelt das Auswahlverfahren für ein Endlager für hochradioaktive Abfälle in Deutschland. Dabei kommen grundsätzlich die Wirtsgesteine Steinsalz, Tongestein und Kristallingestein in Betracht. Im Rahmen der Forschungsvorhaben CHRISTA (FKZ 02E11375B), KONEKD (FKZ 02E11516), CHRISTA-II (FKZ 02E11617B), SUSE (FKZ 02E11577B) und UMB (FKZ 02E11344A) wurden, bzw. werden einerseits verschiedene Fragestellungen bezüglich des technischen Konzepts und des Sicherheits- und Nachweiskonzepts für ein Endlager im Kristallingestein bearbeitet, und andererseits Umwandlungsmechanismen in Bentonitbarrieren als Funktion von Lösungszusammensetzung, Temperatur und mikrobieller Aktivität untersucht. Basierend auf den genannten Arbeiten und in ihrer Fortführung war das Ziel dieser Arbeit (i) die Übertragbarkeit der mit der im Projekt SUSE entwickelten neuen Methode gewonnenen Sorptionsdaten zu überprüfen und die Anwendbarkeit auf andere Kristallinstandorte durch Erhebung einer Bandbreite von Sorptionsdaten im Kristallingestein zu testen, (ii) eine Methode zur Untersuchung des Einflusses von erhöhten Temperaturen auf Mineralumwandlungen und Gasfreisetzung in Kluffmineralisationen zu entwickeln und (iii) Mechanismen der Bentonitumwandlung und Gasfreisetzung sowie Einfluss der Bentonite auf Metallkorrosion zu untersuchen.

Die Methodenentwicklung im Vorhaben SUSE sah vor, dass Experimente nicht als Sorptionsversuche mit Zugabe der zu sorbierenden Stoffe zum Fest-Flüssig-Gemisch zur Bestimmung des konservativen Verteilungskoeffizienten (K_d -Wert) sondern als Desorptionsversuche mit den in geologischen Proben bereits vorhandenen Stoffen zur Bestimmung des realistischen Verteilungskoeffizienten (K_{ds} -Wert) durchgeführt werden. Der Vorteil hierbei ist, dass der durch die Desorption bestimmte, realistische K_{ds} -Wert einen geologischen Zeitraum abbildet, in dem Adsorption, Oberflächenschichtumkristallisation bzw. -abdeckung durch Oberflächenpräzipitate in-situ abgelaufen sind. Demzufolge sind die In-situ-Verteilungskoeffizienten i.d.R. höher als die konservativen Verteilungskoeffizienten, die über kurze Zeiträume in Sorptionsversuchen im Labor bestimmt werden /KAP 00/ und keinen Bezug zum In-situ-Sorptionsprozess besitzen /SUK 02/.

Es soll allerdings angemerkt werden, dass die Bestimmung der sorptionsrelevanten Elementfraktion in den Ausgangsproben durch eine Säureextraktion ebenfalls keinen Zusammenhang mit dem In-situ-Sorptionsprozess vorweist /KAP 00/, /SUK 02/, so dass beide Methoden zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten Vor- und Nachteile haben

und beide als wesentlich für die Untersuchung des Sorptionsverhaltens der geologischen Proben angesehen werden /SUK 02/. Da die ausgelaugten Elemente jedoch die im Labor ermittelten Verteilungskoeffizienten entscheidend kontrollieren können /JOH 84/, /GRA 15/, sollte die Auslaugung einem Sorptionsversuch vorangehen. Die Versuchsergebnisse im Vorhaben SUSE haben verdeutlicht, dass eine zuverlässige Bestimmung der ausgelaugten bzw. säureextrahierten Fraktion aufgrund der intrinsischen Inhomogenität der geologischen Proben einer rigorosen dreifachen Wiederholung bedarf.

Dabei lassen sich in einem Desorptionsversuch die Freisetzungen von mehreren Elementen und – nach der Erfassung ihres gesamten verfügbaren Gehaltes in der Ausgangsprobe – die entsprechenden Desorptions- K_{ds} -Werte gleichzeitig bestimmen. Diese gleichzeitige Bestimmung stellt einen erheblichen Vorteil der im Vorhaben SUSE entwickelten Methode dar und wurde in der vorliegenden Arbeit konsequent umgesetzt. Eine weitere Besonderheit der Auslaugungsmethode ist, dass sie einer Gesamtanalyse der löslichen Komponenten entspricht, welche mit keiner anderen Methode gewonnen werden kann /MÖL 00/.

Wie die Methodenentwicklung im Vorhaben SUSE des Weiteren zeigte, werden aufschlussreiche Einblicke in das Desorptionsverhalten der Spurenelemente in den geologischen Proben durch die Untersuchung der Auslaugungszeitreihen ermöglicht. Diese Zeitreihen zeigen vor Allem, dass in Abhängigkeit von der mineralogischen Zusammensetzung des Kristallingesteins Korrelationen zwischen bestimmten Spurenelement-Freisetzungen auftreten können, die auf ihre Zugehörigkeit zu entsprechenden Mineralphasen hinweisen. Daher wurden hier Auslaugungszeitreihen mit dreifachen Batches für jeden der sechs Zeitpunkte bei 10 °C und 80 °C unter anoxischen Bedingungen durchgeführt.

2 Materialien und Methoden

Im Folgenden werden die verwendeten Kristallin- und Bentonitproben sowie Metallcoupons und synthetische Grundwässer, ihre Vorbereitung für die Experimente und der Ablauf der durchgeführten Experimente beschrieben. Die eingesetzten Messmethoden und die zu bestimmenden Messgrößen sowie die Ableitung der Materialkenngrößen werden ebenfalls dargestellt.

2.1 Kristallinproben und deren Vorbereitung

Zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten in den Auslaugungsversuchen bei 10 °C und 80 °C wurden jeweils fünf Proben von zwei Kristallingesteinen aus Tschechien (UTL Bukov) (Abb. 2.1, Abb. 2.2) und Südkorea (UTL KURT) (Abb. 2.3, Abb. 2.4) verwendet. Um den Einfluss der lokalen Inhomogenitäten in den geologischen Proben zu untersuchen, stellten je zwei der fünf untersuchten Proben pro Standort Teile einer geologischen Probe dar.



S8, fracture filling – 1 sample

S8, hydrothermally altered gneiss to migmatite – 1 sample



BZXII-J, fault breccia – 1 sample



ZK2, fracture filling – 2 samples

Abb. 2.1 Proben „Kluftmineralisation S8“ (oben links), „Gneis S8“ (oben rechts), „Brekzie BZXII-J“ (unten links) sowie „Kluftmineralisation ZK2a“ und „Kluftmineralisation ZK2b“ (unten rechts) aus dem UTL Bukov

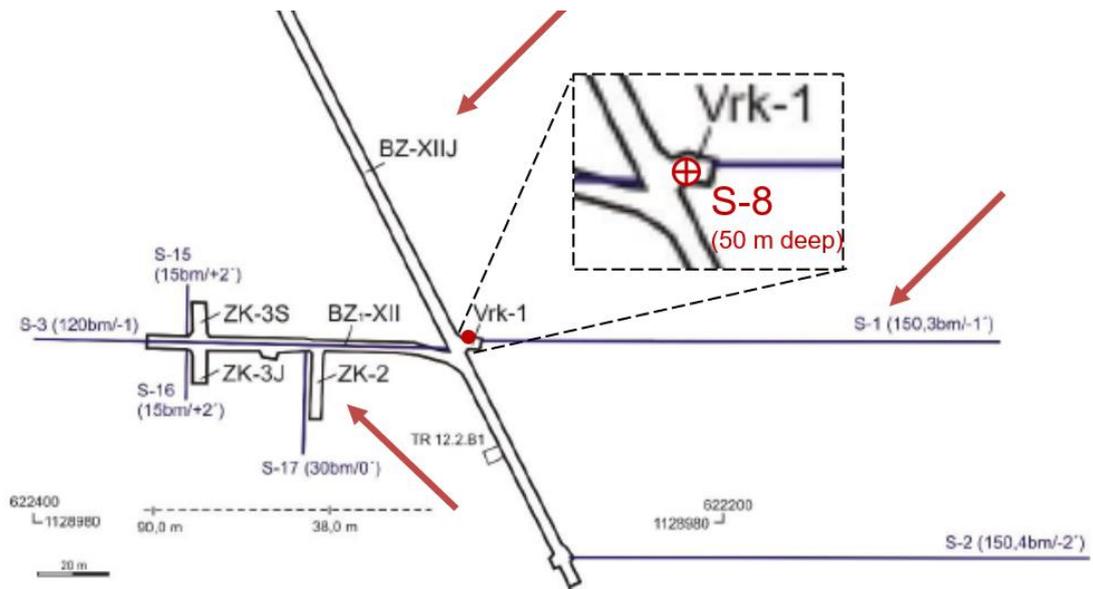


Abb. 2.2 Probenahmestellen im UTL Bukov /BUK 18/



Depth of 458 m, granite – **1 sample**



Depth of 639 m, dike – **2 samples**



Depth of 914 m, granite – **1 sample**



Depth of 954 m, granite, fault – **1 sample**

Abb. 2.3 Proben „Granit 458m“, „Dyke 639 m-a“ und „Dyke 639 m- b“, „Granit 914m“, „Granit 954m“ aus dem UTL KURT

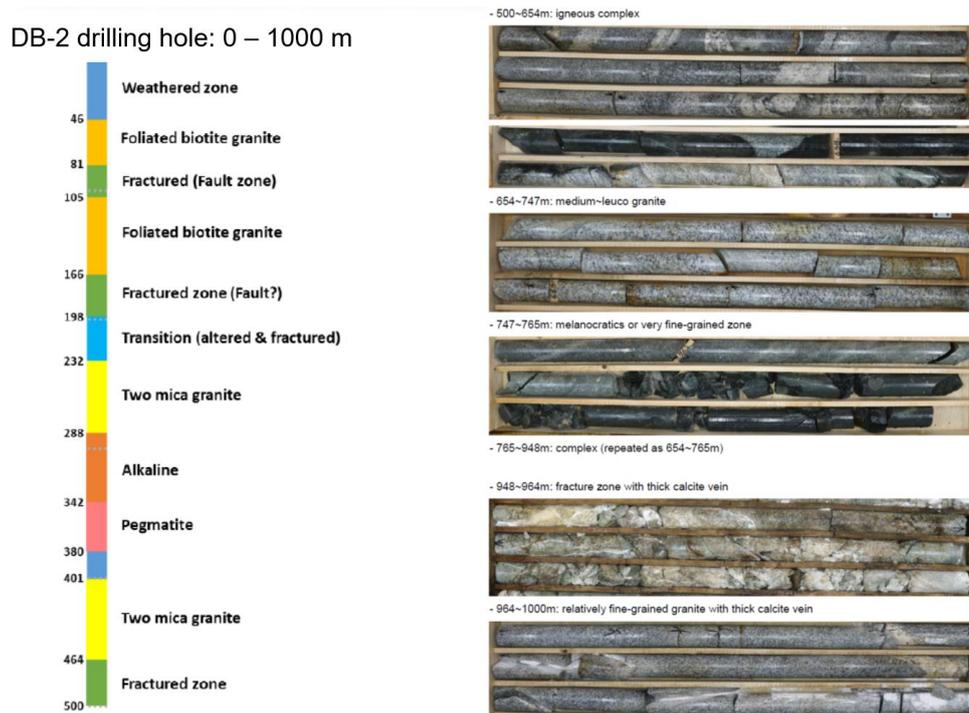


Abb. 2.4 Übersicht der Bohrkern aus der Bohrung DB-2 im UTL KURT, denen die verwendeten Proben entstammen

Die Proben „Gneis S8“, „Granit 458m“, „Granit 914m“, „Granit 954m“ sowie die Proben „Dyke 639 m- a“ und „Dyke 639 m -b“ wurden mit dem Backenbrecher BB50 (Retsch GmbH, Haan, Deutschland), welcher mit Brechbacken und Schleißblechen aus ZrO_2 ausgestattet ist, zerkleinert. Die karbonatreichen Proben „Kluftmineralisation S8“, „Brekzie BZXII-J“, „Kluftmineralisation ZK2a“ und „Kluftmineralisation ZK2b“ wurden mit einem Mörser zerkleinert. Die Kornfraktion 1 – 2 mm wurde entsprechend den Empfehlungen der Arbeit /CRA 06/ für Sorptionsexperimente mit kristallinen Gesteinsproben ausgewählt. Die Fraktion 1 – 2 mm wurde mindestens viermal mit Ethanol gewaschen, um anhaftende kleinere Teilchen zu entfernen. Die Trocknung danach erfolgte bei 40 °C ein bis zwei Tage. Für die Messungen des Karbonatgehalts und für den Totalaufschluss der Proben wurde die Kornfraktion < 0,063 mm verwendet.

2.2 Kristalline Miniaturbohrkerne

Miniaturbohrkerne eines Dolerits vom Standort Yeniseysky (Russland) (Abb. 2.5) mit einem Durchmesser von 1 cm wurden durch IGEM RAN (Moskau) vorbereitet und der GRS gGmbH für hydrothermale Versuche im Jahr 2021 zur Verfügung gestellt.

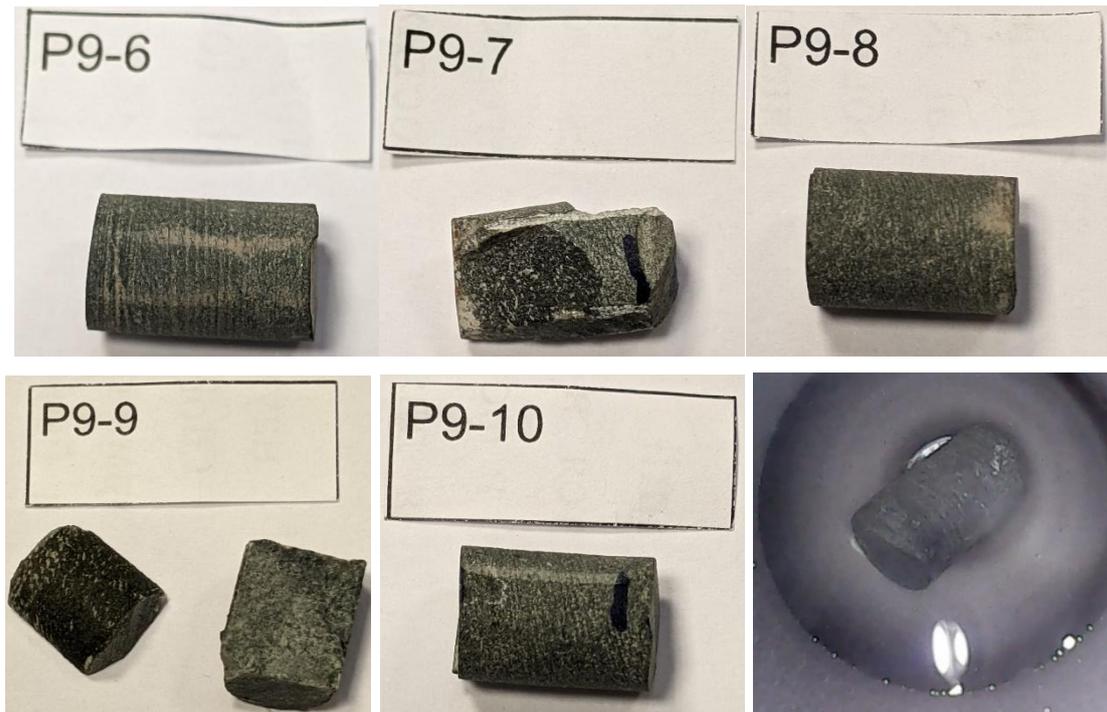


Abb. 2.5 Kristalline Miniaturbohrkerne P9-6–P9-10 (P9-9 war in zwei Hälften entlang einer Kluft zerfallen) und ein Miniaturbohrkern in einem Autoklav (s. Abschnitt 2.12) mit dem synthetischen Grundwasser (SGW) Yeniseysky (rechts unten)

2.3 Bentonite und deren Vorbereitung

Vier Bentonite „10th Hutor“, „Dash-Salakhinskoe“, „Taganskoe“ und „Zyryanskoe“ (Abb. 2.6) – im Weiteren auch als „Bentonit 10X“, „Bentonit DS“, „Bentonit T“ und „Bentonit Z“ bezeichnet, wurden vom IGEM RAN der GRS gGmbH für hydrothermale Versuche im Jahr 2020 zur Verfügung gestellt. Für diese Versuche wurden Bentonite entsprechend der in /TRI 86/ und /TRI 91/ beschriebenen Vorgehensweise sukzessive von Karbonat-, Organik- und Eisenphasen bereinigt (Abb. 2.7). Tab. 2.1 stellt die mineralogische Zusammensetzung der Bentonite entsprechend der Daten vom IGEM RAN dar.

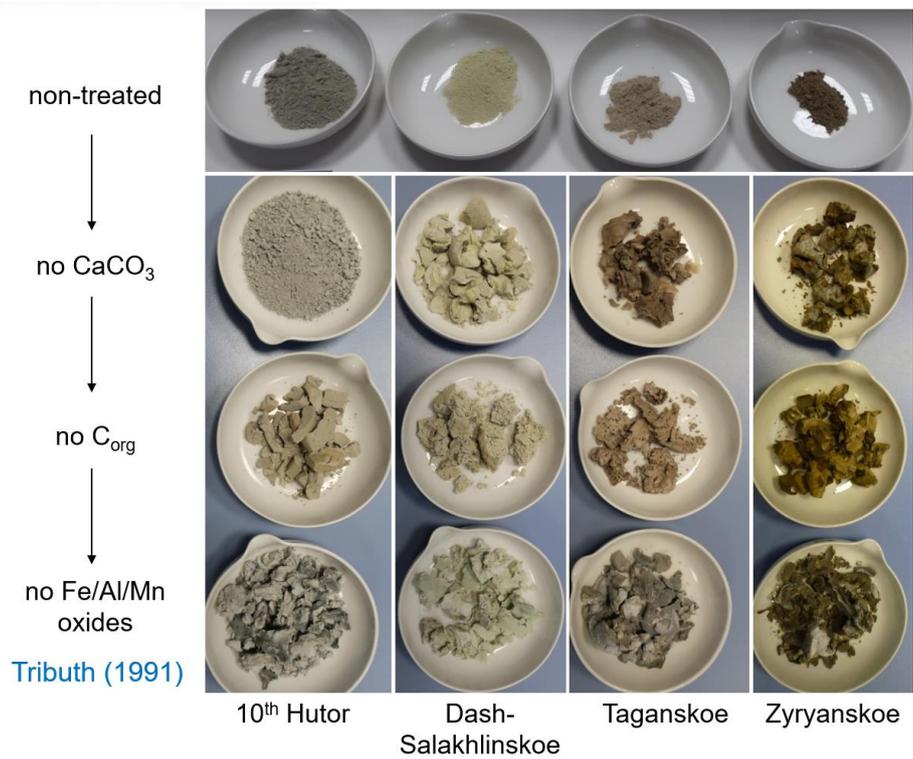


Abb. 2.6 Bentonite vor und nach (nicht gemahlen) der Bereinigung

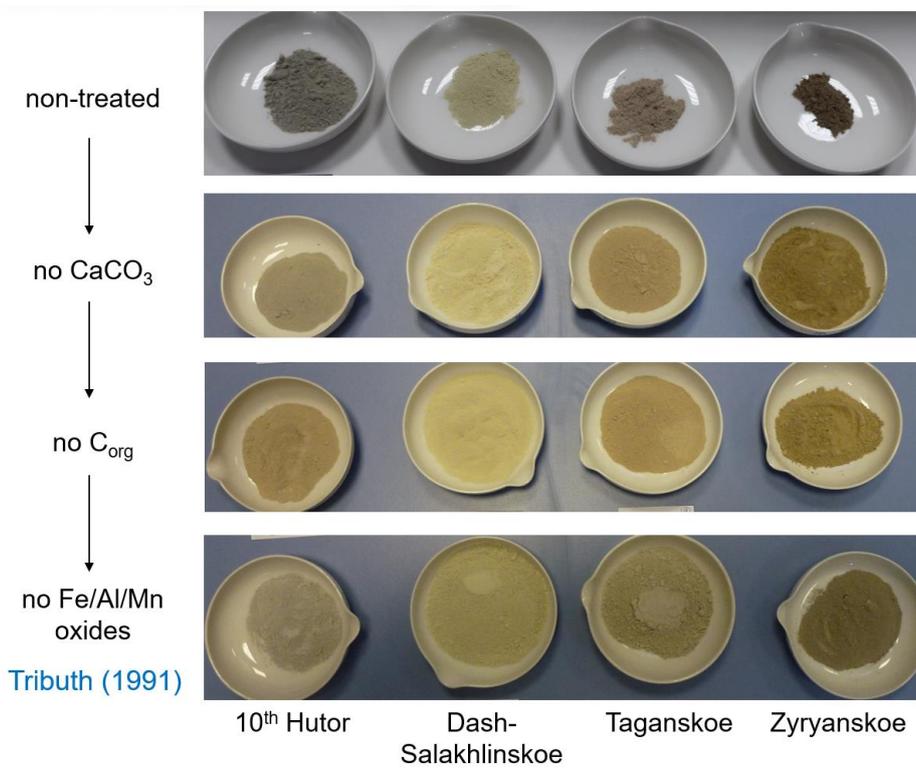


Abb. 2.7 Bentonite vor und nach (gemahlen) der Bereinigung

Tab. 2.1 Mineralogische Zusammensetzung [Massen%] der untersuchten Bentonite

Mineralphase	10X	DS	T	Z
Montmorillonit	73,0	74,2	75,0	71,0
Illit	–	–	1,0	1,5
Chlorit	0,8	–	–	–
Kaolinit	–	–	–	2,5
Quarz (SiO ₂)	14,0	2,8	20,5	18,6
Crystobalit (SiO ₂)	–	10,5	–	–
Feldspat	10,8	9,9	–	4,4
Calcit (CaCO ₃)	0,7	2,3	2,3	0,9
Pyrit (FeS ₂)	–	–	1,2	–
Anatas (TiO ₂)	0,3	0,3	–	0,8
Gips (CaSO ₄ ·H ₂ O)	0,4	–	–	–
Goethit (FeO(OH))	–	–	–	0,3
C _{org}	< 0,05	unbekannt	< 0,05	< 0,05
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0

Zur Zerstörung der Karbonate wurden 10 – 40 g Proben in einem 1000 ml Becherglas in 150 ml H₂O suspendiert und unter pH-Kontrolle (Glaselektrode) mit 2 M Natriumacetat-Essigsäurepuffer (pH = 4,8, 164 g Natriumacetat wasserfrei und 120 g 100 % Essigsäure pro Liter) behandelt, bis der pH-Wert konstant bei 4,5 lag. Dieser Vorgang nahm bis zu zwei Tagen in Anspruch. Der Zeitaufwand für diese schrittweise Auflösung der Karbonate war zur Schonung der Tonminerale erforderlich. Nachdem sich die Probe vollständig abgesetzt hatte, wurde der klare Überstand abgesaugt.

Zur Zerstörung der Organik wurden der karbonatfreien, feuchten Probe zunächst in einem 1000 ml Glas 50 ml H₂O₂ (10 % für je 15 – 20 g Probe) zugesetzt. Wenn die Schaumbildung nachgelassen hatte, wurde die Suspension auf dem Wasserbad auf 60 – 70 °C erhitzt und allmählich mit weiteren 50 ml H₂O₂ (10 %) versetzt. Dies wurde so lange wiederholt, bis keine Reaktion mehr sichtbar war. Bei hohem Gehalt an organischem Material konnte der vollständige Umsatz bis zu zwei Tagen in Anspruch nehmen. Anschließend wurde die Suspension auf unter 200 ml eingedampft.

Zur Zerstörung der Eisenphasen wurden der organikbereinigten Probe 15 – 20 g 50 ml 0,3 M Na-Citrat-Lösung und 10 ml 1 M NaHCO₃-Lösung zugesetzt. Die Suspension wurde auf 75 – 80 °C vor einer Zugabe von 3 g Na-Dithionit erhitzt. Erfolgte kein Farbumschlag von braun nach grau, wurden wiederholt kleine Mengen Na-Dithionit

zugegeben. Die gelösten Eisenverbindungen wurden mit 2 M NaCl in viermaliger Wiederholung ausgewaschen. Es wurde einmal mit Wasser nachgewaschen.

2.4 Metallcoupons und deren Vorbereitung

Es wurden je 15 Coupons aus dem für das deutsche Endlagerprogramm relevanten Gusseisens GGG-40 und aus dem für das russische Endlagerprogramm relevanten Stahls St-37 (ein auf dem deutschen Markt verfügbares Analogon) mit den Abmessungen $1 \times 0,8 \times 0,5 \text{ cm}^3$ hergestellt (Abb. 2.8). Alle Flächen der Coupons wurden geschliffen (600 grit). Zur Unterscheidung der Coupons wurden sie seitlich durchbohrt, so dass in einem Versuch je ein Coupon mit jeweils einer, zwei und drei Bohrungen eingesetzt wurde. Vor dem Einsatz wurden die Coupons mit Isopropanol zur Fettrückstandentfernung gereinigt.



Abb. 2.8 Draufsicht der insgesamt 30 Coupons (oben) und Seitenansicht von je drei Coupons (unten) des Stahls St-37 und des Gusseisens GGG-40

2.5 Synthetische Grundwässer

Für die Experimente mit den Kristallinproben von drei Standorten und mit Bentoniten wurden drei entsprechende synthetische Grundwässer hergestellt (Tab. 2.2) Die Herstellung des synthetischen Grundwassers SGW2 erfolgte nach den von Dr. Petr Vercernik (ÚJV Řež, Tschechien) zur Verfügung gestellten Pulver und Anleitung und hatte einen pH-Wert von $8,0 \pm 0,5$ bei 10 °C und $8,2 \pm 0,2$ bei 80 °C . Das synthetische Grundwasser SGW KURT entsprechend den Daten von KAERI zubereitet und hatte einen pH- Wert von 8,3 bei Labortemperatur. Das synthetische Grundwasser für Standort Yeniseysky wurde auf der Grundlage verfügbarer hydrogeologischer Daten und Daten in /ROZ 18/ zubereitet und hatte einen pH-Wert von 8,1 bei Labortemperatur.

Der in-situ Eh-Wert des SGW2 liegt unter -200 mV bei 15 °C , daher wurde in einem Vortest bei 15 °C die Na-Dithionit-Zugabe von $9\text{ ml } 5 \times 10^{-3}\text{ M}$ Na-Dithionit pro 250 ml SGW2 ermittelt, mit der der Eh-Wert des SGW2 bei Labortemperatur in der Glovebox eingestellt wurde. Der in-situ Eh-Wert des SGW2 liegt unter -300 mV bei 30 °C , daher wurde in einem Vortest die Na-Dithionit-Zugabe von $14\text{ ml } 5 \times 10^{-3}\text{ M}$ Na-Dithionit pro 250 ml SGW KURT ermittelt, mit der der Eh-Wert des SGW2 bei Labortemperatur in der Glovebox eingestellt wurde. Die Eh-Einstellung wurde in Auslaugungsversuchen mit den Proben „Gneis S8“, „Granit 458m“, „Granit 914m“ und „Granit 954m“ vorgenommen. Da jedoch die wiederholten ICP-MS/MS-Messungen (s. Abschnitt 2.11) der synthetischen Grundwässer dabei eine deutliche – um mindestens einen Faktor von 100 – Kontamination mit Samarium durch die Na-Dithionit-Zugabe nachgewiesen haben, wurde auf die Eh-Wert-Einstellung bei anderen Proben verzichtet.

Tab. 2.2 Zusammensetzung der verwendeten synthetischen Grundwässer SGW KURT (UTL KURT), SGW2 (UTL Bukov) und SGW Yeniseysky [mg/l]

Ion	SGW KURT	SGW2	SGW Yeniseysky
Na ⁺	15,6	16,5	17,5
Mg ²⁺	0,7	8,3	12,0
Ca ²⁺	18,7	34,6	48,8
K ⁺	2,2	2,1	4,5
Cl ⁻	26,9	3,3	90,4
SO ₄ ²⁻	30,0	21,0	47,4
HCO ₃ ⁻	4,0	168,7	46,4
F ⁻	4,0	-	-

Dies wurde auch damit begründet, dass trotz einer Eh-Wert-Einstellung des synthetischen Grundwassers der Eh-Wert durch die in den Proben vorhandenen Oxidationsmittel stets Richtung oxidierende Bedingungen verschoben wurde.

2.6 Auslaugungsversuche

Dreifache Auslaugungsversuche mit 600 mg Feststoff (Korngröße 1 – 2 mm) und 20 ml synthetischen Grundwassers wurden unter Ar-Atmosphäre in einer Glovebox (MB-Labmaster Pro SP (1500/780), M. Braun Inertgas-Systeme GmbH, Garching, Deutschland) in 25-ml-Glasgefäßen mit Schraubverschluss (DURAN® Original GL aus Borosilikatglas 3.3, SCHOTT AG, Mainz, Deutschland) angesetzt und in die für 2–3 min mit Ar gespülten Flanschgefäße übertragen, die mit weiteren 30 ml SGW in einem geöffneten Gefäß zur Aufrechterhaltung des konstanten CO₂-Partialdrucks (ca. 1,4 oder 5,3 mbar bei 10 bzw. 80 °C) versehen wurden (Abb. 2.9). Kontrollierte pCO₂-Bedingungen in Flanschgefäßen wurden eingesetzt, weil Karbonatminerale in Kristallinproben im Allgemeinen und in Kluftmineralisationen insbesondere häufig vertreten sind. Glasgefäße wurden vor dem Einsatz mit 1%iger HNO₃ und anschließend mit Reinstwasser gespült.

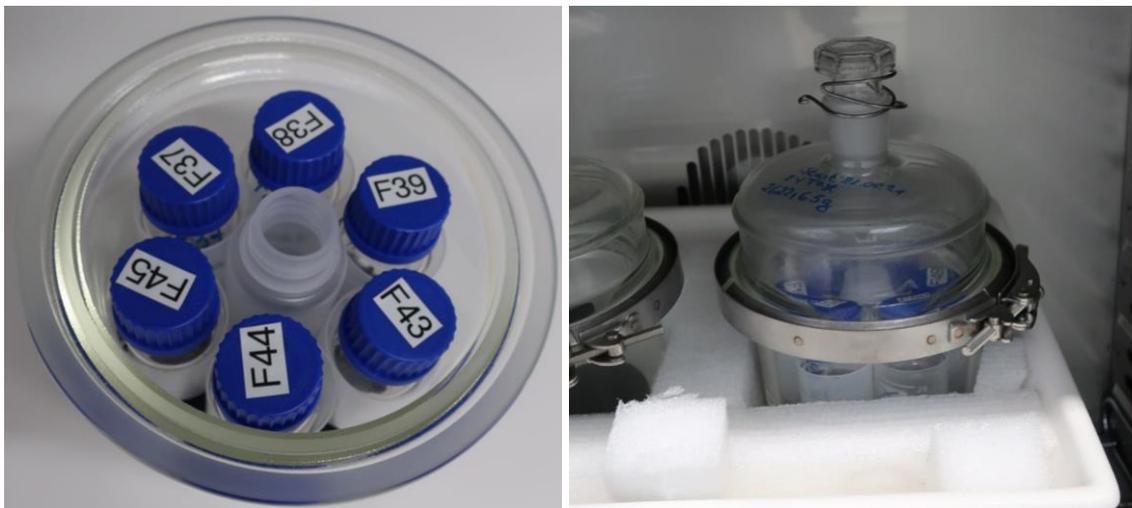


Abb. 2.9 Ein Flanschgefäß ohne Deckel mit sechs Batchgefäßen für zwei Auslaugungszeiten und einem offenen Gefäß mit synthetischem Grundwasser zur Einstellung des pCO₂ (links) sowie zwei Flanschgefäße in einem mit einer Wippe ausgestatteten Kühlschranks (rechts)

Je zwei Flanschgefäße wurden in einem mit einer Wippe (Wippgeschwindigkeit von 12 Umdrehungen pro Minute bei einem Neigungswinkel von 9°) ausgestatteten Kühl- bzw. Thermoschrank für 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tage bei 10 °C und 80 °C untergebracht (Abb. 2.9). Nach Beendigung eines Versuchsbatches wurde die Lösung dekantiert und filtriert (0,45 µm, Minisart® NML plus Spritzenfilter, Sartorius AG, Göttingen, Deutschland).

Nach Entnahme eines Aliquoten für die Iod-Messung und, bei ausgewählten Proben, für die Messung des Gesamt- und anorganischen Kohlenstoffes, mit 2 % HNO₃ (Salpetersäure 67 – 69 % für die Spurenanalyse supra, Bernd Kraft GmbH, Duisburg, Deutschland) wurde die Lösung anschließend angesäuert. Der Feststoff wurde aus dem Glasgefäß entfernt, die angesäuerte Lösung wurde in das Glasgefäß zurückgegeben und von Hand geschüttelt, um die an der Gefäßwand adsorbierten Ionen zu desorbieren. Für die Versuche bei 80 °C wurde eine isolierende Ummantelung der Glasgefäße verwendet, um bei der Entnahme der Lösungsproben im Thermoschrank eine Temperaturabnahme in Glasgefäßen zu vermeiden. Es wurden insgesamt 360 Auslaugungsversuche durchgeführt.

2.7 Säureextraktionen

In der ersten dreifachen Säureextraktion bei 10 °C und 80 °C reagierten 600 mg Feststoff (Korngröße 1 – 2 mm) 24 Stunden mit 20 ml 0,1 M HCl (verdünnt aus 30 % Suprapur®, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland), die auch 1 % Tetramethylammoniumhydroxid (Tetramethylammoniumhydroxid Pentahydrat, Thermo Fisher Scientific Inc.) enthielt, um den Verlust von Iod aus der sauren Lösung (pH = 1) zu verhindern /TAG 05/. Nach Beendigung wurden die Säureextraktionen auf die gleiche Weise behandelt wie oben für Lösungen aus den Auslaugungsversuchen beschrieben. Die Messung von Iod wurde spätestens 1 – 2 Stunden nach Beendigung einer Säureextraktion durchgeführt.

Bei der zweiten dreifachen Säureextraktion bei 25 °C reagierten 600 mg Feststoff (Korngröße 1 – 2 mm) 30 Minuten mit 20 ml 6 M (= 18 %) HCl (hergestellt durch Verdünnung aus Honeywell Fluka™ 37 % HCl, Puriss. p.a., Charlotte, North Carolina, USA).

Bei der dritten dreifachen Säureextraktion mit Königswasser reagierten 150 mg des restlichen Feststoffes aus der zweiten Säureextraktion 30 Minuten mit 3 ml konzentrierter HCl (30 % Suprapur®, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) bei 25 °C und, nach

anschließender Zugabe von 1 ml konzentrierter HNO_3 (Salpetersäure 67 – 69 % für die Spurenanalyse supra, Bernd Kraft GmbH, Duisburg, Deutschland), zwei Stunden im Wasserbad bei 80 °C. Es wurden insgesamt 120 Säureextraktionen durchgeführt.

2.8 Vollaufschluss

Dreifache Vollaufschlüsse wurden mit HBF_4 (38 %ige Lösung, ultrarein, bezogen von CHEM-LAB NV, Zedelgem, Belgien) nach der Methode /ZIM 20/ durchgeführt. Diese Methode wurde hier angepasst, um den Mikrowellenofen ETHOS1 (MLS GmbH, Leutkirch, Deutschland) mit einer Leistung von 1500 W zu verwenden. Der Aufschluss wurde bei 210 °C für 30 Minuten durchgeführt, nachdem er zunächst für 8 Minuten auf 180 °C und anschließend 4 Minuten auf 210 °C erhitzt wurde. Die Referenzmaterialien AC- E (Granit von Ailsa Craig Island, Schottland, UK /GOV 87/) und GS-N (Granit von Senones, Vogesen, Frankreich /GOV 84/, /GOV 89/), die zur Prüfung der Leistungsfähigkeit der Aufschlussmethode verwendet wurden, wurden vom CRPG-CNRS / SARM (Vandoeuvre-les-Nancy, Frankreich) bezogen. Es wurden insgesamt 36 Vollaufschlüsse durchgeführt.

2.9 Bestimmungen des Karbonatgehaltes

Der Karbonatgehalt der Proben wurde aus Dreifachmessungen mit der Karbonatbombenmethode /MÜL 71/, /KLO 94/ ermittelt. Bei dieser Methode wird die 6 M HCl-Säure (Honeywell Fluka™ 37 % HCl, Puriss. p.a., Charlotte, North Carolina, USA) verwendet, um feste Karbonate zu zersetzen, wobei der Druck des freigesetzten CO_2 -Gases mit einem Präzisionsdruckaufnehmer (FDAD3302A, Bereich bis 3 bar Absolutdruck, Auflösung 0,0001 bar, Ahlborn Mess- und Regelungstechnik GmbH, Holzkirchen, Deutschland) gemessen wird.

Die Karbonatgehalte, die nach dieser Methode bestimmt wurden, werden den Werten, die mittels Röntgendiffraktometrie berechnet wurden (Tab. 2.1), in dieser Studie bevorzugt, weil die Quantifizierung der nicht-kristallinen Mineralphasen oder Mineralphasen mit einem Massenanteil unterhalb von ca. 2 % mit der letztere Methode nicht bzw. nur eingeschränkt möglich ist.

2.10 Bestimmungen der spezifischen Oberfläche

Spezifische Oberfläche der Kornfraktion von 1 – 2 mm der drei Unterproben der Ausgangsproben und der reagierten Proben aus dreifachen Batches wurde mit dem TriStar II Plus 3030 Krypton Surface Area and Porosity Analyzer (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA) unter Verwendung von Kr als Analysegas nach Mehrpunkt-BET-Methode gemessen. Die Proben Gneis S8, Granit 458m, Granit 914m und Granit 954m wurden dafür mit dem Gerät FlowPrep 060 bei 300 °C für 20 Stunden ausgeheizt, um das an Mineralphasen adsorbierte Wasser und Gas zu desorbieren. Es zeigte sich dabei jedoch, dass viele Messungen insbesondere mit Kalzit-haltigen Proben vom Analyzer abgebrochen wurden, weil der Entgasungszustand der Proben mit dem vorhandenen Gerät nicht kontrolliert werden konnte. Das führte zu einem beträchtlichen Mehraufwand aufgrund der wiederholten Vorbereitung und Ausheizung der Proben. Daher wurde für die Ausheizung der restlichen reagierten Proben mit der Reaktionszeit von 31 Tagen das Gerät VacPrep 067 angeschafft, mit dem die Proben bei 300 °C für 20 Stunden unter Anwendung eines Unterdrucks von 1×10^{-5} bar und Kontrolle des Entgasungszustandes ausgeheizt wurden. Die verwendete Evakuierungsrate betrug 0,01 bar/s. Anders als beim FlowPrep 060 konnte mit VacPrep 067 eine langsame und definierte Steigerung der Temperatur mit der Rampenrate 5 °C/min mit einem thermischen Equilibrieren bei 50 °C und 150 °C für jeweils 5 min and 30 min vorgenommen werden.

2.11 Elementanalytik

In den angesäuerten Lösungen aus den Auslaugungsversuchen, Säureextraktionen und Vollaufschlüssen wurden K, Na, Mg, Ca, S und Si mit Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy (Thermo iCAP 7400 DUO, Thermo Fisher Scientific Inc.) und Al, Fe, Mn, Ti, V, P, S, Cs, Rb, Sr, Ba, Ni, I, Th, U, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu (für Säureextraktionen mit 6 M HCl und dem Königswasser sowie für Vollaufschlüsse zusätzlich Sr-Isotope mit der Masse 86 und 87) mit Tandem Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (ICP-MS/MS) (Agilent 8900 Triple Quad, Agilent, Santa Clara, USA) analysiert. Das Gerät verfügt über Massenfilter vor und nach der Kollisionsreaktionszelle, die für Th, U kein Gas und für die anderen analysierten Elemente O₂ als Reaktionsgas enthält. Die typischen Betriebsbedingungen für das ICP-MS/MS waren unter anderem eine Gasfließrate von 0,30 ml/min, eine Oktopolvorspannung von –15 V und eine kinetische Energiediskriminierung von –9 V für REEY

gemäß /ZHU 21/ und 0,35 ml/min, -5 V bzw. -7 V für die anderen Elemente gemäß /SUG 14/ (für Al, Rb, Th und U), /NAK 18/ (für P), /MCC 20/ (für Ti), /LI 21/ (für V, Mn, Ni), /CHE 19/ (für Fe), /FLE 20/ (für I), /WAN 21/ (für Cs), /LIU 20/ (für Sr-86/87/88) und /MAN 20/ (für Ba). Für alle Elemente wurde die Integrationszeit von 1 s verwendet.

Die Messung des Isotopenverhältnisses $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ für Referenzgranite AC-E und GS-N sowie für Referenzprobe SRM987 (Strontiumkarbonatpulver) des National Institute of Standards and Technology (Gaithersburg, MD, USA) mit Referenzwerten von jeweils $0,8667 \pm 0,0025$, $0,71023 \pm 0,000002$ und $0,71034 \pm 0,00026$ /JOC 05/ wurden mit dieser Methode die Werte von jeweils $0,8892 \pm 0,0022$, $0,7108 \pm 0,0008$ und $0,71034 \pm 0,00013$ gemessen. Die im GRS-Labor erhaltenen Werte stimmen mit Referenzwerten für GS-N und SRM987 gut überein. Der Abweichung zum Referenzwert für AC-E hingegen kann durch einen sehr niedrigen Sr-Gehalt von 2,6 ppm /JOC 05/ der Probe erklärt werden. Aus diesem Grund musste der Referenzwert mit MC-ICP-MS (Multi-Collector ICP-MS) – einer erheblich empfindlichen Methode als die hier benutzte ICP-MS/MS – gemessen /BER 19/. Zum Vergleich beträgt der hier gemessene Sr-Gehalt des GS-N 596 ppm.

2.12 Hydrothermale Versuche

In hydrothermalen Versuchen wurde die Stabilität der Karbonatminerale in Kluftmineralisationen der Miniaturbohrkerne (s. Kapitel 2.2), die Gasfreisetzung in Bentoniten (s. Kapitel 2.3) sowie der Einfluss der Bentonite auf die Korrosion von Metallcoupons (s. Kapitel 2.4) untersucht. Die Versuche wurden in 50-cm³-Probeentnahmezylindern aus Stahl (304L-HDF4-50, Swagelok, Cleveland, Ohio, USA) bei 120 °C durchgeführt (Abb. 2.10). Der Gasdruck in jedem Probeentnahmezylindern wurde mit je einem Präzisionsdruckaufnehmer (FDAD3303A, Bereich bis 10 bar Absolutdruck, Auflösung 0,001 bar, Ahlborn Mess- und Regelungstechnik GmbH, Holzkirchen, Deutschland) gemessen und mit Hilfe einer Messerfassung (MA500CPUA20TG8B, Ahlborn Mess- und Regelungstechnik GmbH, Holzkirchen, Deutschland) alle 15 min erfasst.

In der Versuchsreihe zur Stabilität der Karbonatminerale in Miniaturbohrkernen reagierten Miniaturbohrkerne P9-6 und P9-10 mit 10 g SGW Yeniseysky, P9-8, P9-9 und P9-10 mit 10 g SGW Yeniseysky und zusätzlich mit 0,5 g Bentonit 10X. Im sechsten Blindwertversuch reagierten 0,5 g Bentonit 10X mit 10 g SGW Yeniseysky.



Abb. 2.10 Hydrothermale Versuche (links) mit Miniaturbohrkernen (rechts) Bentoniten bei 120 °C

In der Versuchsreihe zur Gasfreisetzung in Bentoniten reagierten in 16 Versuchen mit vier Bentoniten je 10 g eines unbehandelten, Karbonat-, Organik- und Eisenphasen-bereinigten Bentonits mit 10 g SGW Yeniseysky. Zwei weitere Versuche mit unbehandeltem Bentonit 10X dienten der Überprüfung der Reproduzierbarkeit. In einem Blankversuchen wurde der Probeentnahmezylinder mit 10 g SGW Yeniseysky und in einem weiteren mit 10 g SGW Yeniseysky und 0,5 g Kalzit befüllt.

In der Versuchsreihe zum Einfluss der Bentonite auf die Korrosion von Metallcoupons reagierten in 8 Versuchen mit vier Bentoniten je 10 g eines Bentonits mit 10 g SGW Yeniseysky und je drei Coupons aus Gusseisen GGG-40 bzw. Stahl St-37. In zwei weiteren Blankversuchen reagierten 10 g SGW Yeniseysky mit je drei Coupons aus Gusseisen GGG-40 bzw. Stahl St-37.

Eine anschließende eingehende mineralogische Untersuchung der Miniaturbohrkerne, der unbehandelten, Karbonat-, Organik- und Eisenphasen-bereinigten Bentonite vor und nach der thermischen Behandlung mit und ohne Zugabe der Metallcoupons sowie der Korrosionsprodukte der Metallcoupons durch IGEM RAN war im Rahmen einer Zusammenarbeit vorgesehen. Da allerdings diese Zusammenarbeit im 1. Quartal 2022 beendet wurde, fanden diese Untersuchungen nicht statt.

Unmittelbar nach Beendigung eines Versuchs erfolgte eine Gasprobenahme für eine Analyse auf Gehalt von CO_2 , H_2 und O_2 im Gasraum des Probeentnahmezylinders (Abb. 2.11). Im feuchten Bodensatz wurde außerdem der pH mit einer Einstechelektrode (Elite pH Spear Tester, Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA) gemessen.

Die Gasprobenahme erfolgte aus einem senkrecht stehenden ungekühlten Probeentnahmezylinder. Der Wasserdampf im Gas kühlt sich im Probenahmekreuz ab und kondensiert dort. Nach einem dreifachen Evakuieren mit der Vakuumpumpe und Auffüllen mit N_2 auf 1 bar wurde das Ventil am Zylinder geöffnet und der Druck im Probenkreuz stieg auf 1,3 – 1,75 bar. Dieser Druck reichte aus, um den Stempel in der Spritze zu drücken und sie bis auf ca. 30 ml aufzufüllen. Der Druck im Probenkreuz fiel dabei auf ca. 0,75 bar ab. Anschließend wurde die Spritze gezogen, um noch bis auf ca. 30 ml Gas zu ziehen. Sobald der Druck auf 0,1 – 0,2 bar abgefallen war, wurde nicht mehr weitergezogen, um Wasserzutritt in die Spritze zu vermeiden. Das Mindestvolumen der Probe beträgt 10 – 15 ml, so dass die gewonnene Gasmenge von 30 – 60 ml für eine bis vier Aufgaben für die Gaschromatographie ausreichte.



Abb. 2.11 Gasprobenahme aus einem Probeentnahmezylinder. Das Manometer dient der Drucküberwachung im Probenahmekreuz, welches vor Probenahme mit N_2 aus der darunter liegenden Gasflasche gefüllt wird

2.13 Berechnung der Desorptionsverteilungskoeffizienten

Für Sorptions-Batchexperimente mit einer Elementkonzentration in einer flüssigen Phase mit einem Volumen V , die bei der Adsorption an eine feste Phase mit einer Masse M von C_0 auf C abnimmt, und einer Elementkonzentration, die von Null auf A ansteigt, kann das Sorptionsverteilungskoeffizient aus $A = V/M \cdot (C_0 - C)$ als $K_d = A/C = V/M \cdot (C_0 - C)/C$ abgeleitet werden (Abb. 2.12).

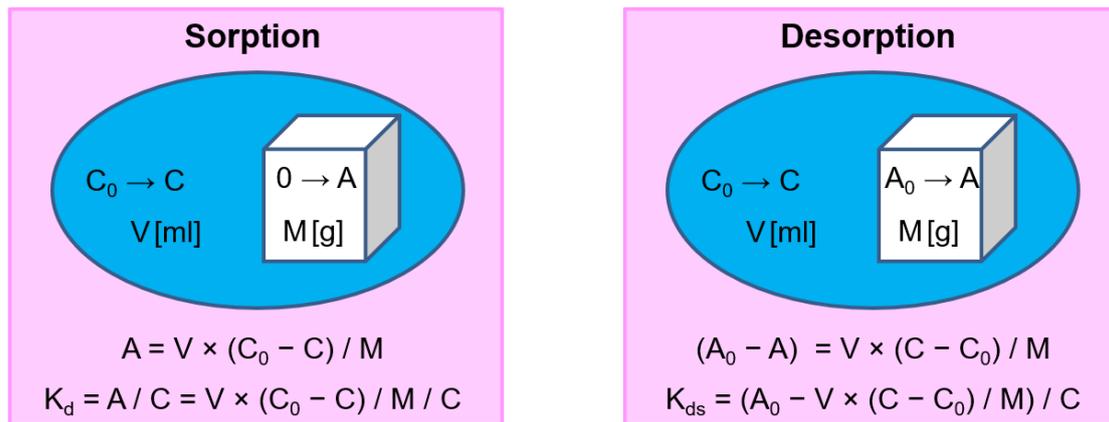


Abb. 2.12 Konzeptuelles Schema zur Berechnung der Verteilungskoeffizienten K_d und K_{ds}

Für Desorptions-Batchexperimente, bei denen die Elementkonzentration in einer flüssigen Phase mit einem Volumen V bei der Desorption aus einer festen Phase mit einer Masse M von C_0 auf C ansteigt und die Elementkonzentration von A_0 auf A abnimmt, kann das Desorptionsverteilungsverhältnis aus $A - A_0 = V/M \cdot (C_0 - C)$ als

$$K_{ds} = A/C = (A_0 - V/M \cdot (C_0 - C))/C \quad (2.1)$$

abgeleitet werden. Zur Berechnung von K_{ds} nach dieser Gleichung wurde A_0 für die untersuchten Elemente durch Säureextraktion mit 0,1 M HCl entsprechend der Arbeit /IGA 98/ geschätzt, in der durch die Anwendung dieser Säureextraktion eine Übereinstimmung zwischen K_{ds} und K_d für Sr in Graniten festgestellt wurde. Um die Übertragbarkeit der erhaltenen K_{ds} auf andere Gesteine bzw. andere Standorte zu untersuchen, werden sie durch die spezifische Oberfläche $SSA [m^2/g]$ der festen Phase normiert:

$$K_a = K_{ds}/SSA \quad (2.2)$$

3 Ergebnisse und Diskussion

In folgenden drei Unterkapiteln werden die Ergebnisse der experimentellen Analysen entsprechend der Aufteilung der Arbeiten in Arbeitspakete 1 bis 3 dargestellt und diskutiert.

3.1 Übertragbarkeit der normierten Verteilungskoeffizienten zwischen verschiedenen Kristallin-Standorten

Die Bestimmung der normierten Verteilungskoeffizienten bedarf neben der Messung der Konzentration eines gelösten Stoffes noch die Bestimmung der Stoffkonzentration in der festen Phase und die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der festen Phase. Die Ergebnisse der Bestimmung dieser Größen werden in den folgenden Unterabschnitten diskutiert.

3.1.1 Elementbestand der Kristallinproben

3.1.1.1 Vollaufschluss der Referenzproben

Ein Vergleich der Chondrit-normierten Gehalte an REEY in den Referenzgraniten AC-E und GS-N (Abb. 3.1a) bestätigt deren quantitative Auslaugung durch die in /ZIM 20/ vorgeschlagene Mikrowellen-Vollaufschlussmethode mit HBF_4 , da die Referenzwerte mit den hier gemessenen Werten innerhalb der Messunsicherheiten übereinstimmen. Für andere analysierte Elemente (Abb. 3.1b) liefert diese Aufschlussmethode, die für die quantitative Analyse von REEY entwickelt wurde, vertretbare Schätzungen der Gehalte an Cs, Rb, Th, U, Mn und Ti für beide Referenzmaterialien, während die Gehalte an Ba, Sr, Zr, Ni und V nur bei einem der Referenzmaterialien mit den Referenzwerten übereinstimmen und die Abweichungen der Gehalte an Fe, Al und P von den Referenzwerten größer waren als die Messunsicherheiten für beide Referenzgranite. Da die Ergebnisse der Gesamtaufschlüsse in dieser Studie lediglich dazu dienen sollen, die durch die wässrige Auslaugung und Säureextraktion mit 0,1 M HCl und 6 M HCl geschätzten Konzentrationen A_0 in einen Kontext zu stellen, wird ihre Verwendung als gerechtfertigt angesehen.

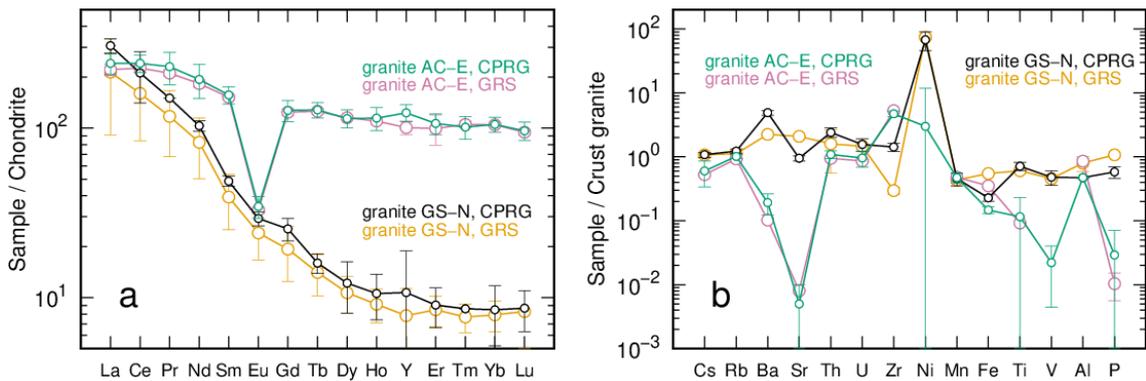


Abb. 3.1 Chondrit-normierte (nach /EVE 78/) Referenzgehalte (CPRG) und Vollaufschlussgehalte (GRS) an REEY (a) und anderen Elementen (b) für Referenzgranite AC-E und GS-N

3.1.1.2 Vollaufschluss der Kristallinproben

Gesamtgehalte an REEY der untersuchten Proben (Abb. 3.2) sind durch die Anreicherung an leichten REE (La bis Nd) und Y im Vergleich zu anderen REE gekennzeichnet, wobei in zwei Proben – Klufmineralisation S8 und Brekzia BZXII-J – keine ausgeprägte Anreicherung an Pr beobachtet wird. Die letztere Probe zeigt zudem eine ausgeprägte Anreicherung an Eu. Um die Erkennung der Muster in der Verteilung von REEY zu erleichtern, wird in der einschlägigen Literatur generell eine Normierung der Gehalte an REEY durch ihre Chondrit-Gehalte vorgenommen (Abb. 3.3), wie z. B. in /BAU 91/, /MÖL 00/. Die Chondrit-normierte Verteilung der REEY in den untersuchten Proben zeigt ein für Kristallingesteine charakteristisches Muster mit der Anreicherung an leichten REEY (La bis Nd) (Abb. 3.3).

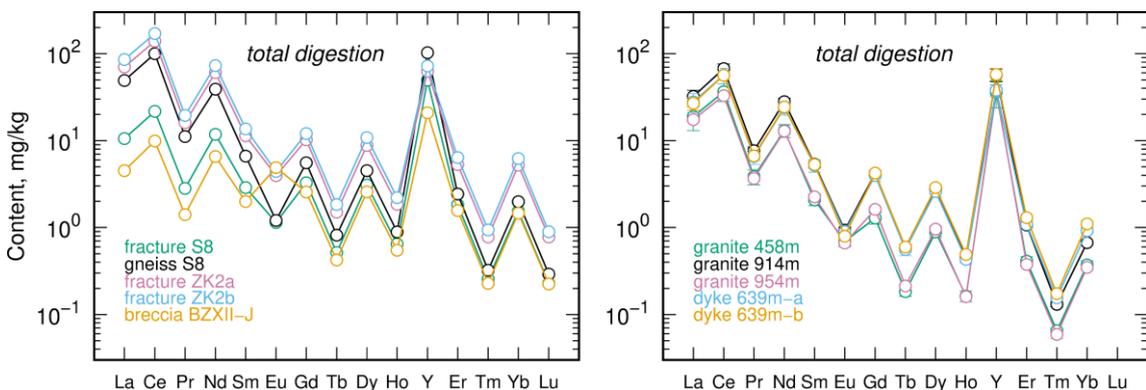


Abb. 3.2 Gehalte an REEY [mg/kg] aus dem Vollaufschluss der Proben aus dem UTL Bukov (links) und dem UTL KURT (rechts)

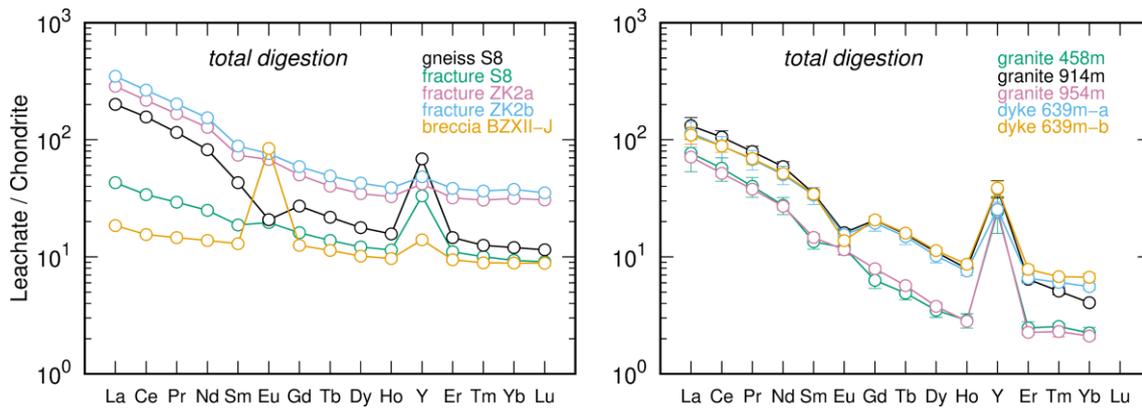


Abb. 3.3 Chondrit-normierte (nach /EVE 78/) Gehalte an REEY aus dem Vollaufschluss der Proben aus dem UTL Bukov (links) und dem UTL KURT (rechts)

Alle Kristallinproben weisen eine ausgeprägte Y-Anreicherung im Vergleich zu benachbarten REE auf, was auf das Vorhandensein von Y-haltigen Mineralen hinweist. Gneiss S8 zeigt eine negative starke Abreicherung des Eu-Gehaltes im Vergleich zu den direkt benachbarten Sm und Gd (eine negative Eu-Anomalie), die auf den abweichenden Oxidationszustand des Eu – II anstatt III – bei den während der Gesteinsbildung herrschenden Temperaturen von > 250 °C und seinen bevorzugten Verbleib in der flüssigen Phase währenddessen zurückzuführen ist /BAU 91/. Dasselbe gilt auch für Granit 914m und die beiden Proben von Dyke 639m. Abweichend davon zeigen Granit 458m und Granit 954m eine geringe Eu-Anomalie /GÖB 13/ von 1,30 bzw. 1,06. Das kann auf die Bildung von stabilen Mineralphasen, die Eu inkorporieren, unter Bildungsbedingungen dieser beiden Granite hinweisen. Die deutlich größere Y-Anreicherung in den beiden Graniten im Vergleich zu anderen Proben deutet auf Y als Hauptelement dieser stabilen Mineralphasen hin. Diese Unterschiede im Verteilungsmuster der REEY der Proben aus dem UTL KURT setzen sich bei REEY-Gehalten fort, bei denen Granit 458m und Granit 954m mit 110 mg/kg deutlich unter den 210 mg/kg von Granit 914m und 170 – 190 mg/kg der Proben von Dyke 639m liegen (Abb. 3.4). Trotz der Unterschiede zeigen alle Proben vom UTL KURT insgesamt sehr ähnliche REEY-Verteilungsmuster (Abb. 3.3). Ähnlich zu Granit 458m und Granit 954m wird für die beiden Unterproben der Klufftmineralisationen ZK2 eine geringe Eu-Anomalie /GÖB 13/ von 1,06 – 1,12 beobachtet, was auf ihre Bildung bei Temperaturen < 250 °C aus einem Grundwasser, welches ebenfalls eine positive Eu-Anomalie aufwies /MÖL 00/, /GÖB 13/, schließen lässt. Dabei liegt der Gesamtgehalt an REEY in der Klufftmineralisation ZK2 bei 400 – 480 mg/kg und somit höher als im Gneis S8 mit 330 mg/kg (Abb. 3.4).

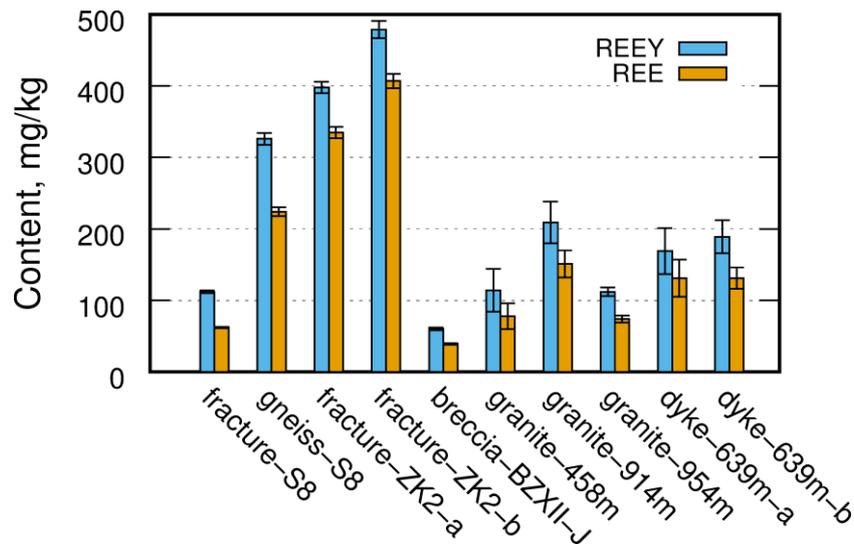


Abb. 3.4 Gesamtgehalte [mg/kg] an REEY aus dem Vollaufschluss der Proben

Die letzten beiden Beobachtungen sind ein starkes Indiz dafür, dass Gneis S8 nicht die Hauptquelle der REEY in der Klufftmineralisation ZK2 ist und dass REEY in der Klufftmineralisation ZK2 wahrscheinlich mit hydrothermalen Wässern aus einer anderen Quelle zu ihrem Bildungsort transportiert wurden. Dennoch zeigen die REEY-Verteilungsmuster der Klufftmineralisation ZK2 und des Gneis S8 eine hohe Ähnlichkeit. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass die Hauptsenken der REEY in der Klufftmineralisation ZK2 und im Gneis S8 von einer gemeinsamen Quelle kommen. Die Bildung der Klufftmineralisation ZK2 erfolgte jedoch zu einem späteren Zeitpunkt und entsprechend der zuvor gemachten Schlussfolgerung – und im Unterschied zum Gneis S8 – bei Temperaturen < 250 °C. Das ist im Einklang mit den Ergebnissen der mineralogischen Untersuchungen, die auf eine Bildung der Klufftmineralisation ZK2 bei Temperaturen < 150 °C und auf Alterationstemperaturen von etwa 300 bis 500 °C der magmatischen Eduktminerale des Gneis S8 rückgeschlossen haben /NGU 23/. Diese Temperaturunterschiede erklären die beobachtete positive Eu-Anomalie in der Klufftmineralisation ZK2 und negative Eu-Anomalie im angrenzenden Gneis S8 trotz der möglicherweise gemeinsamen REEY-Quelle.

Die Klufftmineralisation S8 und die Brekzie BZXII-J zeigen eine geringe bzw. eine starke positive Eu-Anomalie, was ebenfalls auf ihre Bildung mit Beteiligung eines Eu-angereicherten Grundwassers zurückzuführen ist. Das schließt Gneis G8 zumindest als die einzige Quelle der REEY in diesen beiden Gesteinen mit hoher Wahrscheinlichkeit aus, obwohl ihr Gesamtgehalt an REEY bei 60 – 110 mg/kg bzw. um einen Faktor 3 – 5 niedriger als im Gneis S8 liegt (Abb. 3.4) und somit ihre Verbindung zum letzteren als Senke

zur Quelle zulassen würde. Das REEY-Verteilungsmuster für die Klufftmineralisation S8 ist jedoch zu einem hohen Grad ähnlich dem für das Gneis S8, was auf eine potenzielle Senke-Quelle-Beziehung zwischen den beiden hinweist. Die positive Eu-Anomalie der Klufftmineralisation S8 kann daher als eine spätere Überprägung des ursprünglichen Musters gedeutet werden. In der Tat bescheinigen die mineralogischen Untersuchungen eine anfängliche Alteration der magmatischen Eduktminerale des Gneis S8, die bei Temperaturen von etwa 300 bis 500 °C zu einer Umwandlung von ursprünglichem Biotit in Chlorit sowie Feldspat in Illit und zu einer Bildung von Karbonaten und Quarz in der Klufftmineralisation S8 geführt hatte /NGU 23/. Gleichzeitig wird dem Gneis S8 auch die Bildung von Fe-Oxiden im letzten retrograden Abschnitt seiner Alteration bescheinigt, in dem Wasser-Gestein-Wechselwirkungen bei einer Temperatur von 150 – 250 °C stattfanden /NGU 23/.

Hingegen zeigen die REEY-Verteilungsmuster der Brekzie BZXII-J und des Gneis S8 keine Übereinstimmung. Das gilt auch für das Paar Brekzie BZXII-J und Klufftmineralisation S8 sowie das Paar Brekzie BZXII-J und Klufftmineralisation ZK2. Das ist nur dadurch zu erklären, dass an der Bildung der Brekzie BZXII-J einerseits und der Klufftmineralisationen S8 und ZK2 andererseits sehr unterschiedliche Grundwässer teilgenommen hatten. Tatsächlich wurde das Vorkommen von Quarz und Karbonatmineralen wie Calcit (CaCO_3), Ankerit ($\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$), Siderit (FeCO_3) und Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) in der tektonischen Brekzie BZXII-J auf ihre Bildung bei Temperaturen von 300 bis 400 °C und mittleren Drücken und somit auf magmatisch-hydrothermale Bedingungen zurückgeführt /NGU 23/, die von den Bildungsbedingungen der anderen untersuchten Proben deutlich abweichen.

Die Vollaufschlusdaten für weitere Elemente (Abb. 3.5) unterstützen diese Erkenntnisse zur Herkunft der Klufftmineralisationen ZK2 und S8 sowie der Brekzie BZXII-J aus dem UTL Bukov. Demnach liegen Ba- und Mn-Gehalte in der Klufftmineralisation ZK2 und der Brekzie BZXII-J deutlich über und Th-, U-, Zr- und P-Gehalte deutlich unter den entsprechenden Gehalten im Gneis S8, was die oben geschlussfolgerte fehlende Quelle-Senke-Verbindung zwischen den beiden ersteren und dem letzteren Gestein bekräftigt.

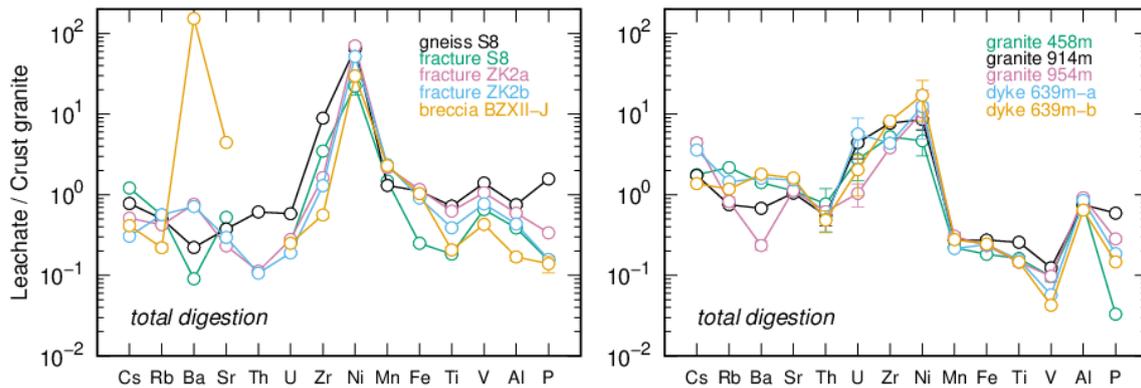


Abb. 3.5 Krustengranit-normierte (nach /TAY 64/) Gehalte an nicht-REEY-Elementen aus dem Vollaufschluss der Proben aus dem UTL Bukov (links) und dem UTL KURT (rechts)

Dabei unterscheiden sich die Cs-, Rb-, Ba-, Sr-, Zr-, Fe- und Al-Werte der Breckzie BZXII- J und der Klufftmineralisation S8 deutlich. Sowohl die beiden Unterproben von Dyke 639m als auch die beiden Proben von Klufftmineralisation ZK2 zeigen untereinander sehr ähnliche REEY-Verteilungsmuster (Abb. 3.3), während Ihre REEY- Gesamtgehalte eine jeweilige Abweichung von 20 bzw. 12 % zeigen (Abb. 3.4). Auch in Gehalten an nicht-REEY-Spurenelementen wurde für diese Zwillingsproben eine hohe Übereinstimmung festgestellt. Bemerkenswert ist, dass sich die REEY- Verteilungsmuster der UTL Bukov-Proben Klufftmineralisation ZK2 und Gneis S8 zu einem hohen Grad sowie Klufftmineralisation S8 zu einem geringeren Grad den REEY- Verteilungsmuster der Proben vom UTL KURT ähneln. Das könnte auf die ähnlichen Bildungsbedingungen der Hauptträger der REEY in diesen Gesteinen hinweisen. Des Weiteren zeigt sich sowohl für die Proben aus dem UTL KURT als auch aus dem UTL Bukov, dass die Unterschiede in ihren Ba-Gehalten am deutlichsten ausgeprägt sind (Abb. 3.5). Ba-Gehalte könnten daher als ein Unterscheidungsmerkmal für die Differenzierung der Kristallinproben verwendet werden.

3.1.1.3 Säureextraktionen mit HCl und Königswasser

Während HCl vor Allem Karbonate auflöst, löst Königswasser zusätzlich dazu noch Sulfide, einige Sulfate, Oxide einiger Elemente (z. B. Uran), einige Metallhydrate (z. B. Fe und Mn), organisches Material und kann auch Elemente aus bestimmten Silikaten wie Biotit und Feldspat auslaugen /XU 12/. Die bei einer sequenziellen Anwendung der 18 % HCl und des Königswassers gelöste Massenanteile der untersuchten Gesteinsproben sind in der Abb. 3.6 dargestellt.

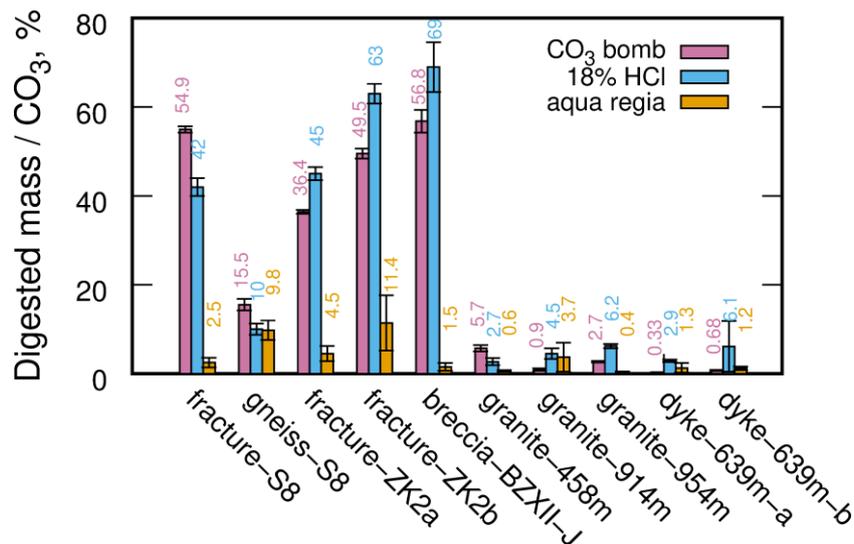


Abb. 3.6 Gelöste Massenanteile [%] der Kristallinproben in Säureextraktionen mit 18 % HCl und Königswasser sowie Karbonatgehalte aus Karbonatbombenmessungen („CO₃ bomb“)

Deutlich höhere Karbonatgehalte in den Klüftmineralisationen bzw. in der Brekzie aus dem UTL Bukov im Vergleich zu Gesteinsproben aus dem UTL KURT korreliert mit dem wesentlich höheren Karbonatgehalt im SGW2 als im SGW KURT (Tab. 2.2). Etwas höhere gelöste Massenanteile für Klüftmineralisation ZK2 bzw. Brekzie BZXII-J aus dem UTL Bukov als Karbonatgehalte in diesen Proben zeigen, dass 18 % HCl neben Karbonaten auch andere Minerale angreift. Hingegen deuten die höheren scheinbaren Karbonatgehalte in Gneis S8 und Klüftmineralisation S8 auf die Gasfreisetzung – möglicherweise von adsorbierten Gasmolekülen – zusätzlich zu Karbonaten hin. Über diese Massenanteile hinaus löst das Königswasser vergleichbare Feststoffmengen für Granite, Dyke und Gneis und erheblich geringere Feststoffmengen für Klüftmineralisationen auf. Des Weiteren verdeutlichen diese Daten, dass die Variation der Karbonatgehalte in der Klüftmineralisation ZK2 trotz der räumlichen Nähe der beiden Unterproben bis zu 40 % betragen kann.

Vergleich der REEY-Gehalte aus Säureextraktionen mit 18 % HCl in Abb. 3.7 und Abb. 3.8 zeigt, dass die REEY-Verteilungsmuster in Karbonatmineralen der Klüftmineralisation ZK2 und Brekzie BZXII-J vom UTL Bukov sowie Dyke 639m und Granit 914m vom UTL KURT untereinander sehr ähnlich sind. Hervorzuheben sind auch die nahezu identischen Gehalte an Dy–Lu in Karbonaten der Proben von Gneis S8 und Klüftmineralisation S8. Die Daten für weitere Elemente (Abb. 3.9) der Proben aus dem UTL Bukov weisen jedoch auf abweichende Bildungsbedingungen der Karbonate und weniger

löslichen Mineralen der Brekzie BZXII-J und der Klufftmineralisation ZK2 sowie Gneiss S8 und Klufftmineralisation S8 auf. Für Brekzie BZXII-J sind im Vergleich zur Klufftmineralisation ZK2 vor Allem der erheblich erhöhte Gehalt an Ba, Fe, V, und U in der Karbonatfraktion bzw. Königswasser-löslichen Mineralfraktion und der erheblich geringere Gehalt an Mn, Fe, Ti, V und Al in der Königswasser-löslichen Mineralfraktion auffällig.

Dabei folgen die letzteren Elemente sowie Cs, Rb, Zr und Ni in der Königswasser-löslichen Mineralfraktion eng dem Muster für Gneiss S8 bei teilweise höheren Gehalten als in diesem, was eher auf eine gemeinsame Bildungsgeschichte der beteiligten Minerale in dieser Mineralfraktion als auf die Quelle-Senke-Beziehung für Gneiss S8 und Brekzie BZXII-J, Klufftmineralisation ZK2, Klufftmineralisation S8 schließen lässt. Der im Vergleich zu allen anderen Proben erheblich erhöhte Gehalt an Ba sowohl in Karbonat als auch in Königswasser-löslichen Mineralfraktion der Brekzie BZXII-J kann auf einen Eintrag von Ba mit dem Formationswasser zurückgeführt werden.

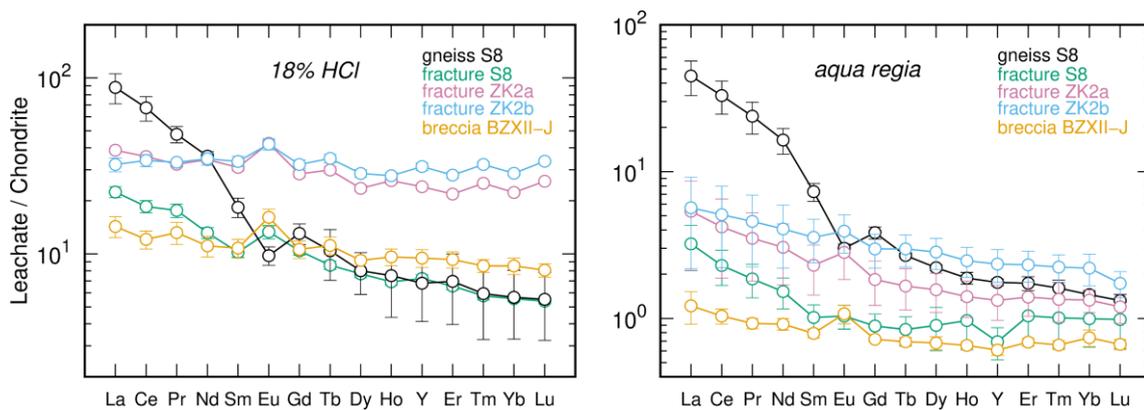


Abb. 3.7 Chondrit-normierte (nach /EVE 78/) REEY-Gehalte in Säureextraktionen mit 18 % HCl (links) und Königswasser (rechts) der Proben aus dem UTL Bukov

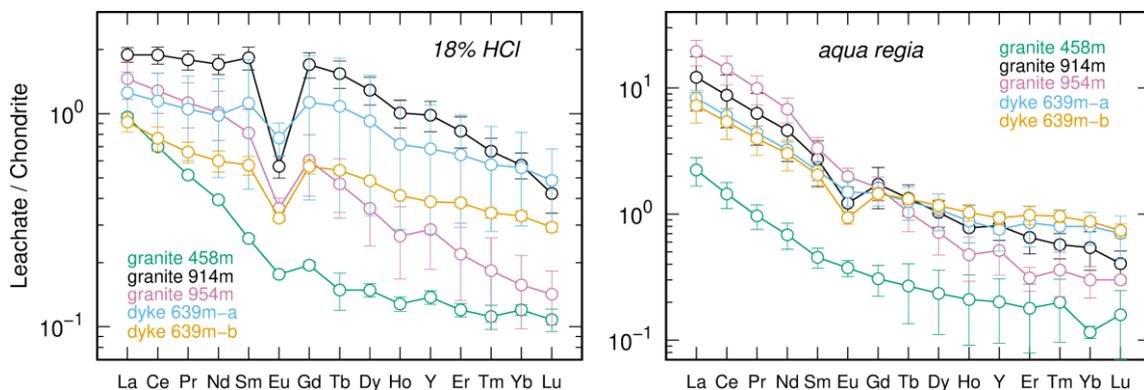


Abb. 3.8 Chondrit-normierte (nach /EVE 78/) REEY-Gehalte in Säureextraktionen mit 18 % HCl (links) und Königswasser (rechts) der Proben aus dem UTL KURT

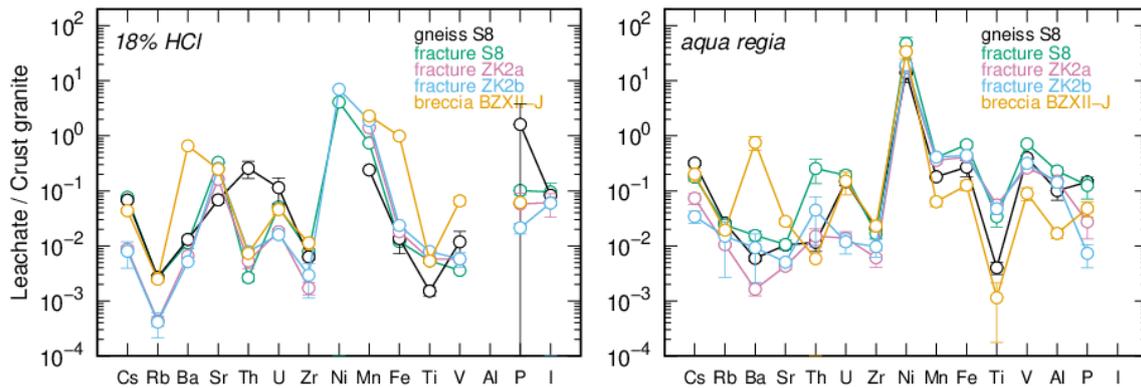


Abb. 3.9 Krustengranit-normierte (nach /TAY 64/) Gehalte an nicht-REEY-Elementen in Säureextraktionen mit 18 % HCl (links) und Königswasser (rechts) der Proben aus dem UTL Bukov

Bemerkenswert ist auch der erheblich erhöhte Gehalt an Th in der Karbonatfraktion des Gneiss S8 und in der Königswasser-löslichen Mineralfraktion der Klufftmineralisation S8, was eine gewisse Mobilität von Th unter Bildungsbedingungen dieser Mineralfraktionen voraussetzt. Die Beobachtung der sehr ähnlichen REEY-Verteilungsmuster und der unterschiedlichen Verteilungsmuster der nicht-REEY-Elemente der Proben Brekzie BZXII- J und Klufftmineralisation ZK2 sowie Gneiss S8 und Klufftmineralisation S8 könnte daher durch die Bildung dieser Proben aus zwei unterschiedlichen Grundwässern, die aus derselben Quelle mit REEY angereichert wurden, erklärt werden.

Der Unterschied des Isotopenverhältnisses $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ zwischen den Säureextraktionen mit 18 % HCl und Königswasser der Proben aus dem UTL Bukov spricht dafür, dass ihre Karbonate einer anderen Quelle als die weniger löslichen Minerale entstammen (Abb. 3.10). Der Sr-Gehalt in der Karbonatfraktion der Proben Klufftmineralisation S8 und Klufftmineralisation ZK2 ist erheblich höher als in der Königswasser-löslichen Fraktion und vergleichbar mit dem Sr-Gehalt der Gesamtprobe (Abb. 3.11) bei gleichzeitig deutlich höherem Karbonat-Massenanteil (Abb. 3.6). Daher kann das erhöhte Isotopenverhältnis $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ im Vollaufschluss nur durch erhöhte Isotopenwerte der schwerlöslichen Minerale in diesen Proben erklärt werden. Das wiederum deutet auf unterschiedliche Bildungsgeschichten der Karbonatfraktion und der restlichen mineralischen Fraktion in diesen Klufftmineralisationen hin.

Der Sr-Gehalt in der HCl-löslichen, überwiegend Karbonat-haltigen Fraktion der Brekzie BZXII-J (Abb. 3.6) ist jedoch um mehr als eine Größenordnung niedriger als in der Gesamtprobe (Abb. 3.11).

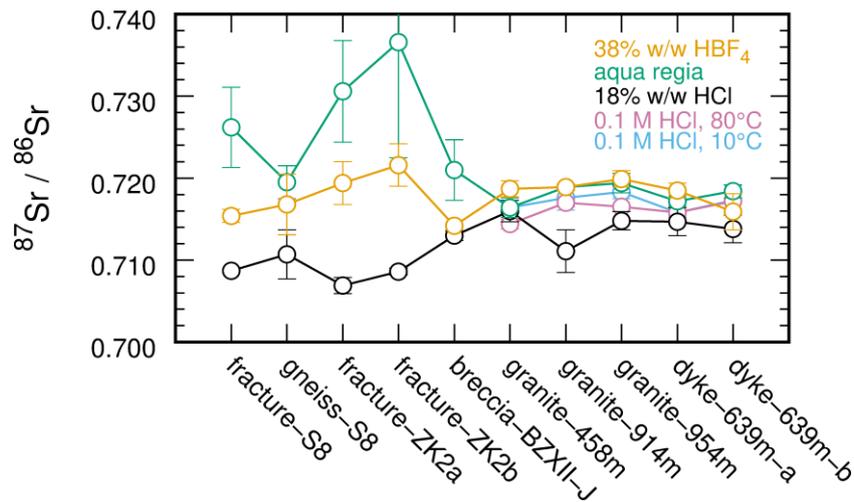


Abb. 3.10 Isotopenverhältnis $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ aus den Säureextraktionen mit 0,1 M HCl bei 10 °C und 80 °C, 18 % HCl und Königswasser sowie dem Vollaufschluss der Proben aus dem UTL Bukov und dem UTL KURT

Daher deutet die Übereinstimmung der Isotopenwerte in der Karbonatfraktion und im Vollaufschluss dieser Probe (Abb. 3.10) auf eine gemeinsame Bildungsgeschichte der karbonatischen Minerale und der Königswasser-beständigen, schwerlöslichen Minerale hin. Analog dazu kann die Ähnlichkeit der Isotopenwerte in der Königswasser-löslichen Fraktion und im Vollaufschluss der Probe Gneis S8 – trotz des Einflusses der Karbonatfraktion mit einem niedrigen Isotopenwert in der letzteren (Abb. 3.10) – als ein Hinweis auf eine gemeinsame Bildungsgeschichte Königswasser-löslichen und Königswasser-beständigen, schwerlöslichen Minerale im Gneis S8 interpretiert werden.

Wie bereits für die Vollaufschlüsse festgestellt, zeigen auch die Grundwasser- und Säureextraktionen der beiden Unterproben der Kluftmineralisation ZK2 sehr ähnliche Verteilungsmuster der nicht-REEY-Elemente (Abb. 3.11). Die Abweichung ihrer REEY-Gehalte voneinander beträgt trotz der Ähnlichkeit der Verteilungsmuster im Durchschnitt 10 % für 18 % HCl sowie 33 % für Königswasser (Abb. 3.7).

Die Daten für nicht-REEY-Elemente (Abb. 3.12) bescheinigen den Proben aus dem UTL KURT insgesamt eine niedrige Variation der Gehalte mit den größten Unterschieden für Cs, Sr, Mn, Fe und P in den Karbonaten und für Ba, Th, U und V in weniger löslichen Mineralen. Diese Beobachtung stimmt mit der geringen Variation des Isotopenverhältnisses $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ zwischen diesen Proben und den einzelnen Säureextraktionen und Vollaufschluss überein. Die einzige Ausnahme daraus stellt die statistisch signifikante Abweichung für die Säureextraktion mit 18 % HCl der Probe Granit 914m dar (Abb. 3.10).

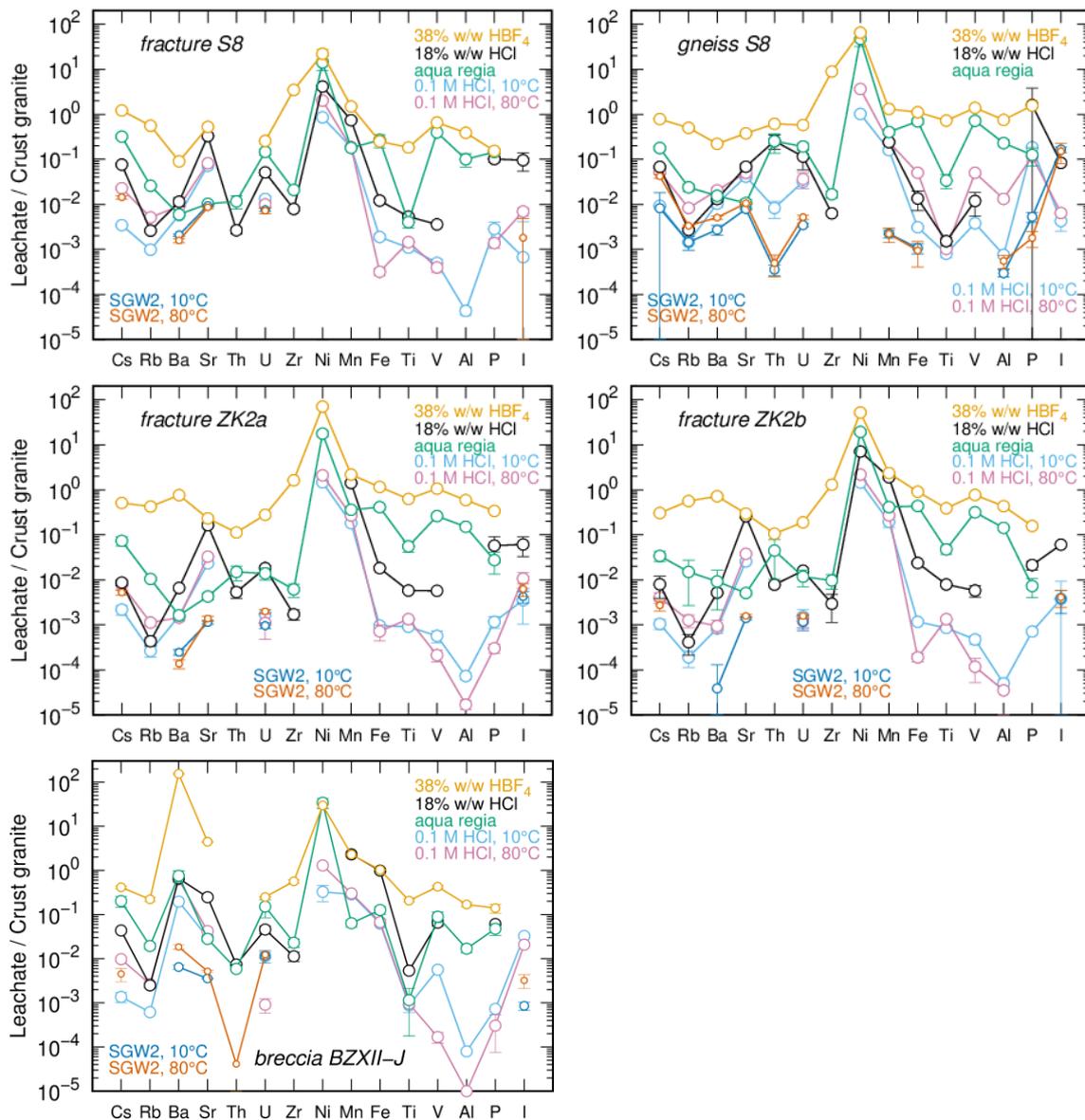


Abb. 3.11 Krustengranit-normierte (nach /TAY 64/) Gehalte an nicht-REEY-Elementen in Grundwasser- und Säureextraktionen sowie im Vollaufschluss der Proben aus dem UTL Bukov

Die Säureextraktion mit 18 % HCl scheint in dieser Probe keine Minerale außer Karbonaten anzugreifen, wie aus den statistisch insignifikanten Unterschieden des mit zwei Methoden gemessenen gelösten Anteils folgt (Abb. 3.6). Daher deutet diese Abweichung darauf hin, dass ein Teil der Karbonate im Granit 914m aus einer Lösung mit einer anderen Herkunft als die mit 0,1 M HCl löslichen Karbonate (Abb. 3.10) stammen. Da Sr-Gehalt in der Karbonatfraktion jedoch um mehr als eine Größenordnung niedriger ist als in der Gesamtprobe (Abb. 3.13), fällt diese Abweichung beim Vollaufschluss der Probe nicht weiter auf (Abb. 3.10).

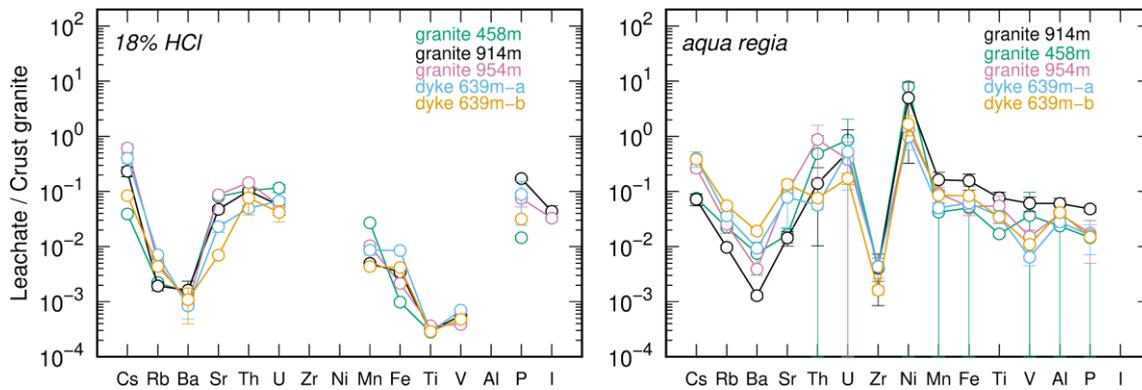


Abb. 3.12 Krustengranit-normierte (nach /TAY 64/) Gehalte an nicht-REEY-Elementen in Säureextraktionen mit 18 % HCl (links) und Königswasser (rechts) in Proben aus dem UTL KURT

Wie bereits für die Vollaufschlüsse festgestellt, zeigen auch die Grundwasser- und Säureextraktionen der beiden Unterproben von Dyke 639m insgesamt ähnliche Verteilungsmuster der nicht-REEY-Elemente (Abb. 3.13). Die Abweichung ihrer REEY-Gehalte voneinander beträgt trotz der Ähnlichkeit der Verteilungsmuster im Durchschnitt 77 % für 18 % HCl sowie 2 % für Königswasser (Abb. 3.8).

Eine in Bezug auf die Wirksamkeit der Säureextraktionen relevante Beobachtung ist, dass sowohl 0,1 M HCl bei 10 und 80 °C als auch 6 M HCl (18 % HCl) i.d.R. vergleichbare Mengen an Cs, Rb, Ba, Sr und U aus Gneis (Abb. 3.11), Graniten und Dyke (Abb. 3.13) freisetzen. Die Ausbeute von Th mit 18 % HCl hingegen ist in diesen Gesteinen um eine bis zwei Größenordnungen höher. Bezeichnend ist auch, dass Zr in den Proben aus dem UTL Bukov nur mit 18 % HCl oder einer stärkeren Säure freigesetzt werden konnte. In Proben Granit 458m und Granit 954m konnte hingegen eine Freisetzung von Zr mit SGW KURT erreicht werden, die bei 80 °C sogar vergleichbar mit der Königswasser-Ausbeute ist (Abb. 3.13). Jedoch konnte Zr in den Proben aus dem UTL KURT durch keine der verwendeten HCl-Säuren mobilisiert, was auf starke Unterschiede im Zr-Mineralbestand der beiden Standorte hinweist. Für Mn, Fe, Ti und V erreichen diese Säuren die gleiche Ausbeute bei Gneis, während bei Graniten und Dyke die Ausbeute mit 0,1 M HCl bei 80 °C deutlich höher ist als die untereinander vergleichbaren Ausbeuten mit 0,1 M HCl bei 10 °C und mit 18 % HCl. Für Klufftmineralisationen und Brekzie aus dem UTL Bukov wiederum ist die Ausbeute von Cs, Rb, Ba, Sr, U, Mn, Fe, Ti und V mit 18 % HCl i.d.R. deutlich höher als die Ausbeuten mit 0,1 M HCl bei 10 °C und 80 °C (Abb. 3.11), was auf die höhere Fähigkeit dieser Säure zurückgeführt werden kann, Karbonatminerale aufzulösen.

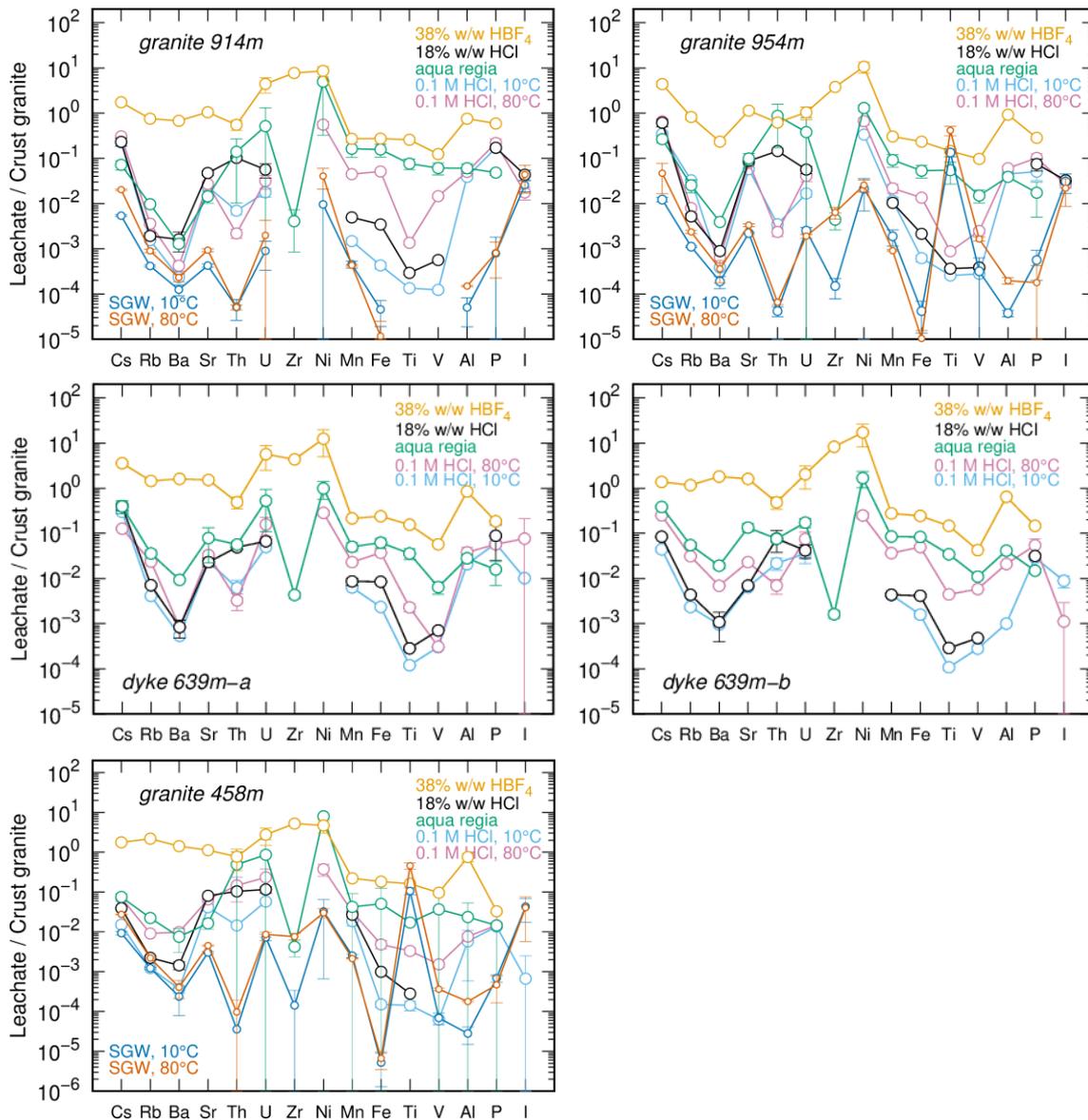


Abb. 3.13 Krustengranit-normierte (nach /TAY 64/) Gehalte an nicht-REEY-Elementen in Grundwasser- und Säureextraktionen sowie im Vollaufschluss der Proben aus dem UTL KURT

In den Proben aus dem UTL Bukov wird bei der Extraktion mit 0,1 M HCl für die freigesetzten Konzentrationen die Reihe $Sr > Ba > U \approx Th \geq Cs$ bei 10 °C und $Sr > Ba > Cs > U$ bei 80 °C beobachtet, die in Bezug auf das Paar Sr–Ba nur in der Ba-reichen Probe Brekzie BZXII-J invertiert wird (Abb. 3.14). Die Invertierung der Reihenfolge in Bezug auf das Paar U–Cs bei der Erhöhung der Temperatur kann durch eine erhöhte Löslichkeit der Cs-haltigen Minerale erklärt werden, weil sich die Konzentration des U dabei nur in der Probe Brekzie BZXII-J änderte und in übrigen Proben nahezu unverändert blieb. Obwohl für Th beim Vollaufschluss dieser Proben ein höherer Gehalt als für U nachgewiesen wurde (Abb. 3.5), wird mit 0,1 M HCl Th nur in Gneis S8 bei 10 °C ausgelaugt.

Im Fall der Karbonat-reichen Kluftmineralisation ZK2 deutet das auf den überwiegenden Verbleib von Th in schwerlöslichen Mineralphasen hin, die innerhalb der Karbonatphase eingeschlossen sind. Im Fall von Gneis S8 kann die ausbleibende Freisetzung des Th bei 80 °C auf die geänderte Speziation der Lösung zurückgeführt werden, die zu einer Re-Präzipitation von Th führt, weil die Löslichkeit von nicht-karbonatischen Mineralen mit der Temperatur ansteigen sollte. Die Proben aus dem UTL KURT weisen ähnliche Th-Gehalte wie die Probe Gneis S8 auf (Abb. 3.5) und zeigen bei 10 °C auch vergleichbare Th-Freisetzungen (Abb. 3.14). Anders aber als diese Probe setzen sie Th auch bei 80 °C frei und in der Probe Granit 458m wird die Freisetzung um eine Größenordnung erhöht. Diese Unterschiede werden den Unterschieden in der Zusammensetzung der Th-haltigen Mineralphasen an beiden Standorten zugeschrieben.

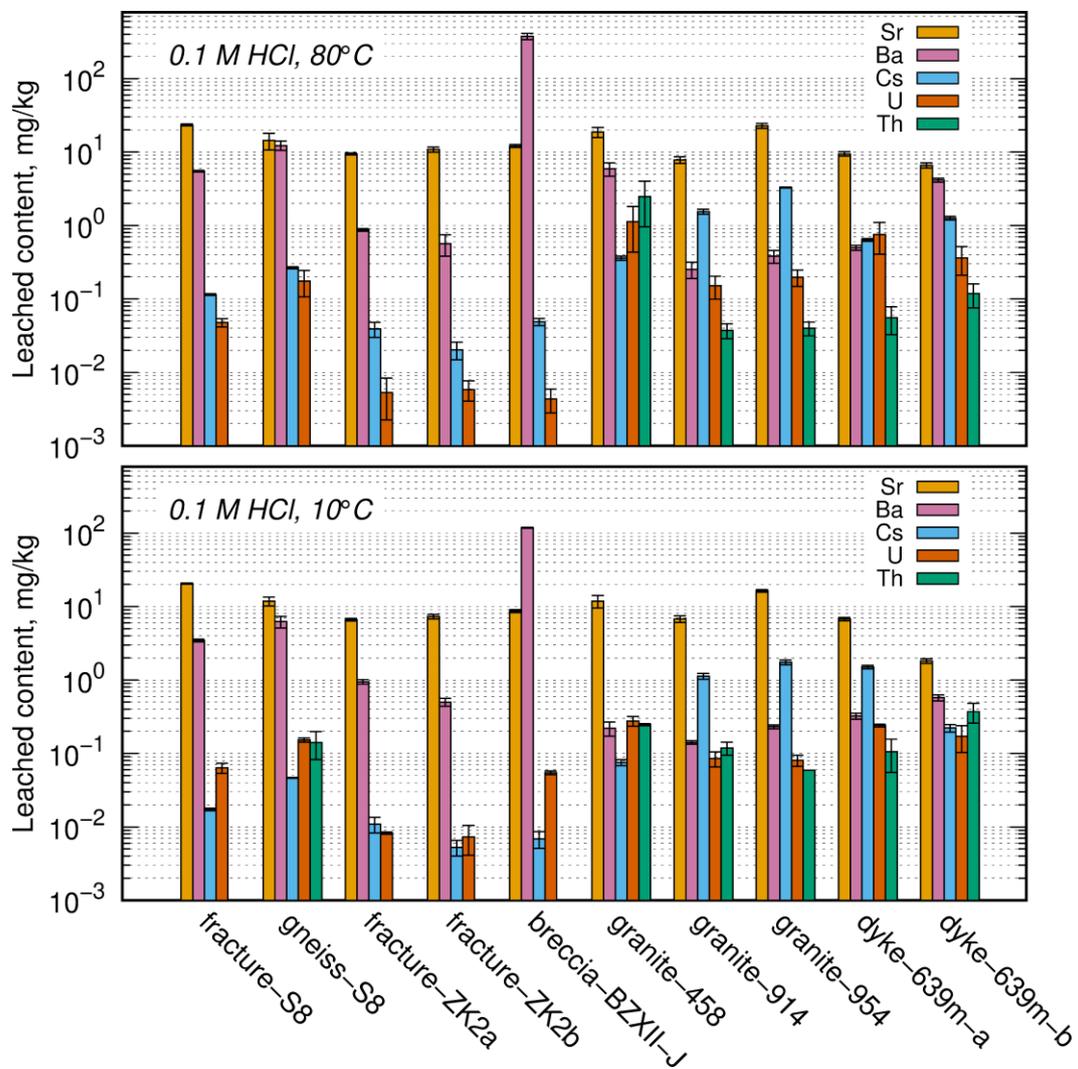


Abb. 3.14 Gehalte an Sr, Ba, Cs, U und Th in Extraktion mit 0,1 M HCl bei 10 °C und 80 °C der Proben aus dem UTL Bukov und UTL KURT

Die Wirksamkeit der Grundwasserextraktionen und der Extraktionen mit 0,1 M HCl, mit denen die Elementkonzentrationen zur Berechnung von Verteilungskoeffizienten gewonnen werden, kann anhand der Verhältnisse ihrer Ausbeuten bei 10 °C und 80 °C in Tab. 3.1 und Tab. 3.2 verglichen werden. Dieser Vergleich ist deswegen interessant, weil für die in dieser Studie verwendete Korngröße von 1 – 2 mm, der Masseverlust von z. B. 7,1 % für Kluftmineralisation S8 bei der Extraktion mit 0,1 M HCl einer Auflösung der oberen 30–60 µm eines Kornes entspricht. Bei der Grundwasserextraktion wird jedoch anhand der Größenordnung der Ca-Freisetzung für eine Calcit-Probe aus dem UTL Bukov lediglich eine Auflösung der oberen 0.2 – 0.3 µm eines Kornes erwartet. Demnach wäre ein Verhältnis von 1:100 bzw. 0,01 ($= 0.3 \mu\text{m} / 30 \mu\text{m}$) zwischen den Ausbeuten der Grundwasserextraktion und der Extraktion mit 0,1 M HCl bei einer homogenen Elementverteilung zu erwarten. Liegt jedoch das Verhältnis im Bereich von 0,5 – 1.0, deutet das darauf hin, dass die entsprechenden Elemente überwiegend an der äußeren Oberfläche adsorbiert sind bzw. in den Oberflächenpräzipitaten zurückgehalten werden.

Tab. 3.1 Verhältnis der Ausbeuten von Cs, Ba, Sr, Th, U, Ni und I mit Grundwasser und 0,1 M HCl bei 10 °C und 80 °C für die Proben aus dem UTL Bukov

	Gneis S8	Kluftmineralisation S8	Brekzie BZXII-J	ZK2a	ZK2b
Cs, 10 °C	0,88	–	–	–	–
Cs, 80 °C	0,80	0,63	0,46	0,67	0,67
Ba, 10 °C	0,26	0,36	0,03	0,16	0,09
Ba, 80 °C	0,25	0,17	0,03	0,05	–
Sr, 10 °C	0,19	0,13	0,12	0,05	0,04
Sr, 80 °C	0,21	0,11	0,12	0,06	0,04
Th, 10 °C	0,04	–	–	–	–
Th, 80 °C	–	–	–	–	–
U, 10 °C	0,11	0,58	1,02	0,56	1,82
U, 80 °C	0,14	0,73	13,44	0,78	1,31
Ni, 10 °C	–	–	–	–	–
Ni, 80 °C	–	–	–	–	–
I, 10 °C	38,37	–	0,03	1,21	0,58
I, 80 °C	23,54	0,26	0,16	1,00	–

Tab. 3.2 Verhältnis der Ausbeuten von Cs, Ba, Sr, Th, U, Ni und I mit Grundwasser und 0,1 M HCl bei 10 °C und 80 °C für die Proben aus dem UTL KURT

	Granit 458m	Dyke 639m-a	Dyke 639m-b	Granit 914m	Granit 954m
Cs, 10 °C	0,61	0,02	0,14	0,02	0,04
Cs, 80 °C	0,39	0,43	0,17	0,07	0,07
Ba, 10 °C	0,65	0,07	0,11	0,53	0,49
Ba, 80 °C	0,04	0,07	0,01	0,55	0,57
Sr, 10 °C	0,07	0,09	0,25	0,02	0,04
Sr, 80 °C	0,07	0,10	0,16	0,03	0,04
Th, 10 °C	0,002	–	–	0,01	0,01
Th, 80 °C	0,001	–	–	0,02	0,03
U, 10 °C	0,13	0,20	0,05	0,05	0,15
U, 80 °C	0,04	0,04	0,02	0,06	0,05
Ni, 10 °C	–	–	–	–	0,06
Ni, 80 °C	0,08	0,11	–	0,07	0,04
I, 10 °C	64,44	0,74	0,68	–	–
I, 80 °C	–	0,12	7,38	2,50	0,83

Für das Verhältnis im Bereich von 0,1– 0.5 kann von einer leichten bis starken Oberflächenanreicherung der Elemente gesprochen werden. Das Verhältnis von > 1, welches für Uran in den Proben Brekzie BZXII-J und Kluftmineralisation ZK2b beobachtet wurde, kann auf sekundäre Fällungsreaktionen bei der Teilauflösung mit 0,1 M HCl zurückgeführt werden. Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem Ansatz, das Verhältnis im Bereich von 0,5–1.0 als ein Indiz für eine überwiegende Rückhaltung an der Kornoberfläche zu interpretieren. Demnach kann die Grundwasserextraktion die exponierten Uran-Mineralphasen aufgrund eines chemischen Ungleichgewichtes besser auslaugen, als dies der Fall für die Extraktion mit 0,1 M HCl ist, für die eine Präzipitation zur Herstellung des Gleichgewichtes vermutet wird. Im Fall von Iod, bei dem ebenfalls das Verhältnis von > 1 in den Proben Gneis S8, ZK2a, Granit 458m, Dyke 639m-b und Granit 914m beobachtet wurde, wird von einem Verlust durch die Verflüchtigung aus der sauren Lösung trotz der Zugabe von einem organischen Bindemittel und eingehaltenem Messprotokoll (s. Abschnitt 2.7) ausgegangen.

Die Werte in Tab. 3.1 und Tab. 3.2 bescheinigen somit eine überwiegende Rückhaltung von Cs in allen Proben aus dem UTL Bukov und von U in den Kluftmineralisationen und der Brekzie BZXII-J aus dem UTL Bukov an den Oberflächen der Gesteinskörner. Für

das UTL KURT hingegen gilt das nur für Ba in den Proben Granit 914m und Granit 954m. In der Probe Granit 458m wird zudem sowohl für Ba als auch für Cs eine überwiegende Oberflächenrückhaltung bei 10 °C und eine deutlich bis erheblich homogenere Verteilung innerhalb der Körner bei 80 °C angezeigt. Eine Erklärung dafür könnte zum einen eine überwiegende Rückhaltung von Cs und Ba in Karbonatmineralen, deren Löslichkeit mit der steigenden Temperatur abnimmt /BYC 20/. Zum anderen könnte sich auch die Löslichkeit bestimmter nicht-karbonatischer Mineralen in Kontakt mit 0.1 M HCl bei 80 °C erhöhen und somit in einer Erniedrigung des Verhältnisses resultieren.

Auch beim Vergleich der Grundwasser- und Säureextraktionen der REEY-Elemente werden Auffälligkeiten in der Extraktionswirksamkeit beobachtet (Abb. 3.15, Abb. 3.16). Die Ausbeute der REEY-Elemente für Kluffmineralisationen und Brekzie aus dem UTL Bukov nimmt in der Reihenfolge 18 % HCl > 0,1 M HCl (10 °C) > 0,1 M HCl (80 °C) >> SGW ab, während sie sich für Gneis S8 zu 18 % HCl > 0,1 M HCl (80 °C) > 0,1 M HCl (10 °C) >> SGW, für Granite und Dyke 639m-b zu 0,1 M HCl (80 °C) > 18 % HCl ≈ 0,1 M HCl (10 °C) >> SGW und für Dyke 639m-a zu 0,1 M HCl (80 °C) ≈ 18 % HCl > 0,1 M HCl (10 °C) >> SGW ändert.

Des Weiteren wird die ausgeprägte Y-Anreicherung im Vergleich zu benachbarten REE, die im Vollaufschluss für alle Kristallinproben beobachtet wurde, nur für Kluffmineralisationen und Brekzie und nur bei der Säureextraktion mit 0,1 M HCl bei 80 °C deutlich wiedergegeben. Das weist auf einen signifikanten Unterschied zwischen den Mineralen hin, die an der Rückhaltung von Y in Klüften und in der Gesteinsmatrix beteiligt sind. Dieser Unterschied manifestiert sich in der erhöhten Löslichkeit der Y-Mineralen in Klüften bei 80 °C. Diese Beobachtung ist ein starkes Indiz dafür, dass die Y-Mineralen keine Karbonatminerale sind, für die ähnlich wie für Kalzit /BYC 20/ mit einer abnehmenden Löslichkeit mit der steigenden Temperatur zu erwarten ist.

Die Grundwasserextraktionen der Proben ergeben REEY-Verteilungsmuster, die mit Ausnahme von Gneis S8 deutlich von den Verteilungsmustern der Säureextraktionen abweichen, und REEY-Ausbeuten, die um zwei bis drei Größenordnungen niedriger sind als die geringsten Ausbeuten aus den Säureextraktionen. Das weist auf den Unterschied der adsorbierten bzw. wasserlöslichen REEY-Fraktion von den REEY-Fraktionen in Karbonaten und anderen weniger löslichen Mineralen hin. Die Säureextraktionen der beiden Unterproben von Kluffmineralisation ZK2 und Dyke 639m zeigen ähnliche Verteilungsmuster der REEY-Elemente, wobei die Abweichung ihrer REEY-Gehalte voneinander im Durchschnitt bis zu 36 % und 42 % für 0,1 M HCl betragen kann (Abb. 3.15, Abb. 3.16).

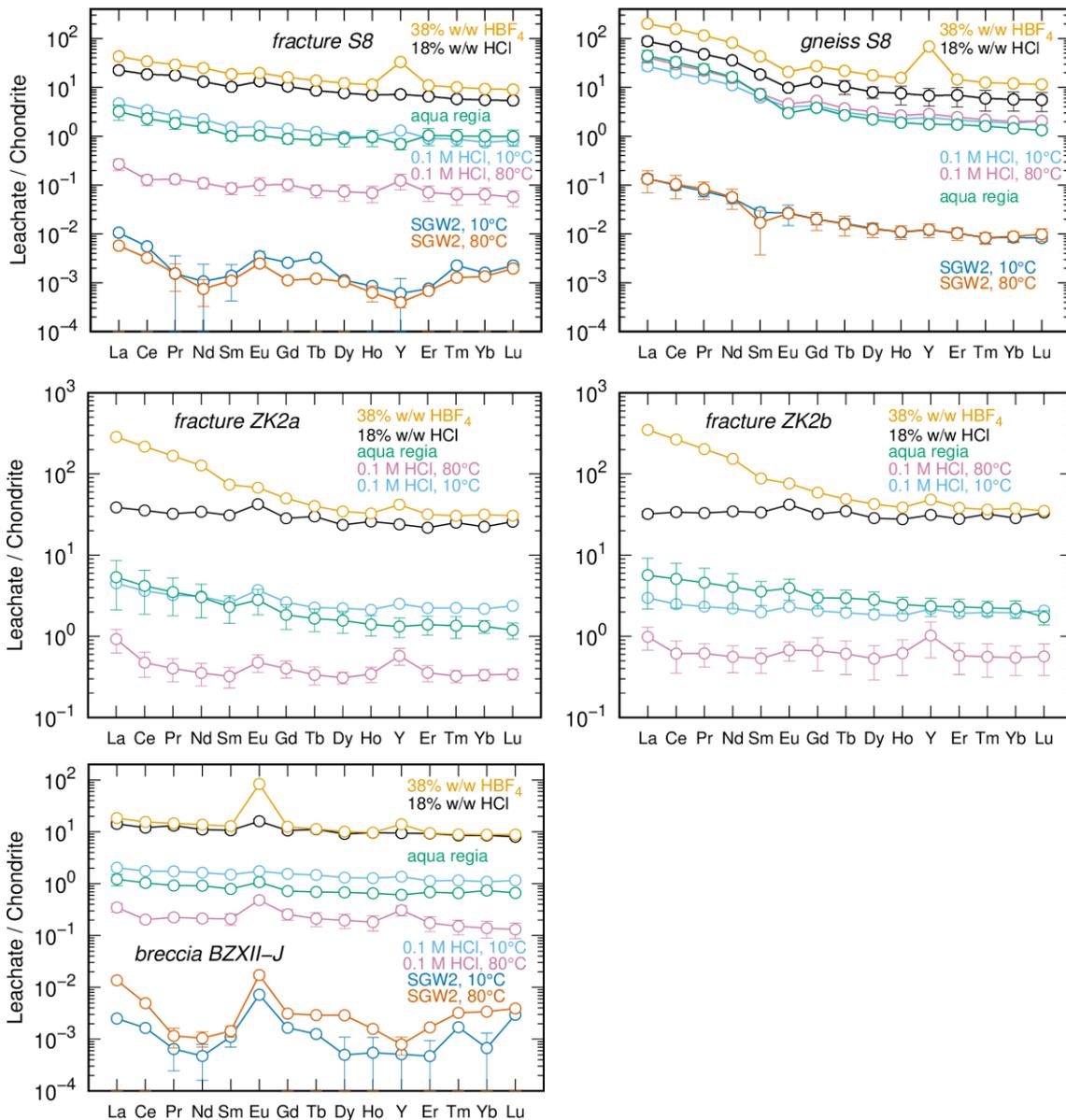


Abb. 3.15 Chondrit-normierte (nach /EVE 78/) REEY-Gehalte in Grundwasser- und Säureextraktionen sowie im Vollaufschluss der Proben aus dem UTL Bukov

Beträchtliche Abweichungen in Elementgehalten können auch in der gleichen Probe auftreten, wie für Königswasserextraktion des Granit 458m festgestellt wurde. Dabei wurden bei einer der dreifachen Königswasserextraktionen („nugget“) im Vergleich zu beiden anderen die um einen Faktor von 1,8 – 10,9 erhöhten REEY-Gehalte, um einen Faktor von 2,2 – 2,9 erhöhten Gehalte an Mn, Fe, V, Al und P sowie um einen Faktor von 1,7 – 3,4 erniedrigten Th- und U-Gehalte gemessen (Abb. 3.17). Die REEY-Gehalte der abweichenden Königswasserextraktion ähneln am stärksten denen des Granit 954m, von denen sie sich um einen Faktor von 0,5 – 1,5 unterscheiden, während sich ihre Gehalte an nicht-REEY-Elementen um einen Faktor von 0,2 – 7,1 unterscheiden.

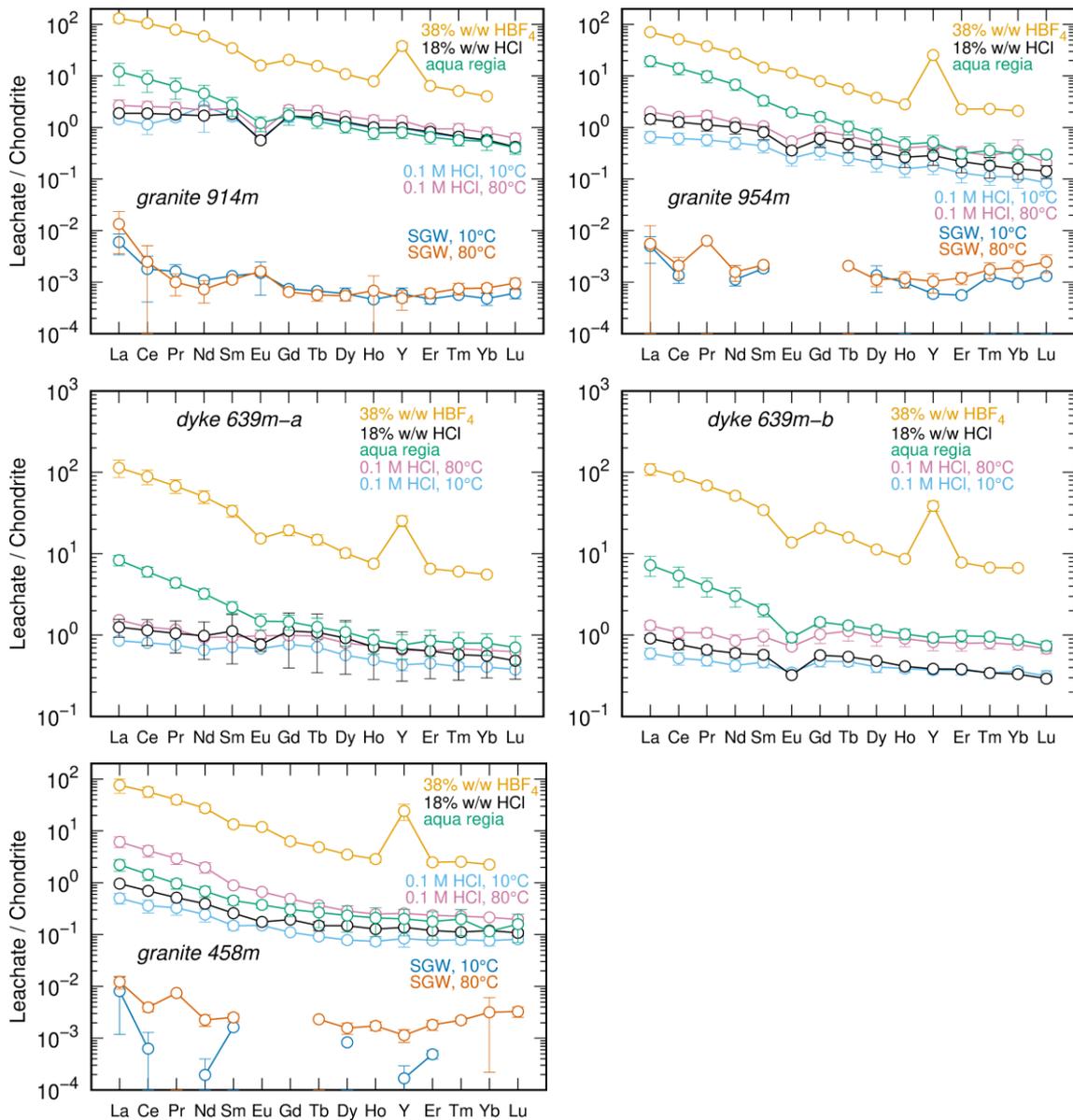


Abb. 3.16 Chondrit-normierte (nach /EVE 78/) REEY-Gehalte in Grundwasser- und Säureextraktionen sowie im Vollaufschluss der Proben aus dem UTL KURT

Dieser Befund könnte dahingehend interpretiert werden, dass die Bildung der REEY-haltigen Mineralphasen von der Bildung der anderen Mineralphasen im Kristallingestein abgekoppelt sein kann. Die Übereinstimmung der REEY-Gehalte der ca. 500 m voneinander entfernten Proben weist auf eine mögliche gemeinsame Bildungsgeschichte hin und wirft Fragen hinsichtlich der daran beteiligten Prozesse auf. Die nicht Chondrit-normierten Verteilungen der REEY-Elemente in einer Säureextraktion mit HCl sind in der Abb. 3.18 beispielhaft für Gneis S8 und Kluftmineralisation S8 gezeigt und verdeutlichen die Anreicherung von leichten REE und Y in den untersuchten Proben.

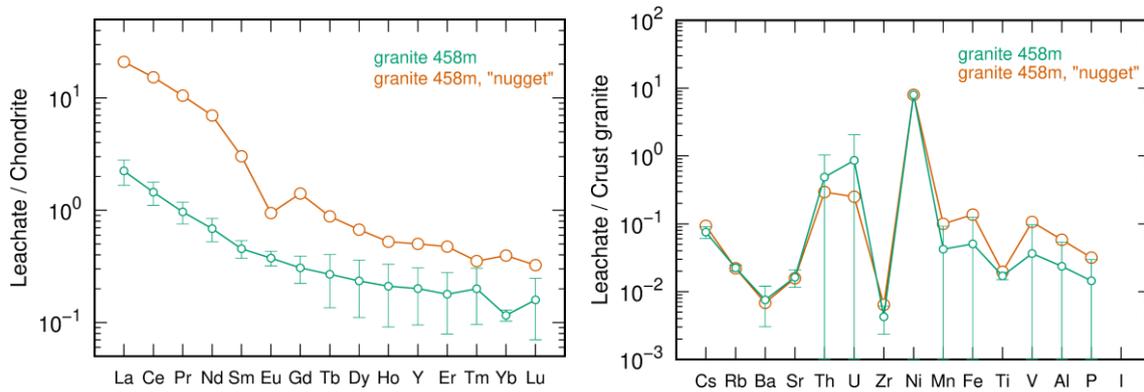


Abb. 3.17 Chondrit-normierte (nach /EVE 78/) REEY-Gehalte (links) und Krustengranit-normierte (nach /TAY 64/) Gehalte an nicht-REEY-Elementen (rechts) in der Königswasserextraktion des Granit 458m.

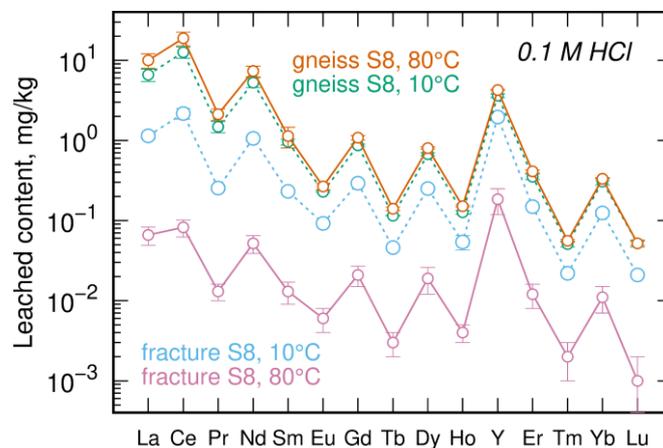


Abb. 3.18 REEY-Gehalte [mg/kg] in der Extraktion mit 0,1 M HCl der Proben Gneis S8 und Klufftmineralisation S8 aus dem UTL Bukov

3.1.2 Spezifische Oberflächen

Die für Gneis S8, Granit 458m, Granit 914m und Granit 954m bestimmten spezifischen Oberflächen sind in der Abb. 3.19 dargestellt. Spezifische Oberflächen der reagierten Proben Gneis S8, Granit 458m und Granit 954m zeigen sowohl bei 10 °C als auch bei 80 °C statistisch signifikante Unterschiede zwischen mindestens zwei aufeinanderfolgenden Reaktionszeiten bzw. zwischen mindestens einer Reaktionszeit und der Ausgangsprobe, die auf eine Variation der Mineralanteile aufgrund eines veränderlichen chemischen Gleichgewichtes zwischen der Lösung und den Mineralen hinweist.

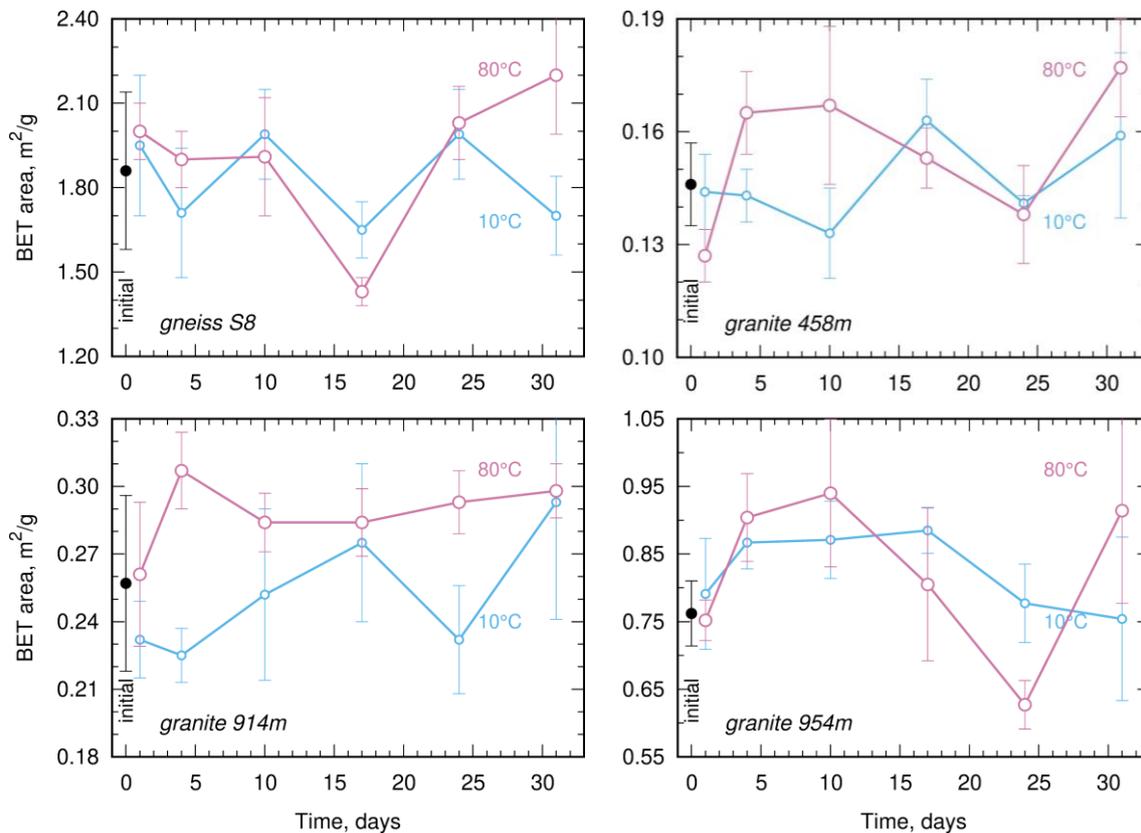


Abb. 3.19 Spezifische Oberfläche [m²/g] der Ausgangsproben und der bei 10°C und 80°C reagierten Proben als Funktion der Reaktionszeit [Tage]

Diese Variation ist bei 80 °C stärker ausgeprägt als bei 10 °C, was durch temperaturbedingte kinetische Effekte erklärt werden kann. Granit 914m zeigt hingegen keine solche statistisch belegbare Variation, was auf das vorhandene chemische Gleichgewicht zwischen dem SGW KURT und dieser Probe hindeutet. Gleichwohl wurde auch bei den Proben Gneis S8, Granit 458m und Granit 954m der Unterschied in spezifischen Oberflächen zwischen der Ausgangsprobe und den für 31 Tage reagierten Proben nur für Granit 458m bei 80 °C beobachtet. Daher wurde entschieden für die restlichen Gesteine nur für die Proben, die 31 Tage reagiert haben, spezifische Oberfläche zu bestimmen. Die Übersicht dieser Ergebnisse in der Abb. 3.20 zeigt, dass es für die Klufftmineralisation S8 und Gneis S8 einen statistisch signifikanten Temperatureffekt auf die spezifische Oberfläche gibt. Des Weiteren unterscheiden sich die spezifischen Oberflächen der reagierten Proben Klufftmineralisation ZK2a, Brekzie BZXII-J und Dike 639m bei beiden untersuchten Temperaturen statistisch signifikant vom Wert der Ausgangsprobe. Das spricht für deutliche Modifikation der Mineralanteile in diesen Proben aufgrund der Reaktion mit dem entsprechenden Grundwasser.

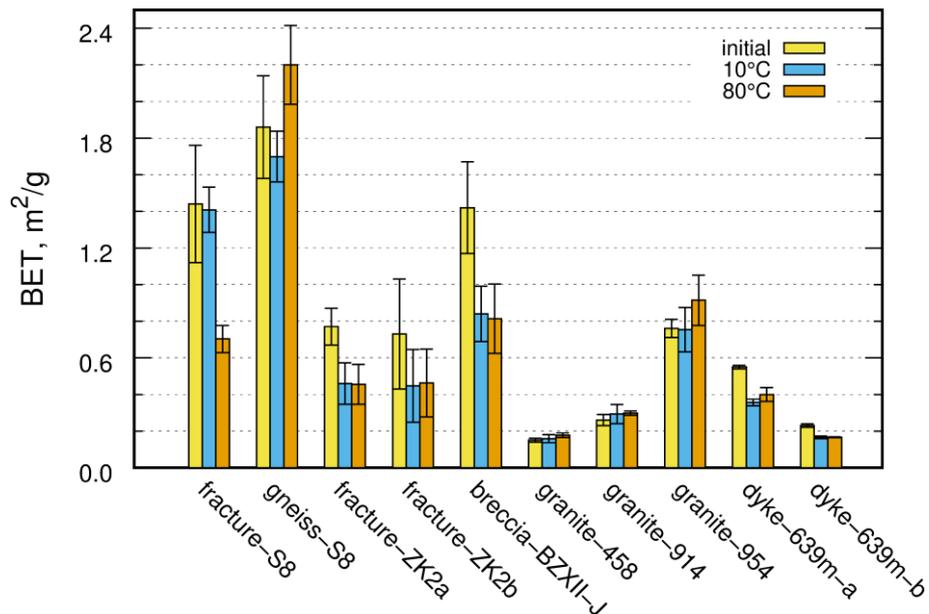


Abb. 3.20 Spezifische Oberfläche [m²/g] der Ausgangsproben und der für 31 Tagen bei 10°C und 80°C reagierten Proben

3.1.3 Abgeleitete Verteilungskoeffizienten

3.1.3.1 REEY

Die aus Gneis S8 und Kluftmineralisation S8 freigesetzten REEY-Konzentrationen und die dazugehörigen, nach der Gleichung 1 (s. Abschnitt 2.13) berechneten Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} sind für die beiden untersuchten Temperaturen in Abb. 3.21 und Abb. 3.22 dargestellt. Anhand dieser Abbildungen lassen sich folgende Beobachtungen feststellen.

Wie zu Abb. 3.15 und Abb. 3.16 oben diskutiert ergeben Grundwasserextraktionen die REEY-Ausbeuten, die um zwei bis drei Größenordnungen niedriger sind als die geringsten Ausbeuten aus den Säureextraktionen. Daher kann für REEY in guter Näherung von der Konstanz ihres Feststoffgehaltes bei Grundwasserextraktionen und dementsprechend von der Konstanz des Produktes einer Multiplikation des K_{ds} und der Lösungskonzentration des freigesetzten REEY-Elementes ausgegangen werden. Diese Annahme ergibt für REEY eine hyperbolische Abhängigkeit des K_{ds} von der Lösungskonzentration und wird durch den Vergleich der beobachteten Werte mit den entsprechenden hyperbolischen Funktionen sowohl für Gneis S8 und Kluftmineralisation S8 als auch für alle in dieser Arbeit untersuchten Proben bestätigt (s. Abb. A.1, Abb. A.3, Abb. A.4, Abb. A.7, Abb. A.9, Abb. A.11, Abb. A.13 und Abb. A.14 im Anhang).

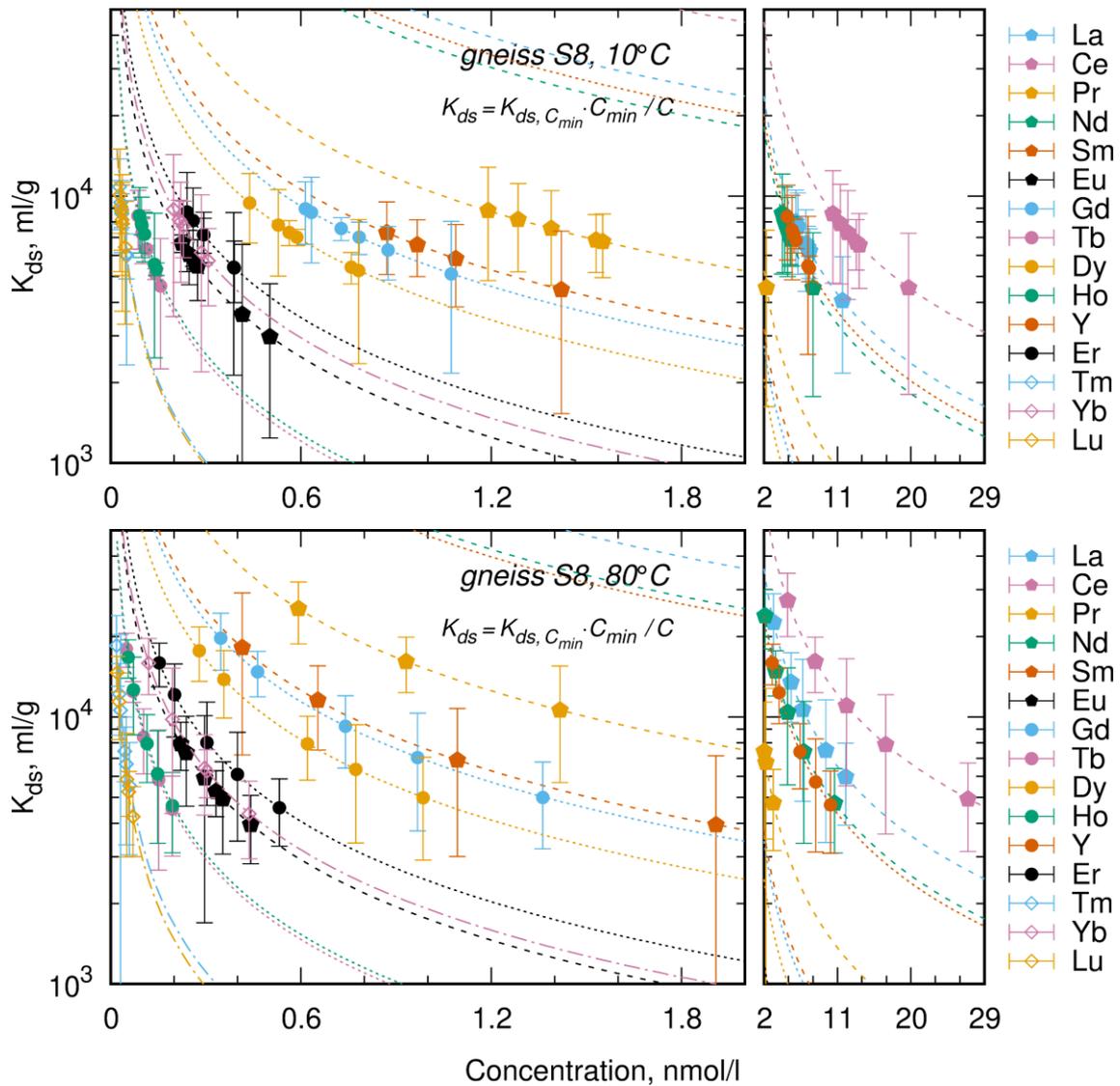


Abb. 3.21 Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} der REEY (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Gneiss S8 bei 10 °C und 80 °C

Die zweite Beobachtung ist, dass die REEY mit den höchsten für eine Desorption verfügbaren Gehalten im Gesteinsmaterial auch die höchsten freigesetzten Konzentrationen aufweisen. Z. B. obwohl sich die REEY-Gesamtgehalte in Gneiss S8 in die Reihe $Y > Ce > La > Nd > Pr > \text{andere REE}$ anordnen (Abb. 3.2), ordnen sich diese Elemente in der Extraktion mit 0,1 M HCl sowohl bei 10 °C als auch bei 80 °C entsprechend der Reihe $Ce > La > Nd > Y > Pr > \text{andere REE}$ an (Abb. 3.18). Die letztere Reihe spiegelt sich in den freigesetzten Konzentrationen wider (Abb. 3.21). Für Klüftmineralisation S8 ordnen sich die REEY-Gesamtgehalte in eine im Vergleich zum Gneiss S8 etwas abgewandelte Reihe $Y > Ce > Nd > La > \text{andere REE}$ an (Abb. 3.2).

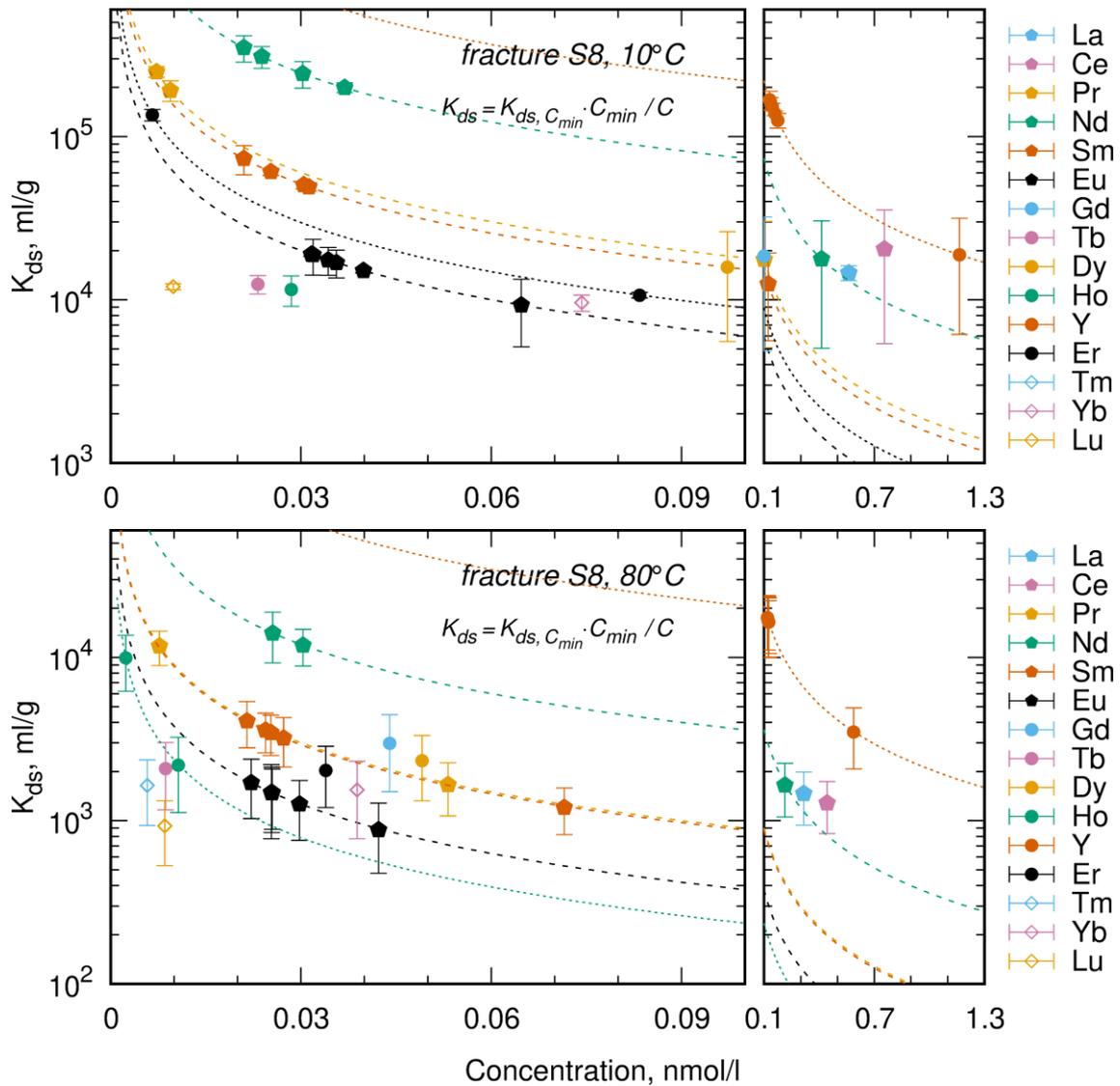


Abb. 3.22 Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} der REEY (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Klufftmineralisation S8 bei 10 °C und 80 °C

Die freigesetzten Konzentrationen ordnen sich bei 10 °C und 80 °C jedoch entsprechend der Reihe $Y > Ce > La > Nd >$ andere REE (Abb. 3.22), die der Reihe aus der Extraktion mit 0,1 M HCl bei 80°C entspricht (Abb. 3.18). Obwohl die genaue Reihenfolge der höchsten freigesetzten Konzentrationen innerhalb der Untergruppe der leichten REE und Y von der in der Extraktion mit 0,1 M HCl beobachteten Reihenfolge abweichen kann, werden für diese Elemente im Vergleich zu restlichen REE mit Abstand die höchsten freigesetzten Konzentrationen beobachtet (s. Abb. A.1, Abb. A.3, Abb. A.4, Abb. A.7, Abb. A.9, Abb. A.11, Abb. A.13 und Abb. A.14 im Anhang).

Die dritte Beobachtung betrifft den Effekt der Temperatur auf die freigesetzten REEY-Konzentrationen. Während diese für Gneis S8 (Abb. 3.21), Granit 458m (Abb. A.1), Granit 954m (Abb. A.9) und Brekzie BZXII-J (Abb. A.11) mit der Temperatur deutlich ansteigen, nehmen sie für Klufftmineralisation S8 (Abb. 3.22), Dyke 639m (Abb. A.3, Abb. A.4), Granit 914m (Abb. A.7) und Klufftmineralisation ZK2a (Abb. A.13, Abb. A.14) bei der Erhöhung der Temperatur ab (Tab. 3.3).

Die vierte Beobachtung betrifft den Effekt der Temperatur auf K_{ds} -Werte der REEY (Abb. 3.21 und Abb. 3.22 sowie Abb. A.1, Abb. A.3, Abb. A.4, Abb. A.7, Abb. A.9, Abb. A.11, Abb. A.13 und Abb. A.14 im Anhang), der für Karbonat-reiche Klufftmineralisationen und Brekzie BZXII-J im Durchschnitt über alle REEY bis zu einer zweifachen Abnahme und für Karbonat-arme Gneis, Granite und Dyke bis zu einer vierfachen Zunahme der maximalen K_{ds} -Werte führt (Tab. 3.3). Die gegenläufige Abhängigkeit für Karbonat-reiche Proben kann auf die abnehmende Löslichkeit des Kalzits mit der ansteigenden Temperatur zurückgeführt werden /BYC 20/. Diese Trends werden anhand der mittleren K_{ds} -Werte für einzelne REEY in der Abb. 3.23 (s. auch die Tab. A.1 bis Tab. A.4 im Anhang) verdeutlicht. So nimmt der K_{ds} -Wert mit der steigenden Temperatur für Brekzie BZXII-J um einen Faktor von 3 (für Y) bis 47 (für Dy) und für Klufftmineralisation S8 um einen Faktor von 2 (für Ho) bis 36 (für Er) ab.

Tab. 3.3 Durchschnittliche Änderung der maximalen Konzentration und des maximalen Desorptionsverteilungskoeffizienten [%] der REEY bei Temperaturerhöhung von 10 °C auf 80 °C

Gesteinsprobe	$\Delta C_{max, \%}$	$\Delta K_{ds, max, \%}$
Gneis S8	25	120
Klufftmineralisation S8	-47	-85
Brekzie BZXII-J	145	-91
Klufftmineralisation ZK2a	-12	-89
Klufftmineralisation ZK2b	-63	-58
Granit 458m	266	384
Granit 914m	-10	48
Granit 954m	72	170
Dyke 639m-a	-56	156
Dyke 639m-b	-39	164

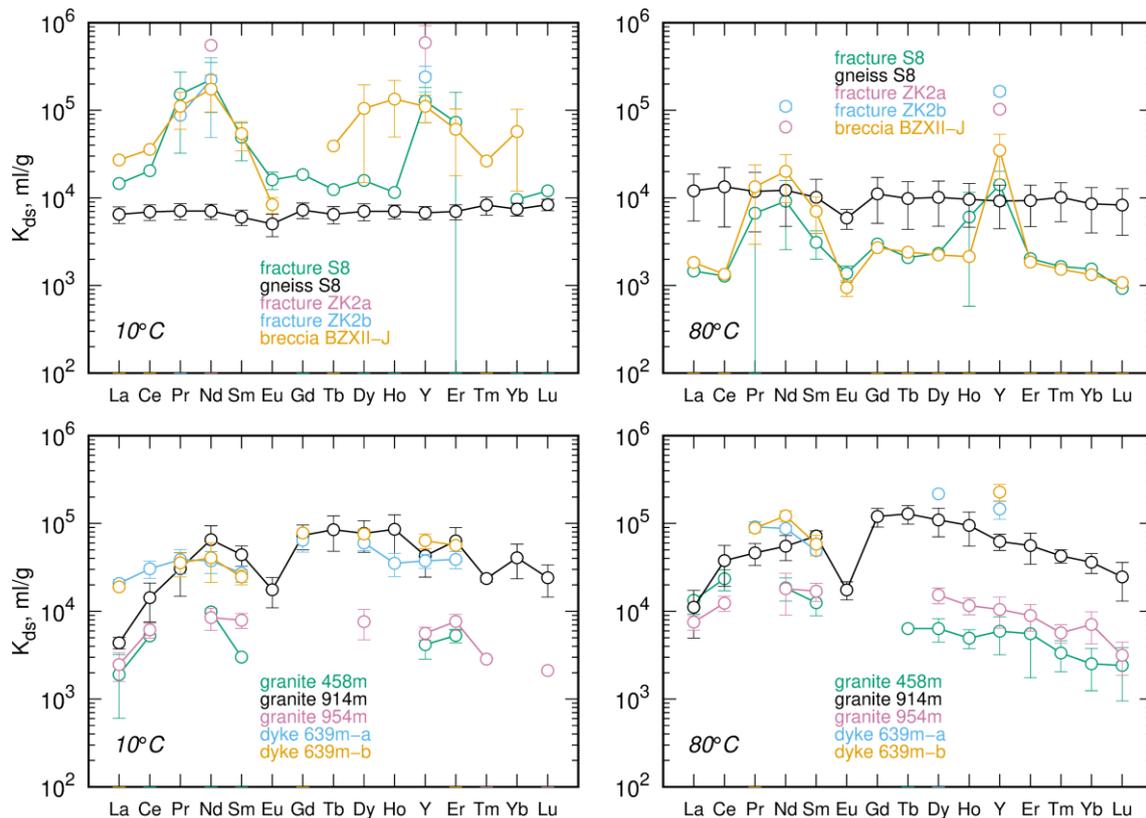


Abb. 3.23 Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} der REEY (Mittelwerte über alle Batches mit einer Dauer von 1 bis 31 Tagen) für Gesteinsproben aus dem UTL Bukov (oben) und UTL KURT (unten) bei 10 °C und 80 °C

Für Gneis G8 und Granit 914m hingegen wird ein Anstieg des K_{ds} -Wertes mit der steigenden Temperatur um bis zu 150 % für leichte und mittelschwere REEY zwar angedeutet, ist aber statistisch nicht signifikant aufgrund der deutlich stärker ausgeprägten Streuung der K_{ds} -Werte bei 80 °C. Für Granit 458m, Granit 954m und Dyke ist der statistisch signifikante Anstieg des K_{ds} -Wertes mit der steigenden Temperatur deutlich stärker ausgeprägt und beträgt jeweils bis zu ca. 700 %, 300 % und 300 %.

Bemerkenswert ist, dass K_{ds} -Werte von allen REEY mit Ausnahme von Eu für Gneis S8 bei jeweiliger Temperatur sehr ähnlich sind. Diese Beobachtung verdeutlicht die Ähnlichkeit der REEY-Freisetzungsmuster in Extraktionen mit 0,1 M HCl und Grundwasser, aus denen K_{ds} -Werte nach Gleichung 1 (s. Abschnitt 2.13) gebildet werden, die in Bezug auf Abb. 3.15 oben diskutiert wurde. Das deutet darauf hin, dass alle REEY in Gneis S8 mit Ausnahme von Eu in (einer) Mineralphase(n) mit ähnlicher Säure- bzw. Wasserlöslichkeit zurückgehalten werden. Andernfalls würden die Abweichungen der K_{ds} -Werte voneinander stärker ausgeprägt sein, wie z. B. für Pr, Nd, Sm und Y in Kluffmineralisation S8 und Breckie BZXII-J oder La und Eu in Granit 914m (Abb. 3.23). Im ersten Fall

können Pr, Nd, Sm und Y einer Mineralphase mit einer deutlich geringeren Wasserlöslichkeit als Mineralphasen, die übrige REEY zurückhalten, zugeordnet werden. Im Fall von Granit 914m hingegen können La und Eu einer Mineralphase zugeordnet werden, die eine höhere Wasserlöslichkeit hat als Mineralphasen mit übrigen REEY.

Die wichtigste Erkenntnis aus der Abb. 3.23 ist jedoch, dass eine Normierung der K_{ds} -Werte auf die spezifische Oberfläche des Feststoffes (Abb. 3.20) nach Gleichung 2 (s. Abschnitt 2.13) zu einer uneingeschränkten Übertragbarkeit der so erhaltenen Desorptionsverteilungskoeffizienten K_a der REEY auf unterschiedliche Gesteine weder innerhalb eines Standortes noch zwischen Standorten führt (Abb. 3.24). In der Tat unterscheiden sich K_a -Werte von z. B. La, Ce, Eu–Ho oder Yb–Lu für Gneis S8 und Kluftmineralisation S8 um einen Faktor von 2 – 4 bzw. um 50 – 70 % bei 10°C, während der Unterschied bei übrigen REEY noch deutlich höher ist. Bei 80 °C allerdings sinkt der Unterschied deutlich und liegt für die meisten REEY dieser Gesteine innerhalb der Standardabweichungen der K_a -Werte. Die Übereinstimmung zwischen K_a -Werten für Gneis S8 und Brekzie BZXII-J fällt bei beiden Temperaturen etwas schlechter aus. Die K_a -Werte für Gneis S8 und Granit 914m unterscheiden sich jedoch um einen Faktor von bis zu 76 bei 10 °C und 97 bei 80 °C.

Die fehlende Übertragbarkeit der K_a -Werte begründet sich darin, dass die spezifische Oberfläche ein Maß für die Adsorption der gelösten Stoffe an die Oberfläche der Feststoffe – in diesem Fall durch entweder Ionenaustausch oder Oberflächenkomplexierung – ist. Dieser Mechanismus ist insbesondere in Sorptionsexperimenten mit geringen eingesetzten Konzentrationen und kurzen Wechselwirkungszeiten von bis zu wenigen Wochen oder Monaten wirksam. Aus den oben zu Abb. 3.15 und Abb. 3.16 diskutierten geringen Grundwasserausbeuten der REEY im Vergleich zu Ausbeuten mit 0,1 M HCl kann jedoch geschlossen werden, dass für die untersuchten Gesteine andere Sorptionsmechanismen wie der Einbau in die Feststoffmatrix oder die Oberflächenpräzipitation zu einem Zeitpunkt oder während eines längeren Zeitabschnitts in der geologischen Geschichte wirksam wurden. Sobald aber diese Mechanismen beteiligt sind, kann nicht mehr von der spezifischen Oberfläche als einem Maß für den Umfang der Sorption ausgegangen werden. Dementsprechend können für eine Bewertung der Remobilisierung von REEY keine Verteilungskoeffizienten aus Sorptionsversuchen verwendet werden. Für die gesuchte Übertragbarkeit der Desorptionsverteilungskoeffizienten bleibt die Frage nach einem geeigneten Maß des Desorptionsumfanges offen.

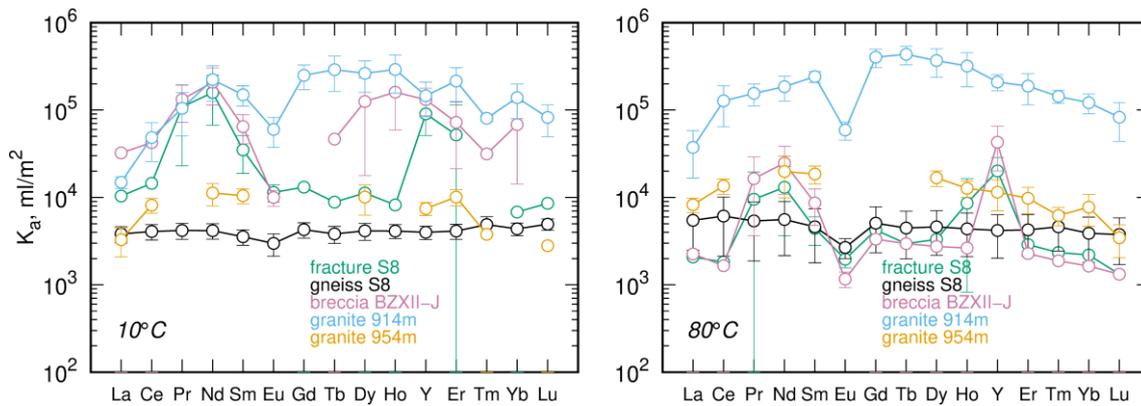


Abb. 3.24 Normierte Desorptionsverteilungskoeffizienten K_a der REEY (Mittelwerte über alle Batches mit einer Dauer von 1 bis 31 Tagen) für Gesteinsproben aus dem UTL Bukov und UTL KURT bei 10 °C und 80 °C

3.1.3.2 Cs, Ba, Sr, Th, U, Ni und I

Anders als bei REEY ergeben Grundwasserextraktionen von Cs, Ba, Sr, Th, U, Ni und I Ausbeuten, die bei einem hohen zweistelligen Prozentsatz der Ausbeuten aus den Extraktionen mit 0,1 HCl liegen können oder diese sogar übertreffen (Abb. 3.11, Abb. 3.13) wie zu Tab. 3.1 und Tab. 3.2 im Abschnitt 3.1.1.3 diskutiert. Daher kann für Elemente mit solchen Ausbeuten aus der Grundwasserextraktion nicht mehr von der Konstanz ihres Feststoffgehaltes und folglich von der Konstanz des Produktes einer Multiplikation des K_{ds} und der freigesetzten Konzentration ausgegangen werden. Das manifestiert sich in der Abweichung der beobachteten K_{ds} -Werte von einer hyperbolischen Abhängigkeit von der Lösungskonzentration für Cs in Gneis S8 (Abb. 3.25), Cs und U in Klufftmineralisation S8 (Abb. 3.26), Cs und Ba (bei 10 °C) in Granit 458m (Abb. A.2), Cs (bei 80 °C) und Ba in Dyke 639m-a (Abb. A.5), Ba in Granit 914m (Abb. A.8), Ba und I in Granit 954m (Abb. A.10), Cs und U in Brekzie BZXII-J (Abb. A.12), I, Cs und U in Klufftmineralisation ZK2a (Abb. A.15) und Cs und U in Klufftmineralisation ZK2b (Abb. A.16). Dabei wird die Abweichung von einer hyperbolischen Abhängigkeit bereits bei einem Verhältnis der Ausbeuten der Grundwasserextraktion und der Extraktion mit 0,1 M HCl (im Folgenden wird dieses Verhältnis als relative Ausbeute bezeichnet) von 0,39, wie für Cs bei 80 °C in Granit 458m (Abb. A.2), und 0,25, wie für Sr bei 10 °C in Dyke 639m-b (Abb. A.6), deutlich erkennbar. Diese Werte entsprechen einer leichten bis starken Oberflächenanreicherung der Elemente wie zu Tab. 3.1 und Tab. 3.2 diskutiert. Dementsprechend stark ist die Abweichung von der hyperbolischen Abhängigkeit der K_{ds} -Werte für Cs in Gneis S8 mit relativen Ausbeuten von 0,80 – 0,88, die einer überwiegenden Oberflächenrückhaltung von Cs entsprechen (Abb. 3.25).

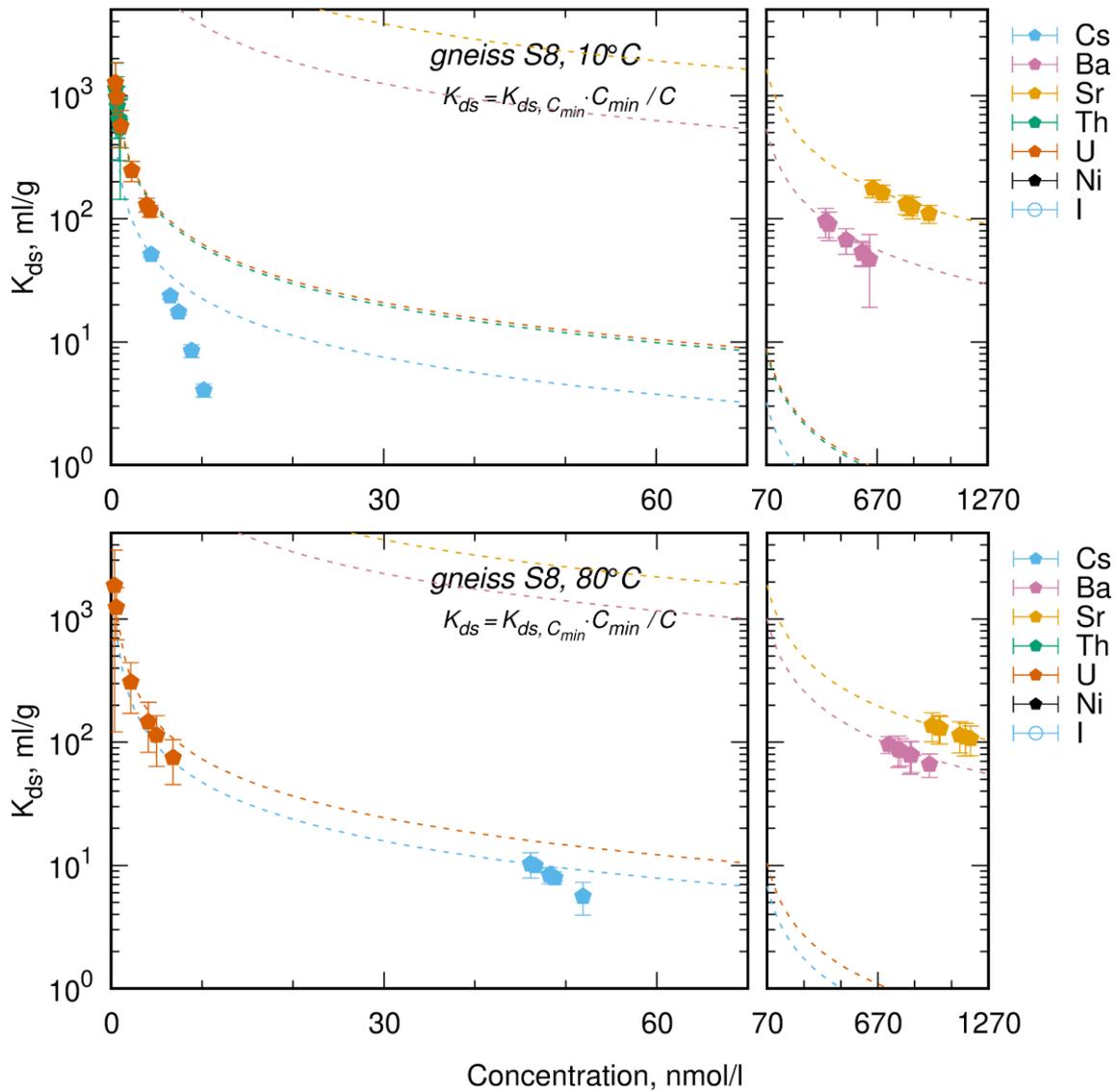


Abb. 3.25 Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} von Cs, Ba, Sr, Th und U (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Gneiss S8 bei 10 °C und 80 °C

Ähnlich stark ist die Abweichung der K_{ds} -Werte für U an der Klufftmineralisation S8 mit relativen Ausbeuten von 0,58–0,73 (Abb. 3.26). Für Ba an der Klufftmineralisation S8 mit einer relativen Ausbeute von 0,36 wird bei 10 °C eine statistisch signifikante wenngleich geringe Abweichung von der hyperbolischen Abhängigkeit beobachtet (Abb. 3.26). Diese Abweichung ist bei 80 °C mit der auf 0,17 reduzierten relativen Ausbeute nicht mehr erkennbar.

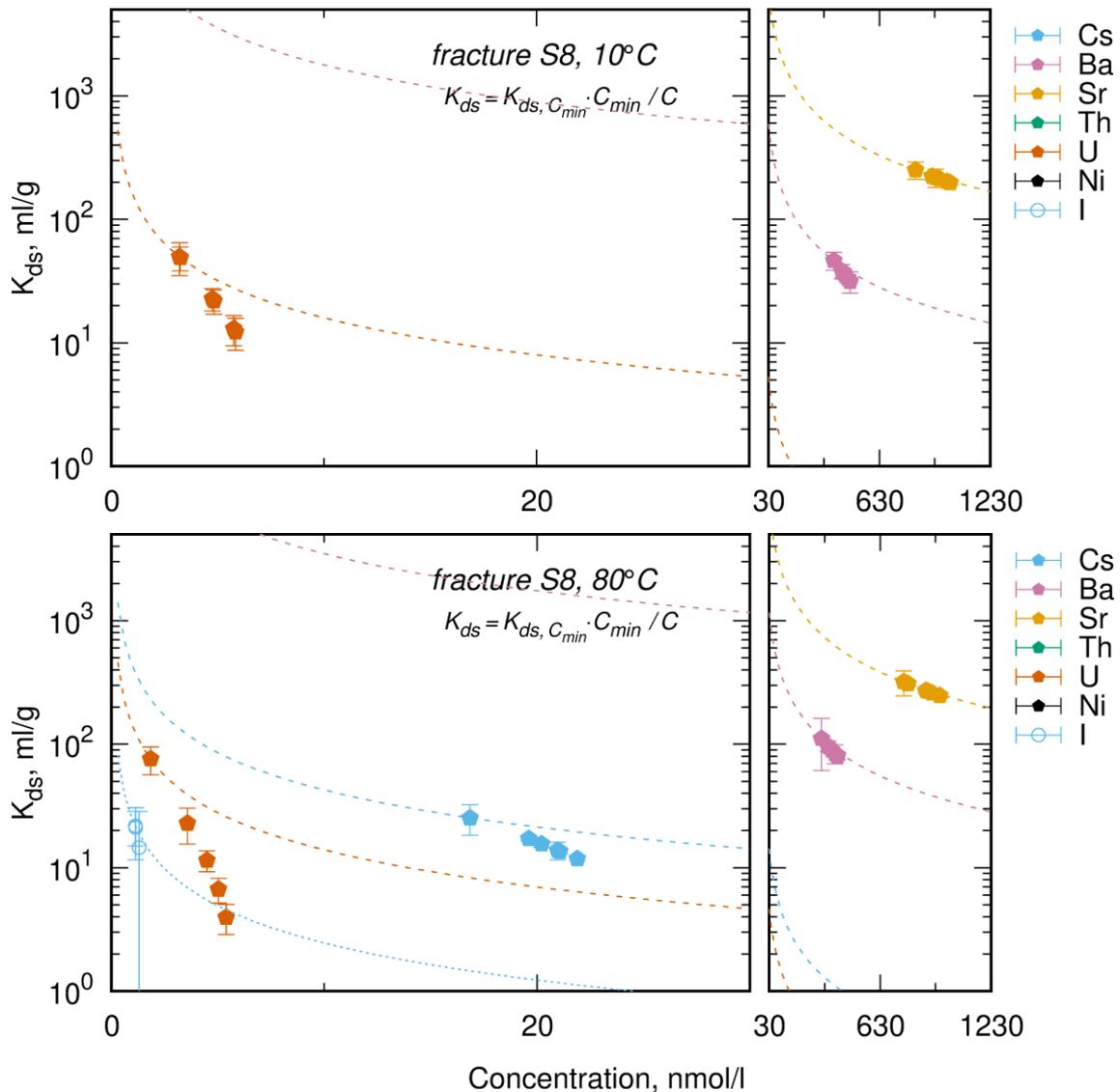


Abb. 3.26 Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} von Cs, Ba, Sr, U und I (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Kluftmineralisation S8 bei 10 °C und 80 °C

Ähnlich wird für Ba an Gneis S8 bei 10 °C und 80 °C mit relativen Ausbeuten von 0,25– 0,26 eine geringe und statistisch nicht signifikante Abweichung von der hyperbolischen Abhängigkeit beobachtet (Abb. 3.25). Für Sr an Gneis S8 bei 10 °C und 80 °C mit relativen Ausbeuten von 0,19– 0,21 ist hingegen keine Abweichung erkennbar. Daher kann in Erweiterung der Zuordnung von relativen Ausbeuten von 0,1 – 0,5 einer leichten bis starken Oberflächenanreicherung der Elemente, die als Ergebnis der Diskussion zu Tab. 3.1 und Tab. 3.2 vorgenommen wurde, präzisiert werden, dass die Ausbeuten ≥ 0.25 einer starken Oberflächenanreicherung und die Ausbeuten < 0.25 einer leichten

Oberflächenanreicherung entsprechen. Demnach kann bei einer leichten Oberflächenanreicherung eines Elements seine Freisetzung in eine wässrige Lösung im Vergleich zu seiner Feststoffkonzentration als vernachlässigbar erachtet werden.

Im Gegensatz zu REEY werden für Cs, Ba, Sr, U, Th, Ni und I bei den größten für eine Desorption verfügbaren Gehalten im Gesteinsmaterial nicht zwangsläufig die höchsten Konzentrationen in das Grundwasser freigesetzt. Z. B. ordnen sich die Elemente Cs, Ba, Sr, U und Th bei der Extraktion mit 0,1 M HCl in Gneis S8 und Kluftmineralisation S8 bei 80 °C entsprechend der Reihe $Sr > Ba > Cs > U > Th$ an (Abb. 3.14), die sich in den ins Grundwasser freigesetzten Konzentrationen widerspiegelt (Abb. 3.25, Abb. 3.26). Allerdings wird die Reihe $Sr > Ba > Cs > U$, die bei der Extraktion mit 0,1 M HCl bei 10 °C und 80 °C in Dyke 639m-b beobachtet wurde (Abb. 3.14), bei den ins Grundwasser freigesetzten Konzentrationen in Bezug auf das Paar Ba–Cs bei 80 °C invertiert (Abb. A.6). Diese bevorzugte Freisetzung von Cs im Vergleich zu Ba in Dyke 639m-b steht im Gegensatz zur bevorzugten Freisetzung von Ba im Vergleich zu Cs bei 10 °C und 80 °C in Granit 914m (Abb. A.8) und bei 10 °C in Granit 954m (Abb. A.10) trotz des deutlich höheren verfügbaren Feststoffgehalts am Cs (Abb. 3.14). Eine deutliche Invertierung in Bezug auf das Paar Sr–Ba findet in Kluftmineralisation ZK2a bei 10 °C statt (Abb. A.15). Auf ähnliche Weise wird die Reihe $Sr > Ba > Th \approx U > Cs$ bei der Extraktion mit 0,1 M HCl bei 10 °C in Gneis S8 und bei 80 °C in Granit 458m (Abb. 3.14) in eine Reihe $Sr > Ba > Cs > U > Th$ der ins Grundwasser freigesetzten Konzentrationen in Bezug auf die Triade Th–U–Cs invertiert (Abb. 3.25, Abb. A.2).

Diese Abweichungen von der für REEY beobachteten Regel treten somit für Proben aus beiden Standorten bei beiden verwendeten Temperaturen und für alle hier betrachteten Elemente auf. Es fällt daher schwer, diese Abweichungen den Unterschieden in der Lösungsspeziation dieser Elemente, die sowohl solche mit ausgeprägten Komplexeigenschaften wie U und Th als auch solche mit einer fehlenden Ausprägung wie Cs und Sr einschließen, oder den Unterschieden in der Löslichkeit der sie zurückhaltenden Minerale zuzuordnen. Gemeinsam haben diese Abweichungen aber, dass eine höhere Freisetzung eines Elementes in das Grundwasser trotz eines geringeren verfügbaren Feststoffgehaltes im Vergleich zum anderen Elementen einer höheren Oberflächenanreicherung des ersteren Elementes (Tab. 3.1, Tab. 3.2) entspricht. Die Oberflächenanreicherung erhöht den Konzentrationsgradienten zwischen der Feststoffoberfläche und der wässrigen Lösung und begünstigt verständlicherweise den Übergang eines Elements in das im Vergleich zu einer Säure wenig reaktive Grundwasser. Dieser

Mechanismus wird daher als eine Erklärung für die vorangehend diskutierten Beobachtungen vorgeschlagen.

In einer weiteren Abweichung von den Beobachtungen zum Effekt der Temperatur auf die Freisetzung von REEY, die in Bezug auf die Tab. 3.3 im vorangehenden Abschnitt diskutiert wurden, nehmen die Konzentrationen von Sr, Ba und Cs, sofern diese nachweislich freigesetzt wurden, für alle Proben mit Ausnahme der Klufftmineralisation S8 zu.

Eine Erhöhung der Temperatur hat keinen eindeutigen Einfluss auf K_{ds} -Werte (Abb. 3.27) (s. auch die Tab. A.5 bis Tab. A.8 im Anhang). Es wird eine statistisch signifikante Zunahme für Ba und Sr in Klufftmineralisation S8 und Dyke 638m-b, Cs in Dyke 638m-a, Sr in Klufftmineralisation ZK2b sowie Ba und Th in Granit 458m beobachtet. Gleichzeitig nehmen K_{ds} -Werte für U in Dyke 638m-a, I in Brekzie BZXII-J sowie Ba, Sr und Th in Granit 914m statistisch signifikant ab. In übrigen Proben wurde keine statistisch signifikante Änderung festgestellt.

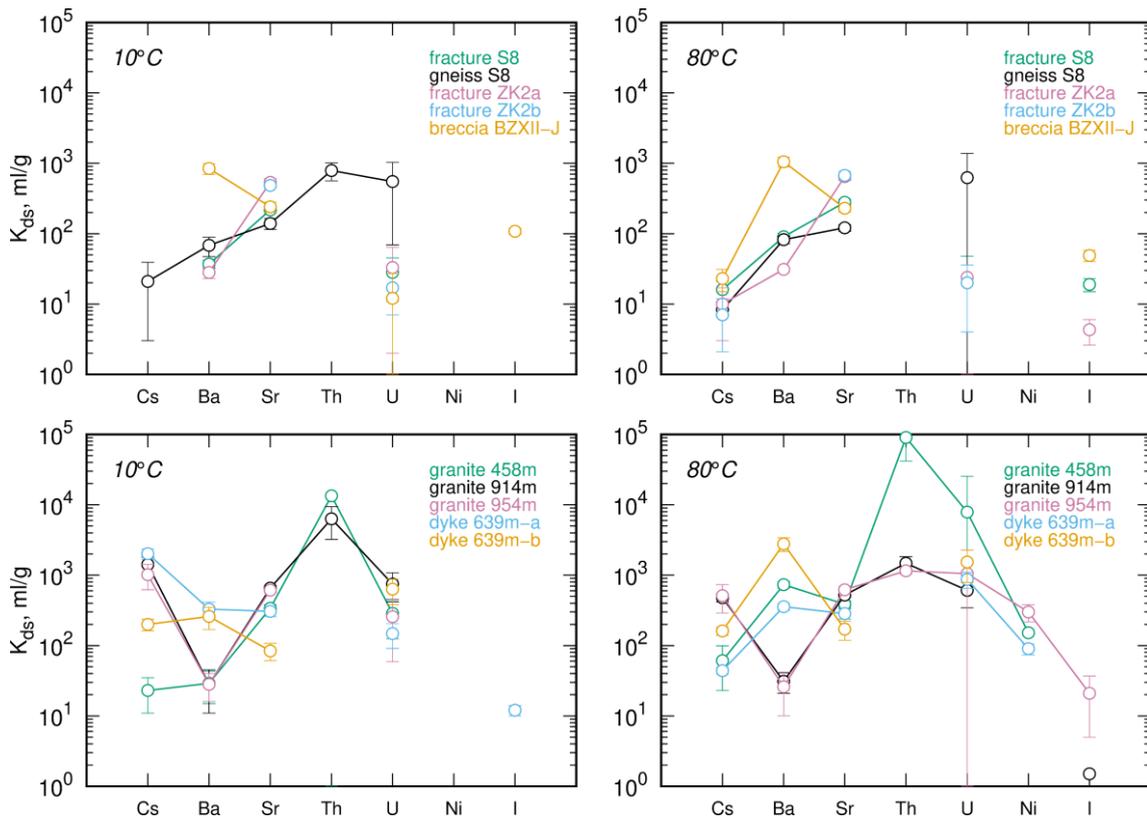


Abb. 3.27 Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} von Cs, Ba, Sr, U, Ni und I (Mittelwerte über alle Batches mit einer Dauer von 1 bis 31 Tagen) für Proben aus dem UTL Bukov (oben) und UTL KURT (unten) bei 10 °C und 80 °C

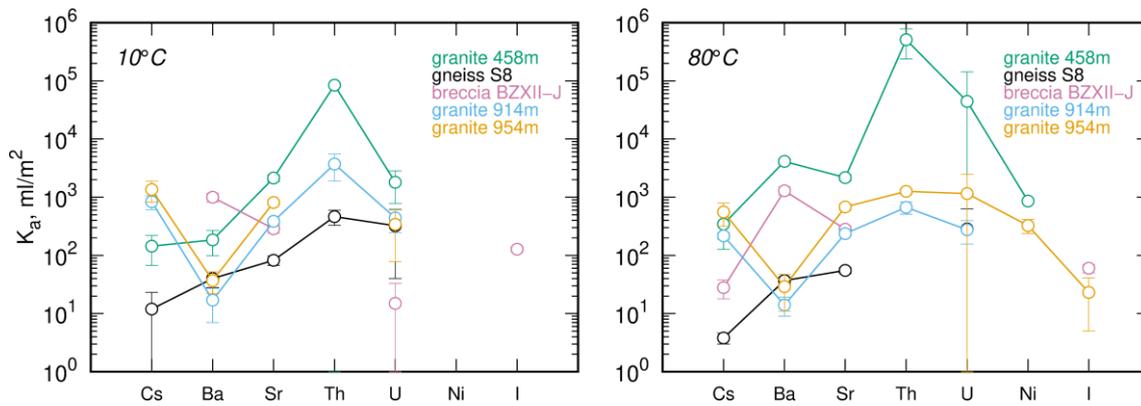


Abb. 3.28 Normierte Desorptionsverteilungskoeffizienten K_a von Cs, Ba, Sr, U, Ni und I (Mittelwerte über alle Batches mit einer Dauer von 1 bis 31 Tagen) für Proben aus dem UTL Bukov und UTL KURT bei 10 °C und 80 °C

Diese Beobachtung korreliert nicht mit dem Grad der Oberflächenanreicherung (Tab. 3.1, Tab. 3.2) und folgt vermutlich den Temperatur-bedingten Änderungen in der elementspezifischen Lösungsspeziation bzw. der gesteinspezifischen Löslichkeit der Minerale, die diese Elemente zurückhalten.

Wie bereits für REEY diskutiert führt eine Normierung der K_{ds} -Werte auf die spezifische Oberfläche der festen Phase (Abb. 3.20) zu keiner Übertragbarkeit der K_a -Werte auf unterschiedliche Gesteine innerhalb eines Standortes oder zwischen Standorten (Abb. 3.28). Normierte Werte von Sr, Ba, Cs, Th und U variieren um 2 bis 3 Größenordnungen je nach Temperatur.

3.2 Einfluss von erhöhten Temperaturen auf die Stabilität von Kluffmineralisationen

Das Ziel dieser Versuchsreihe bestand darin, eine mögliche Zersetzung einer kalzitischen Kluffmineralisation in Gesteinsproben vom Standort Yeniseysky aufgrund der Wechselwirkung mit dem Standort-spezifischen synthetischen Grundwasser zu untersuchen. Ein erwarteter Effekt dieser Zersetzung ist die Freisetzung von CO₂ und damit einhergehende Gasdruckerhöhung. Dafür wurde je eine Gesteinsprobe mit bzw. ohne eine kalzitische Kluffmineralisation untersucht. Um dabei einen möglichen Einfluss einer Bentonit-basierten Barriere zu ermitteln, wurden zwei weitere Gesteinsprobe mit bzw. ohne eine kalzitische Kluffmineralisation zusammen mit dem Bentonit 10X untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in der Abb. 3.29 dargestellt.

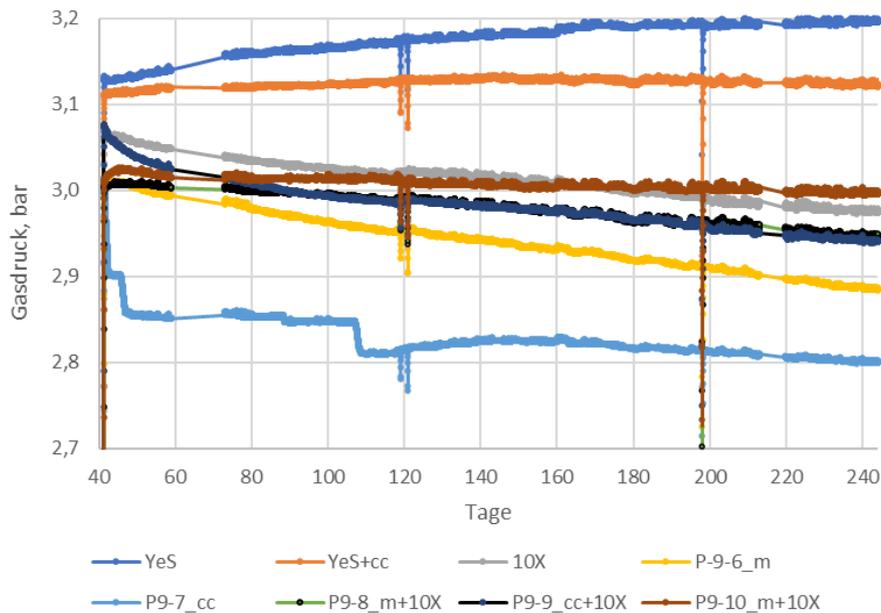


Abb. 3.29 Gasdruckentwicklung in Versuchen mit Gesteinsproben P9-6 bis P9-10 vom Standort Yeniseysky und Bentonit 10X sowie in Blindwertversuchen mit dem SGW Yeniseysky ohne oder mit Zugabe von Kalzit (YeS bzw. YeS +cc) bei 120°C. Die Erweiterung „_m“ und „_cc“ wird für Gesteinsproben ohne bzw. mit einer kalzitischen Kluftmineralisation verwendet, während die Erweiterung „+10X“ die Zugabe von Bentonit 10X kennzeichnet.

Es zeigt sich, dass die stärkste Gasdruckentwicklung im Blindwertversuch YeS mit dem synthetischen Grundwasser erreicht wurde. Dieses Ergebnis mag auf den ersten Blick überraschen, wird jedoch mit der durch die ungehemmte anoxische Korrosion des verwendeten Stahldruckbehälters und die Freisetzung des H_2 erklärt. Eine Zugabe von Kalzit führt im Blindwertversuch YeS+cc zu einer deutlich verminderten Korrosion.

Dieser Korrosionsminderungseffekt wird bei der Zugabe des Bentonits 10X im Blindwertversuch 10X noch verstärkt (s. dazu die Diskussion im Abschnitt 3.3.2 unten). In den Versuchen mit Gesteinsproben und zugegebenem Bentonit 10X wird eine vom Wert und Verlauf sehr ähnliche Gasdruckentwicklung beobachtet wie im Blindwertversuch mit dem Bentonit 10X. Hier spielt allerdings nicht nur der Korrosionsminderungseffekt, sondern auch die CO_2 -Freisetzung aus dem Bentonit eine Rolle (Abb. 3.30). Dabei ist kein Effekt einer kalzitischen Kluftmineralisation in der Probe P9-9 zu erkennen, was auf ihre Stabilität unter untersuchten Bedingungen hindeutet.

Die Korrosionsminderung ist für die Gesteinsproben P9-6_m und P9-7_cc schwächer ausgeprägt als für die Gesteinsproben mit der Zugabe von Bentonit (Abb. 3.30).

Allerdings setzen diese Proben weit weniger CO₂ frei. Dementsprechend wird für diese Proben ein geringerer Gasdruck gemessen. Die Probe P9-7_cc, die eine kalzitische Klufftmineralisation enthält, setzt dabei weniger CO₂ frei als die Probe P9-6_m, in der keine Klufftmineralisation in μ CT-Untersuchungen und visuell nachgewiesen werden konnte. Allerdings ist Calcit in granitischen Gesteinen mit Gehalten von 0,028 bis 18,8 g/kg und einem Durchschnittswert von 2,52 g/kg allgegenwärtig und tritt in Form von isolierten xenomorphen kristallinen Ausfüllungen von Klüften und Porenräumen sowie als serizierter Kern von Plagioklas auf /WHI 05/. Daher kann die höhere CO₂-Freisetzung aus der Probe P9-6_m diesen Umstand zugeschrieben werden. Außerdem bestätigt die niedrigere CO₂-Freisetzung aus der Probe P9-7_cc die Stabilität der kalzitischen Klufftmineralisation unter untersuchten Bedingungen wie für die Probe P9-9 bereits festgestellt.

Der Gasdruck in dem Versuch mit der Probe P9-7_cc blieb in den letzten 120 Tagen des Tests nahezu konstant bei ca. 2,8 bar. Dieser Wert liegt über dem Wert von 2,43 bar, der sich aufgrund der partiellen Wasserdampfdrucks von 1,99 bar bei 120 °C und eines zusätzlichen Beitrags von 0,44 bar aufgrund der thermisch bedingten Volumenvergrößerung des Gases im Gasraum des Druckbehälters einstellen sollte. Diese Druckdifferenz wird der beobachteten H₂- und CO₂-Freisetzung zugeschrieben.

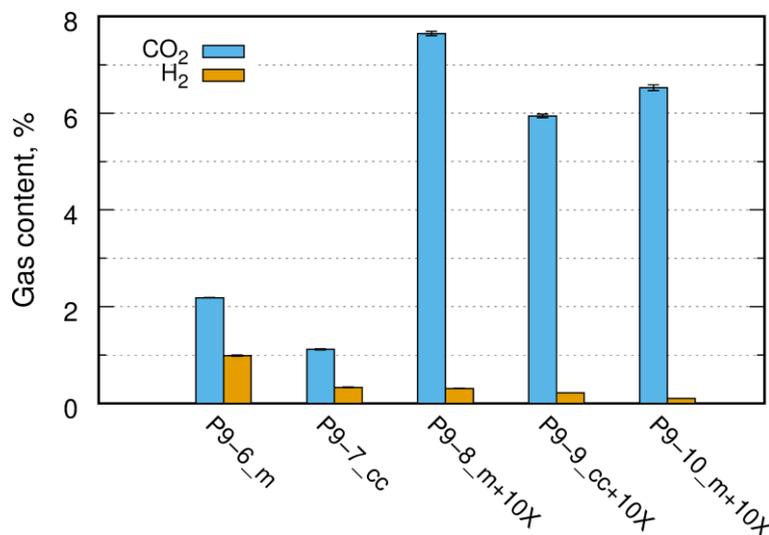


Abb. 3.30 Freisetzung von CO₂ und H₂ in Versuchen mit Gesteinsproben P9-6 bis P9-10 vom Standort Yeniseysky bei 120°C. Die Erweiterung „_m“ und „_cc“ wird für Gesteinsproben ohne bzw. mit einer kalzitischen Klufftmineralisation verwendet, während die Erweiterung „+10X“ die Zugabe von Bentonit 10X kennzeichnet.

Der Grund für die beobachtete korrosionshemmende Wirkung der Gesteinsproben bedarf einer eingehenden mineralogischen Untersuchung und bleibt offen.

3.3 Einfluss von erhöhten Temperaturen auf die Stabilität von Bentoniten

3.3.1 Methodenentwicklung zur Quelldruckmessung

Ausgehend vom im MUSE-Antrag vorgeschlagenen Konzept für Versuche mit kompaktierten Bentoniten (Abb. 3.31) wurden in der Anfangsphase des Projektes entsprechende Entwicklungs- und Testarbeiten durchgeführt. Ein Prototyp des Druckreaktors wurde in Abstimmung mit einem Lieferanten entworfen und von diesem aus Edelstahl mit einer Antikorrosionsbeschichtung (SilcoNert™2000) gebaut (Abb. 3.32). Des Weiteren wurde eine Quelldruck- und Permeabilitätsmesszelle entworfen und ein Prototyp aus Titan im 3D-Druckverfahren angefertigt (Abb. 3.33). Die Testversuche mit dem Druckreaktor zeigten, dass trotz der Antikorrosionsbeschichtung deutliche Korrosionsspuren an der Kantenfläche des mittleren Rohrstücks des Druckreaktors nach einer Woche Kontakt mit einer Salzlösung (150 g/l) bei 120°C entstehen (Abb. 3.32).

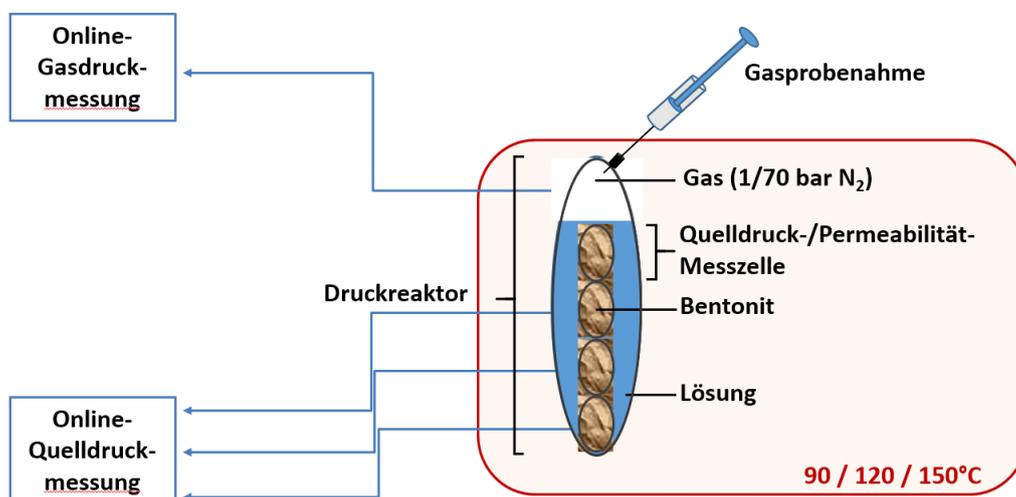


Abb. 3.31 Versuchskonzept zur Quelldruckmessung für kompaktierte Bentonite bei erhöhten Umgebungsdrücken und -temperaturen



Abb. 3.32 Ein Prototyp des Druckreaktors (links, die Farbgebung des mittleren Rohrstücks kommt durch die allseitig angewendete Antikorrosionsbeschichtung); Korrosionsspuren an der Kantenfläche des mittleren Rohrstücks des Druckreaktors nach einer Woche Kontakt mit einer Salzlösung (150 g/l) bei 120°C (mittig); ein Teststück mit MagnaCoat®-Beschichtung (rechts)

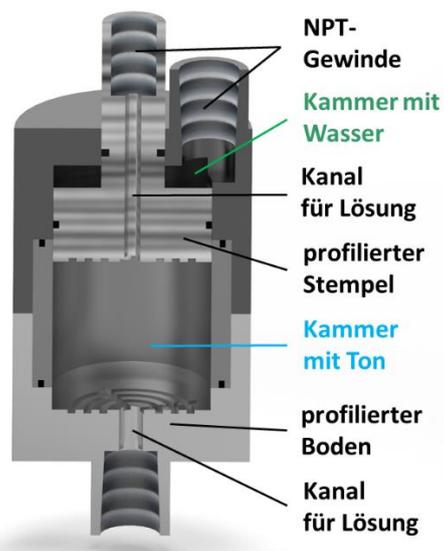


Abb. 3.33 Entwurf der Quelldruck- und Permeabilitätsmesszelle

Die vom Lieferanten als eine Alternative vorgeschlagene MagnaCoat®-Beschichtung erwies sich durchaus als korrosionsbeständig bei diesen Bedingungen (Abb. 3.32). Allerdings lägen die Kosten für einen Druckreaktor mit dieser Beschichtung um Faktor 3 bis 4 höher als für einen Druckreaktor mit SilcoNert™2000-Beschichtung. Außerdem würde sich der Innendurchmesser von 38 mm des mittleren Rohrstücks des Druckreaktors

wegen der signifikanten Dicke der Beschichtung entsprechend verringern, was sich nachteilig auf die erreichbare Bentonitmasse in der Quelldruck- und Permeabilitätsmesszelle im Inneren des Druckreaktors (Abb. 3.31, Abb. 3.33) auswirken würde. Daher wurde ein alternatives Versuchskonzept entwickelt, das keinen Kontakt des Druckreaktors, sondern nur einen Kontakt der Quelldruck- und Permeabilitätsmesszellen aus korrosionsunempfindlichen Titan mit der Lösung vorsieht (Abb. 3.34).

Diese Entwicklung gestaltete sich jedoch deutlich aufwändiger als geplant und musste aufgrund der apparativen Einschränkungen ohne die Konzeptverwirklichung abgeschlossen werden. Die wesentliche Einschränkung ergibt sich dabei aus den gegenüber der Planung deutlich höheren Anforderungen an das Volumen der Druckreaktoren, die Leistungsfähigkeit der Pumpe, die den Durchfluss mit einer Genauigkeit von bis zu einigen Nanolitern pro Minute erfassen sollte, und die Temperaturstabilität des Messsystems. Diese Anforderungen wären nur mit einem gegenüber der Planung erheblich höheren Kostenaufwand erfüllbar. Daher wurde auf die Weiterentwicklung der Methode der Quelldruck- und Permeabilitätsmessungen in der vorliegenden Arbeit verzichtet.

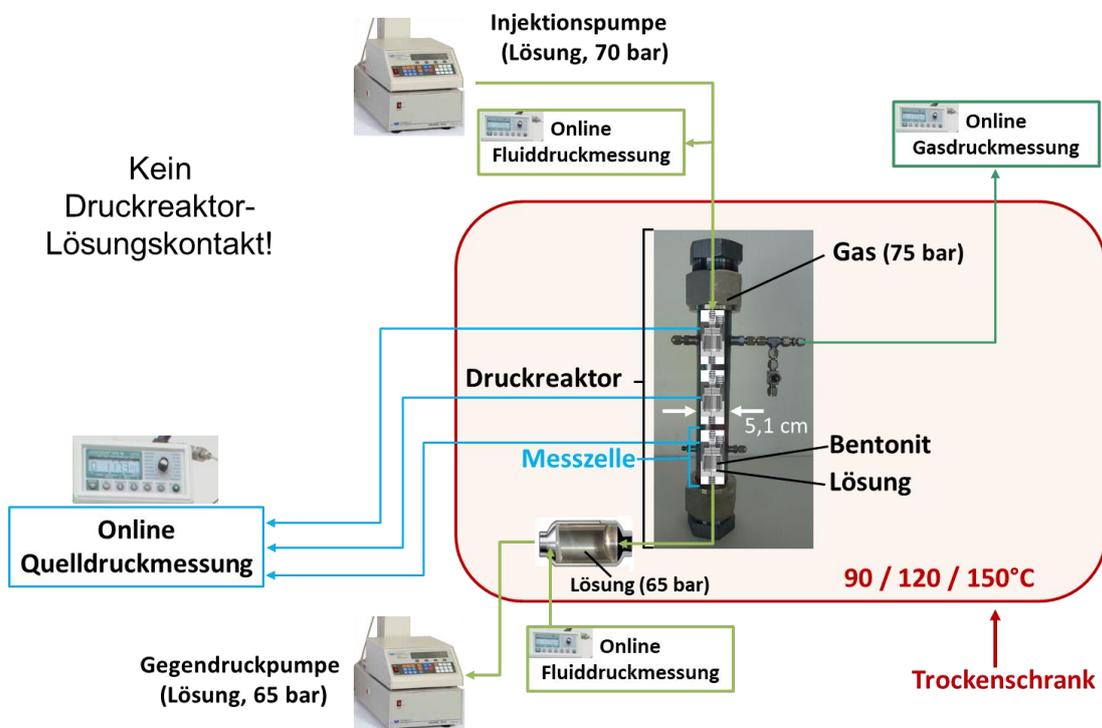


Abb. 3.34 Angepasstes Versuchskonzept zur Quelldruckmessung für kompaktierte Bentonite bei erhöhten Umgebungsdrücken und -temperaturen

3.3.2 Gasfreisetzung aus Bentoniten

Die Versuchsreihen mit unbehandelten Bentoniten sowie mit Bentoniten nach sequenzieller Entfernung von jeweils Karbonat-, Organik- und Eisenphasen zeigen, dass beim Bentonit-SGW-Verhältnis von 1 im Unterschied von dem von 0,05 in der Versuchsreihe mit Gesteinsproben (Abb. 3.29) die Zugabe von Bentonit zu einer Gasdruckerhöhung oberhalb des Blindwertes für das SGW führt. Die Reproduzierbarkeit der Versuche mit Bentoniten wurde für einen unbehandelten Bentonit 10X in einem dreifachen Versuch bestätigt (Abb. 3.35). Der Gasdruckwert für Bentonit 10X liegt nach der Entfernung von Karbonaten deutlich – um 0,25 bar – unter dem Wert für den unbehandelten Bentonit. Das lässt auf die CO₂-Freisetzung aus den Karbonaten im unbehandelten Bentonit 10X schließen, deren Massenanteil sich dabei von 1,5 ±0,2 % auf 0,6 ±0,1 % reduziert.

Die Behandlung zur Entfernung der Organik in dem Karbonat-bereinigten Bentonit 10X erhöhte den Gasdruckwert um 0,1 bar. Diese Beobachtung kann aufgrund der geringen Organik-Gehaltes des Bentonits (Tab. 2.1) nur eingeschränkt auf einen Effekt der Zersetzung von organischen Phasen zurückgeführt.

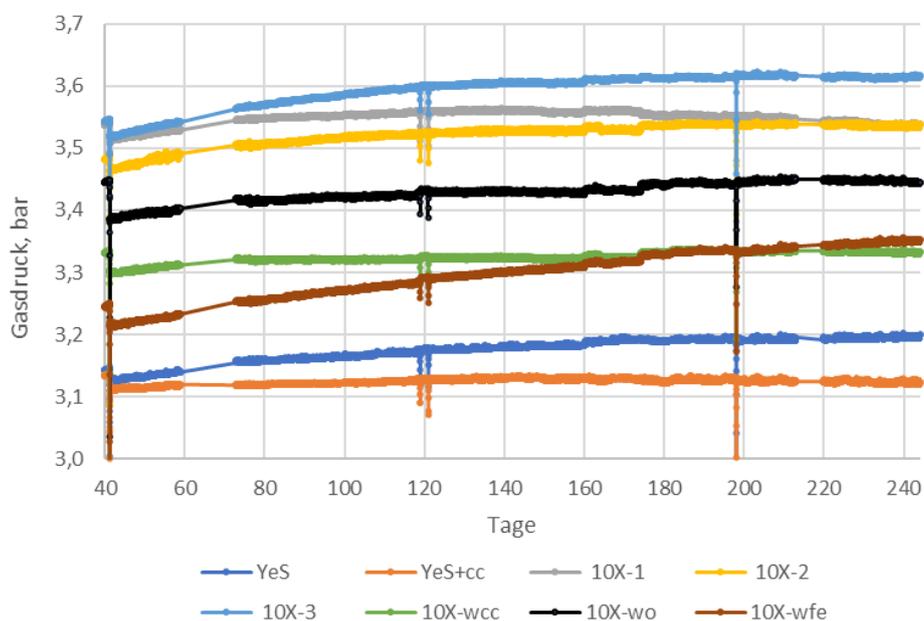


Abb. 3.35 Gasdruckentwicklung in Versuchen mit Bentonit 10X und in Blindwertversuchen mit dem SGW Yeniseysky ohne oder mit Zugabe von Kalzit (YeS bzw. YeS+cc) bei 120°C. Die Erweiterung „1“bis „3“ kennzeichnet den dreifachen Versuch mit dem unbehandelten Bentonit 10X. Die Erweiterung „wcc“, „wo“ und „wfe“ wird für Bentonit nach sequenzieller Entfernung von jeweils Karbonat-, Organik- sowie Eisenphasen verwendet.

Da dieser zusätzliche Beitrag zum Gasdruck aber erst nach der Behandlung zur Zersetzung der Organik wirksam wird, ist es naheliegend anzunehmen, dass entweder (1) der tatsächliche Organik-Gehalt höher ist als in Tab. 2.1 angegeben oder (2) diese Behandlung eine erhöhte Absorption des CO₂ aus der Luft im Bentonit bewirkte. Im Fall (1) kann die Zersetzung der komplexen organischen Verbindungen, die bei 120 °C nicht flüchtig sind, kleinere Verbindungen erzeugen, die bei der während der Behandlung verwendeten Erhitzung auf 60–70 °C nicht flüchtig sind. Ihre Verflüchtigung bei 120 °C kann zur beobachteten erhöhten Gasfreisetzung führen.

Die Entfernung der Eisenphasen im nachfolgenden Behandlungsschritt kann entweder diese kleineren organischen Verbindungen oder das neu aufgenommene CO₂ offensichtlich entfernen, so dass sich der Gasdruck dem Wert, der nach der Entfernung von Karbonaten beobachtet wurde, angleicht (Abb. 3.35). Diese Interpretationen werden durch die Analysen des bei diesen Versuchen freigesetzten CO₂ bestätigt (Abb. 3.36). Es zeigt sich, dass die CO₂-Freisetzung im Karbonat-bereinigten Bentonit 10X deutlich reduziert wurde, nach der Organik-Bereinigung aber wieder erhöht und durch Eisenphasen-Bereinigung etwas reduziert wird. Eine zusätzliche Gaskomponente, die zum Gasdruck beiträgt, ist die Korrosion der Druckbehälter aus Stahl und die damit verbundene Freisetzung des H₂ (Abb. 3.37).

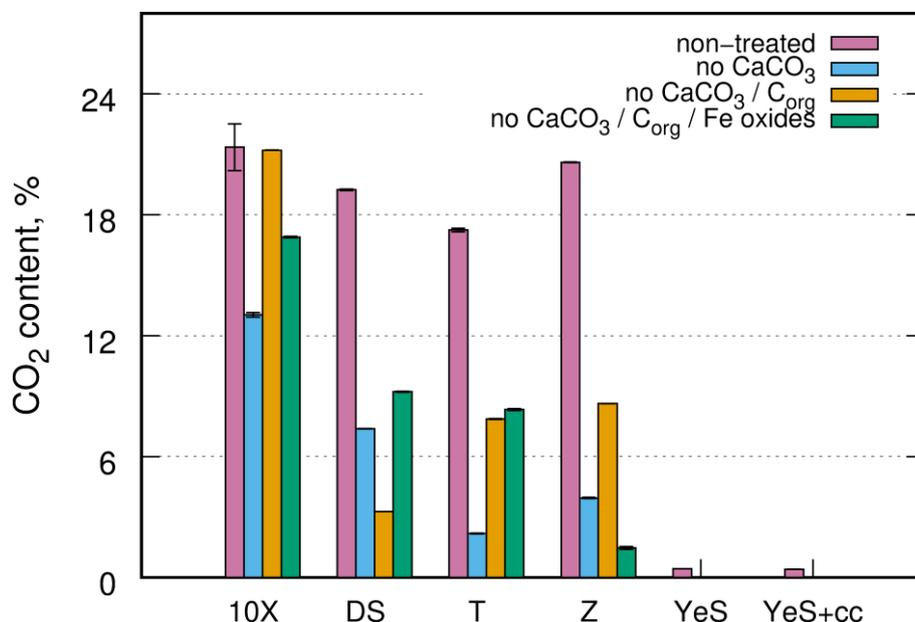


Abb. 3.36 Freisetzung von CO₂ in den Versuchen mit Bentoniten und in Blindwertversuchen mit dem SGW Yeniseysky ohne oder mit Zugabe von Kalzit (YeS bzw. YeS+cc) bei 120 °C

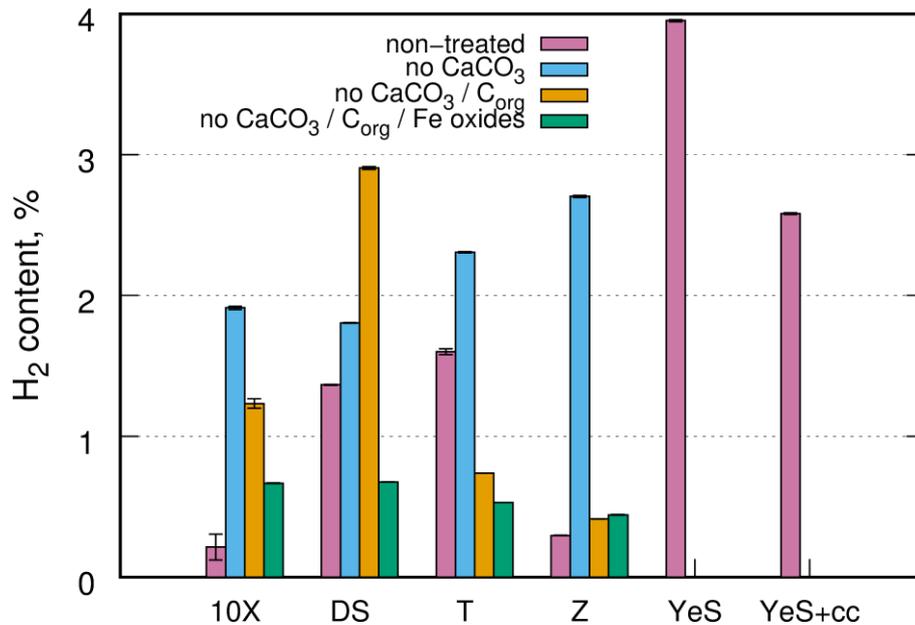


Abb. 3.37 Freisetzung von H₂ in den Versuchen mit Bentoniten und in Blindwertversuchen mit dem SGW Yeniseysky ohne oder mit Zugabe von Kalzit (YeS bzw. YeS+cc) bei 120 °C

Diese Freisetzung ist für den Bentonit 10X nach Karbonat-Bereinigung am stärksten und kompensiert teilweise den Rückgang der CO₂-Freisetzung in dieser Behandlungsstufe. Die CO₂-Freisetzung im unbehandelten Bentonit 10X ist offensichtlich auch der Grund für den erhöhten Gasdruck im Vergleich zu Blindversuchen, trotz der deutlich stärker ausgeprägten Korrosion.

Die Entfernung von Karbonaten im Bentonit DS mit einem Massenanteil von $3,2 \pm 0,1$ % führt zu einer noch deutlicheren Gasdruckabnahme (Abb. 3.38) als für Bentonit 10X. Für Bentonit DS wird kein Effekt der Entfernung der Organik beobachtet, was an einem niedrigen Organik-Gehalt liegen kann. Dafür spricht auch die im Unterschied zum Bentonit 10X beobachtete Abnahme der CO₂-Freisetzung nach der Organik-Bereinigung (Abb. 3.36). Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die gleichzeitige Verstärkung der Korrosion im Organik-bereinigten Bentonit DS (Abb. 3.37). Für den Bentonit T mit einem Karbonat-Massenanteil unterhalb der Nachweisgrenze von 1,4 % wird eine vergleichbare Gasdruckabnahme beobachtet, wie für Bentonit DS, was wahrscheinlich an einem Beitrag der Organik im Bentonit T liegt (Abb. 3.39). In der Tat wird für diesen Bentonit ein ähnlicher Effekt der Entfernung der Organik auf den Gasdruck und auf die CO₂- sowie H₂-Freisetzung wie für Bentonit 10X beobachtet.

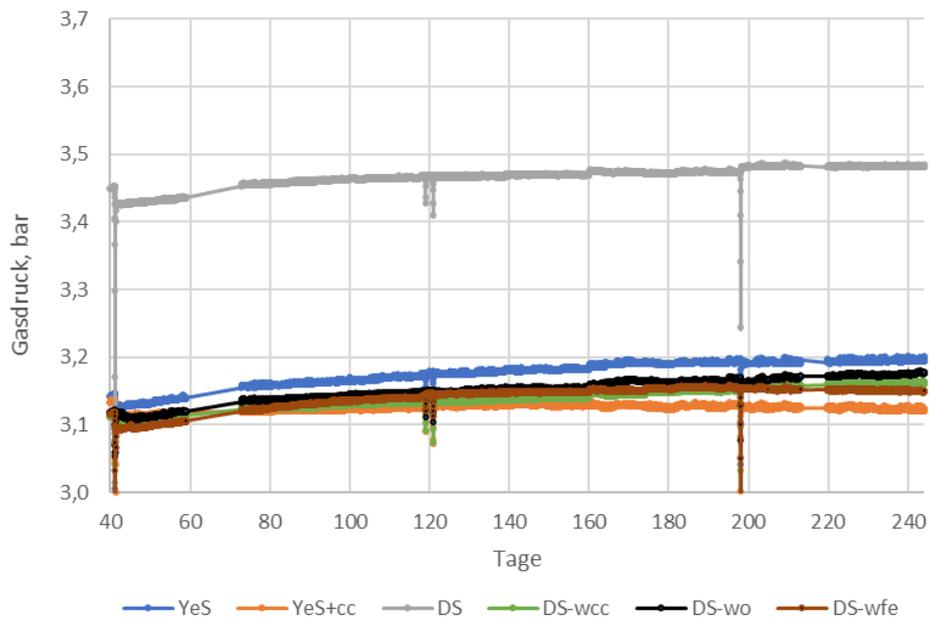


Abb. 3.38 Gasdruckentwicklung in Versuchen mit Bentonit DS und in Blindwertversuchen mit dem SGW Yeniseysky ohne oder mit Zugabe von Kalzit (YeS bzw. YeS+cc) bei 120°C. Die Erweiterung „wcc“, „wo“ und „wfe“ wird für Bentonit nach sequenzieller Entfernung von jeweils Karbonat-, Organik- sowie Eisenphasen verwendet.

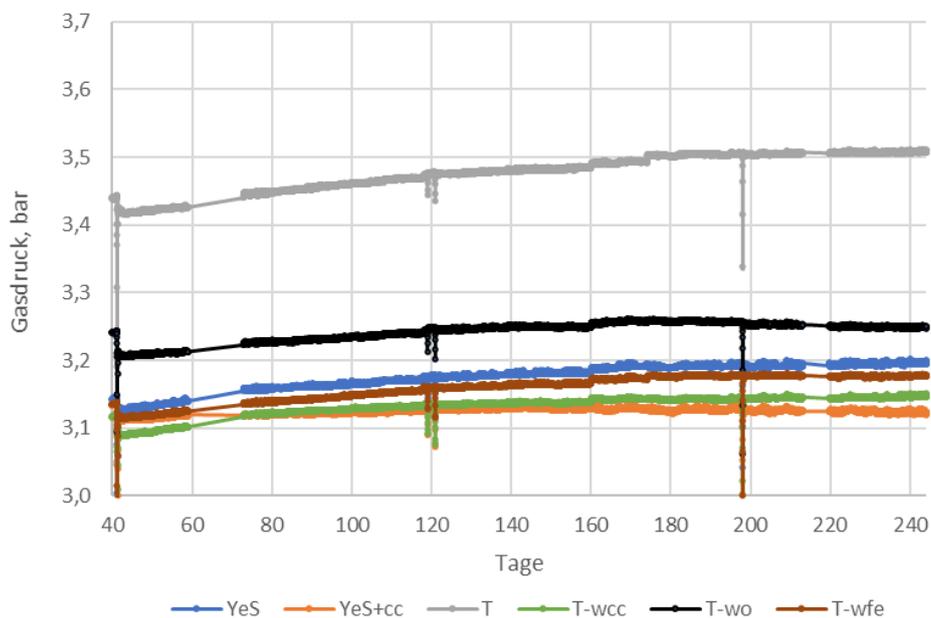


Abb. 3.39 Gasdruckentwicklung in Versuchen mit Bentonit T und in Blindwertversuchen mit dem SGW Yeniseysky ohne oder mit Zugabe von Kalzit (YeS bzw. YeS+cc) bei 120°C. Die Erweiterung „wcc“, „wo“ und „wfe“ wird für Bentonit nach sequenzieller Entfernung von jeweils Karbonat-, Organik- sowie Eisenphasen verwendet.

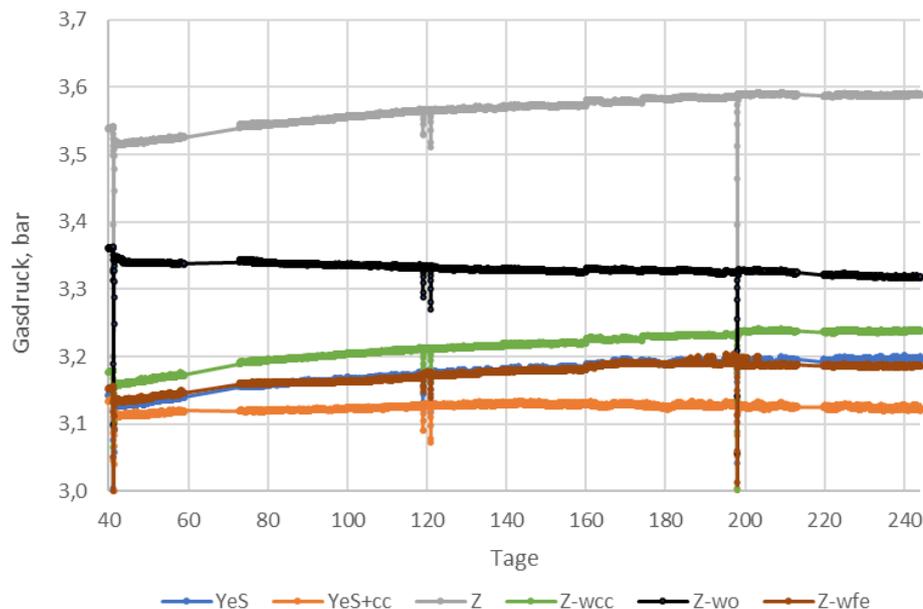


Abb. 3.40 Gasdruckentwicklung in Versuchen mit Bentonit Z und in Blindwertversuchen mit dem SGW Yeniseysky ohne oder mit Zugabe von Kalzit (YeS bzw. YeS+cc) bei 120°C. Die Erweiterung „wcc“, „wo“ und „wfe“ wird für Bentonit nach sequenzieller Entfernung von jeweils Karbonat-, Organik- sowie Eisenphasen verwendet.

Für den Bentonit Z mit einem Karbonat-Massenanteil von $3,40 \pm 0,03$ % wird ein ähnlicher Effekt der Entfernung der Karbonate und der Organik auf den Gasdruck und auf die CO_2 - sowie H_2 -Freisetzung wie für Bentonit 10X und Bentonit T beobachtet (Abb. 3.36, Abb. 3.37, Abb. 3.40).

Eine wichtige Beobachtung in dieser Versuchsreihe betrifft die korrosionshemmende Wirkung sowohl der Zugabe von Calcit zum synthetischen Grundwasser als auch der unbehandelten Bentonite (Abb. 3.37). Dabei zeigen die Bentonite 10X und Z die mit Abstand stärkste korrosionshemmende Wirkung. Diese Wirkung nimmt mit der chemischen Behandlung zur Entfernung von Karbonaten und der Organik für alle Bentonite ab, was entweder an dem Verbleib der verwendeten chemischen Wirkstoffe nach Behandlungsschritten oder aber an den infolge der chemischen Behandlung entfernten organischen und anorganischen Phasen des Bentonits liegen kann. Eine Folge davon ist die Änderung des pH-Wertes in den Überstandlösungen der hydrothermalen Versuche (Tab. 3.4). Die Entfernung von Karbonaten, die in Bentoniten den pH-Wert der Porenlösung effektiv puffern, führte zu einer Abnahme der pH-Werte aus dem leicht alkalischen Bereich um 1,4–2,7 Einheiten in den sauren Bereich. Diese sauren pH-Werte erklären die erhöhte Korrosion der Karbonat-bereinigten Bentonite (Abb. 3.37).

Tab. 3.4 pH-Werte der Überstandlösungen in Versuchen mit unbehandelten sowie Karbonat-, Organik- und Eisenphasen-bereinigten Bentoniten

Bentonit	unbehandelt	karbonatfrei	organikfrei	eisenphasenfrei
10X	8,0	5,3	7,4	9,3
DS	7,6	6,2	6,8	8,1
T	7,9	5,7	6,7	9,0
Z	8,0	5,4	7,7	8,0

Die chemische Behandlung zur Entfernung der Organik erhöhen den pH-Wert in den naheneutralen Bereich, so dass die Korrosionsintensität wieder absinkt mit der oben diskutierten Ausnahme des Bentonits DS. Der letzte Behandlungsschritt zur Entfernung der Eisenphasen erhöht den pH-Wert in den leicht alkalischen bis alkalischen Bereich, was sich auch in der reduzierten Korrosionsintensität auswirkt. Bemerkenswert ist dabei, dass der letzte Behandlungsschritt zur Entfernung der Eisenphasen in Bentoniten DS und T zu einer stärkeren korrosionshemmenden Wirkung der verbleibenden Mineralphasen im Vergleich zu unbehandelten Bentoniten führte. Der Grund für diese Beobachtungen bedarf einer eingehenden mineralogischen Untersuchung und bleibt offen.

3.3.3 Einfluss der Bentoniten auf Metallkorrosion

Die Versuchsreihen mit Bentoniten 10X, DS, T und Z und dem Gusseisen GGG-40 bzw. dem Stahl St-37 belegen den Einfluss der Bentonite auf die Korrosionsintensität, welche sich in der entsprechenden Gasdruckentwicklung manifestiert (Abb. 3.41, Abb. 3.42). Im Vergleich zu den Versuchen, die im vorangehenden Abschnitt diskutiert wurden und in denen für die unbehandelten Bentonite die Gasdruckwerte von 3,5 – 3,6 bar gemessen wurden, erreicht der Gasdruck in den Versuchen mit Zugabe von Metallcoupons die Werte von 3,8 – 4,5 bar für GGG-40 bzw. 4,8 – 6,4 bar für St-37 nach 670 – 710 Tagen der Reaktionszeit. Neben der Wasserstoffproduktion trug auch die CO₂-Freisetzung einen Beitrag dazu bei. So nahm der Massenanteil von Karbonaten im Bentonit DS in der Versuchsreihe ohne Metallzugabe von 3,2 ± 0,1 % auf 3,0 ± 0,1 % ab, während er sich bei der Zugabe von GGG-40 auf 2,9 ± 0,3 % und bei der Zugabe von St-37 auf 2,2 ± 0,5 % reduzierte.

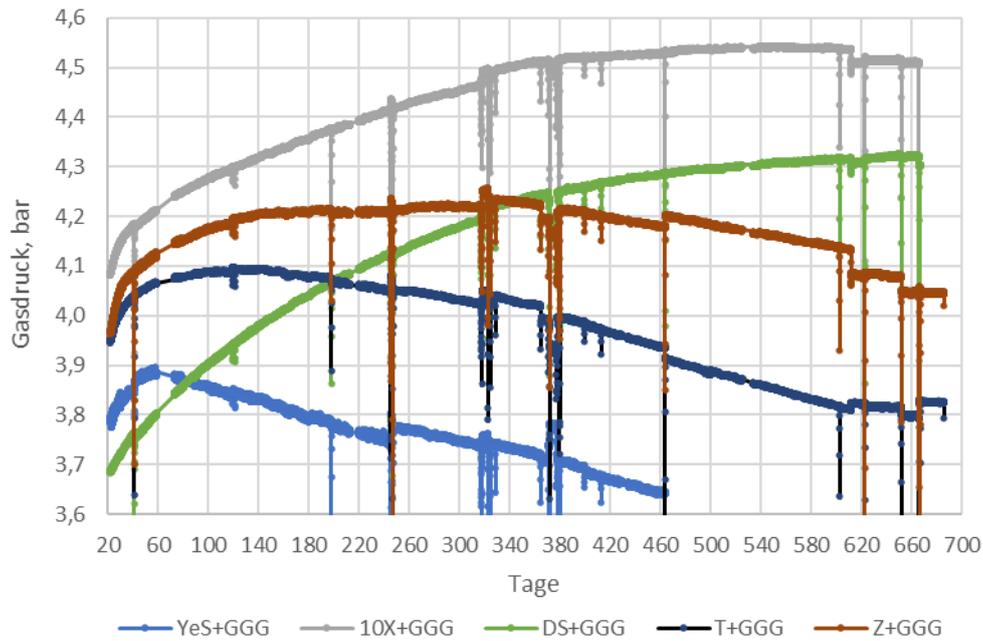


Abb. 3.41 Gasdruckentwicklung in Versuchen mit Bentoniten 10X, DS, T und Z und in Blindwertversuchen mit dem SGW Yeniseysky (YeS) mit Zugabe von jeweils drei Coupons aus dem Gusseisen GGG-40 bei 120°C

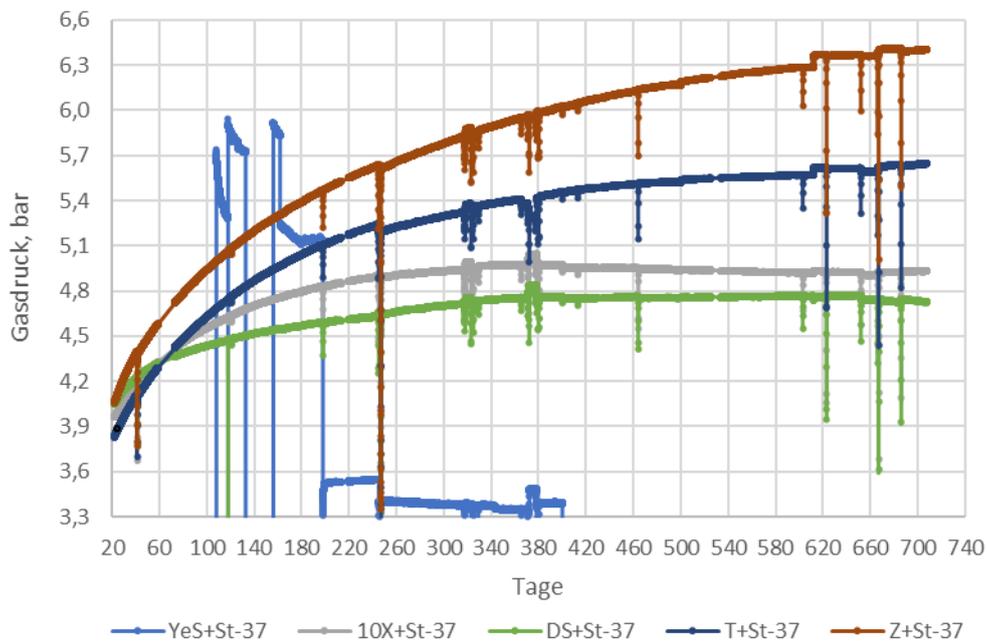


Abb. 3.42 Gasdruckentwicklung in Versuchen mit Bentoniten 10X, DS, T und Z und in Blindwertversuchen mit dem SGW Yeniseysky (YeS) mit Zugabe von jeweils drei Coupons aus dem Stahl St- 37 bei 120°C

Der Effekt der Wechselwirkung zwischen den Metallcoupons und den Bentoniten ist aus diesen Abbildungen klar ersichtlich. Während der höchste und zweithöchste Gasdruck in Kontakt mit GGG-40 jeweils vom Bentonit 10X und Bentonit DS erzeugt wird, erfolgt das in Kontakt mit St-37 für Bentonit Z und Bentonit T. Der jeweilige Gasdruck erhöht sich für St-37 im Vergleich zum GGG-40 um 1,4 – 1,5 bar. Der Grund für diese Beobachtungen bedarf einer eingehenden mineralogischen Untersuchung und bleibt offen.

4 Abschließende Bemerkungen

Im Rahmen des Vorhabens wurde eine neue, in /ZIM 20/ vorgeschlagene Mikrowellen-Vollaufschlussmethode mit HBF_4 zu einer quantitativen chemischen Analyse der Spurenelementbestandes der Gesteinsproben erfolgreich implementiert, mit Hilfe von Referenzproben geprüft und auf die untersuchten Gesteine angewendet. Die Analyse der so erhaltenen Verteilungsmuster der REEY in den Proben mit Berücksichtigung des temperaturbedingten Redoxverhaltens von Eu ermöglichte eine Eingrenzung der Bildungstemperaturen der Gesteine und eine Beurteilung der Quelle-Senke-Beziehung zwischen dem Wirtsgestein und Kluftmineralisationen vom UTL Bukov. Diese Erkenntnisse sind in Übereinstimmung mit den mineralogischen Untersuchungen der Gesteinsproben /NGU 23/.

Die Verwendung der 6 M HCl Säure und des Königswassers zur Extraktion von Spurenelementen aus den Gesteinsproben ermöglichte die Erweiterung dieser Erkenntnisse auf die Karbonatfraktion und die Königswasser-löslichen Mineralfraktion der Gesteine und die Rückschlüsse zum zeitlich differenzierten Eintrag der REEY mit unterschiedlichen Grundwässern. Dabei konnte mit Hilfe der Analyse des Isotopenverhältnisses $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ bei diesen Extraktionen auf die unterschiedlichen Bildungsgeschichten der Karbonatfraktion und der restlichen mineralischen Fraktion der Kluftmineralisationen aus dem UTL Bukov rückgeschlossen werden.

Sowohl die beiden Unterproben von Dyke 639m als auch die beiden Unterproben von Kluftmineralisation ZK2 zeigen untereinander sehr ähnliche REEY-Verteilungsmuster, während Ihre REEY-Gesamtgehalte sowie mit 6 M HCl und Königswasser extrahierbare Gehalte eine jeweilige Abweichung von bis zu 20, 77 und 33 % zeigen. Die Variation der Karbonatgehalte in der Kluftmineralisation ZK2 kann trotz der räumlichen Nähe der beiden Unterproben bis zu 40 % betragen.

Eine Analyse der Ausbeuten der Grundwasserextraktion und der Extraktion mit 0,1 M HCl lässt darauf schließen, dass die für eine Desorption in eine wässrige Lösung verfügbaren REEY eher homogen innerhalb des entsprechenden Feststoffanteils der Gesteinskörner verteilt sind. Hingegen sind Sr, Ba, Cs, Th, U, Ni und I je nach untersuchter Gesteinsprobe zu einem unterschiedlichen Grad an der äußeren Oberfläche durch Adsorption bzw. Oberflächenpräzipitation angereichert.

Für REEY in untersuchten Gesteinsproben kann in guter Näherung von der Konstanz ihres Feststoffgehaltes bei Grundwasserextraktionen und dementsprechend von einer hyperbolischen Abhängigkeit des K_{ds} von der Lösungskonzentration ausgegangen werden. Dabei setzen Gesteinsproben mit den höchsten für eine Desorption verfügbaren Gehalten an REEY die höchsten Lösungskonzentrationen frei. Ein Anstieg der Temperatur von 10 °C auf 80 °C führt in Karbonat-reichen Gesteinsproben zu einer starken Abnahme und in Karbonat-armen Gesteinsproben zu einer starken Zunahme der K_{ds} -Werte der REEY. Die gegenläufige Abhängigkeit für Karbonat-reiche Proben kann auf die abnehmende Löslichkeit des Kalzits mit der ansteigenden Temperatur zurückgeführt werden /BYC 20/.

Anders als bei REEY können mit Grundwasser aufgrund der Oberflächenanreicherung hohe bis sehr hohe Anteile der für eine Desorption verfügbaren Gehalten an Cs, Ba, Sr, Th, U, Ni und I extrahiert werden. Das manifestiert sich bei einer starken Oberflächenanreicherung in der Abweichung der beobachteten K_{ds} -Werte von einer hyperbolischen Abhängigkeit von der Lösungskonzentration, weil die freigesetzte Konzentration im Vergleich zur Feststoffkonzentration nicht mehr als vernachlässigbar erachtet werden kann. Eine höhere Oberflächenanreicherung eines Elementes führt dabei zu seiner höheren Freisetzung im Vergleich zu einem Element mit einem deutlich höheren verfügbaren Feststoffgehalt.

Eine Normierung der K_{ds} -Werte auf die spezifische Oberfläche des Feststoffes führt zu keiner Übertragbarkeit der Desorptionsverteilungskoeffizienten der REEY, Sr, Ba, Cs, Th, U, Ni und I auf unterschiedliche Gesteine innerhalb eines Standortes oder zwischen Standorten. Das hat damit zu tun, dass die spezifische Oberfläche ein Maß für die Adsorption der gelösten Stoffe an die Oberfläche der Feststoffe ist. Für die untersuchten Gesteine werden allerdings auch weitere Sorptionsmechanismen wie der Einbau in die Feststoffmatrix oder die Oberflächenpräzipitation zu einem Zeitpunkt oder während eines längeren Zeitabschnitts in der geologischen Geschichte wirksam. Ausgehend aus den Ergebnissen dieser Studie können für eine Bewertung der Remobilisierung von Radionukliden in kristallinen Gesteinen keine Verteilungskoeffizienten aus Sorptionsversuchen verwendet werden. Die Verteilungskoeffizienten aus Auslaugungsversuchen werden dafür als geeignet angesehen. Für die gesuchte Übertragbarkeit der Desorptionsverteilungskoeffizienten bleibt die Frage nach einem geeigneten Maß des Desorptionsumfanges offen.

In hydrothermalen Versuchen wurde ein deutlicher korrosionshemmender Effekt der Gesteinsproben beobachtet, der durch kalzitische Kluftmineralisation noch verstärkt wurde. Auch die untersuchten Bentonite zeigen eine korrosionshemmende Wirkung, die für die unbehandelte Bentonite 10X und Z erheblich stärker ausgeprägt ist als für die Bentonite DS und T. Chemische Behandlungen zur Entfernung von Karbonat-, Organik- sowie Eisenphasen modifizieren die korrosionshemmende Wirkung und können zu ihrer Verstärkung für die Bentonite DS und T führen. Die Wechselwirkung zwischen den Metallcoupons und den Bentoniten zeigt einen starken Effekt auf die Gasfreisetzung, die sowohl vom Bentonit als auch vom Metall abhängt. Der Grund für diese Beobachtungen bedarf eingehender mineralogischen Untersuchungen und bleibt offen.

A Anhang

Die Abbildungen in den Abschnitten A.1 bis A.6 ergänzen die im Abschnitt 3.1.3 diskutierten Daten.

A.1 Verteilungskoeffizienten für Granit 458m

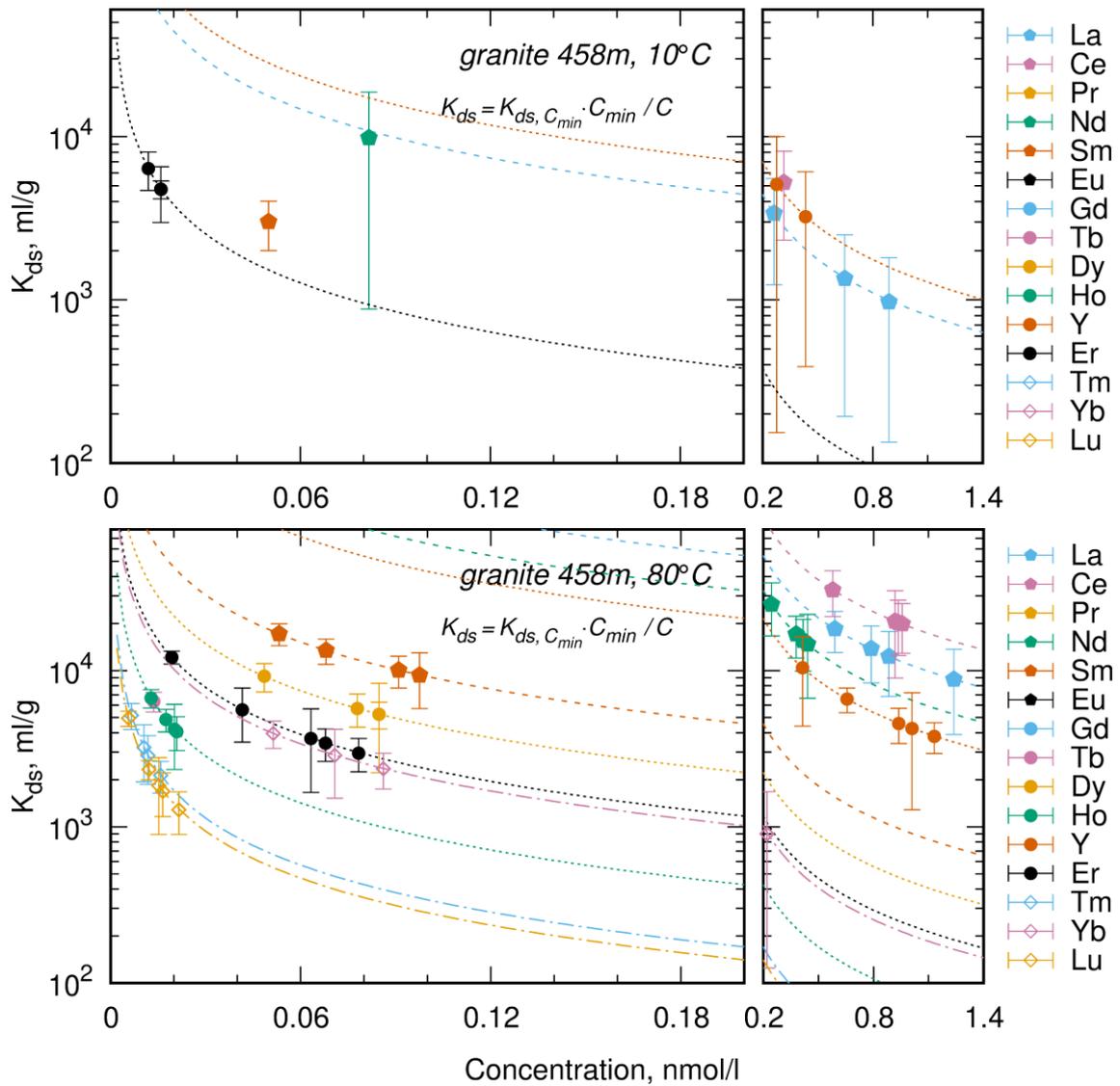


Abb. A.1 Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} der REEY (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Granit 458m bei 10 °C und 80 °C

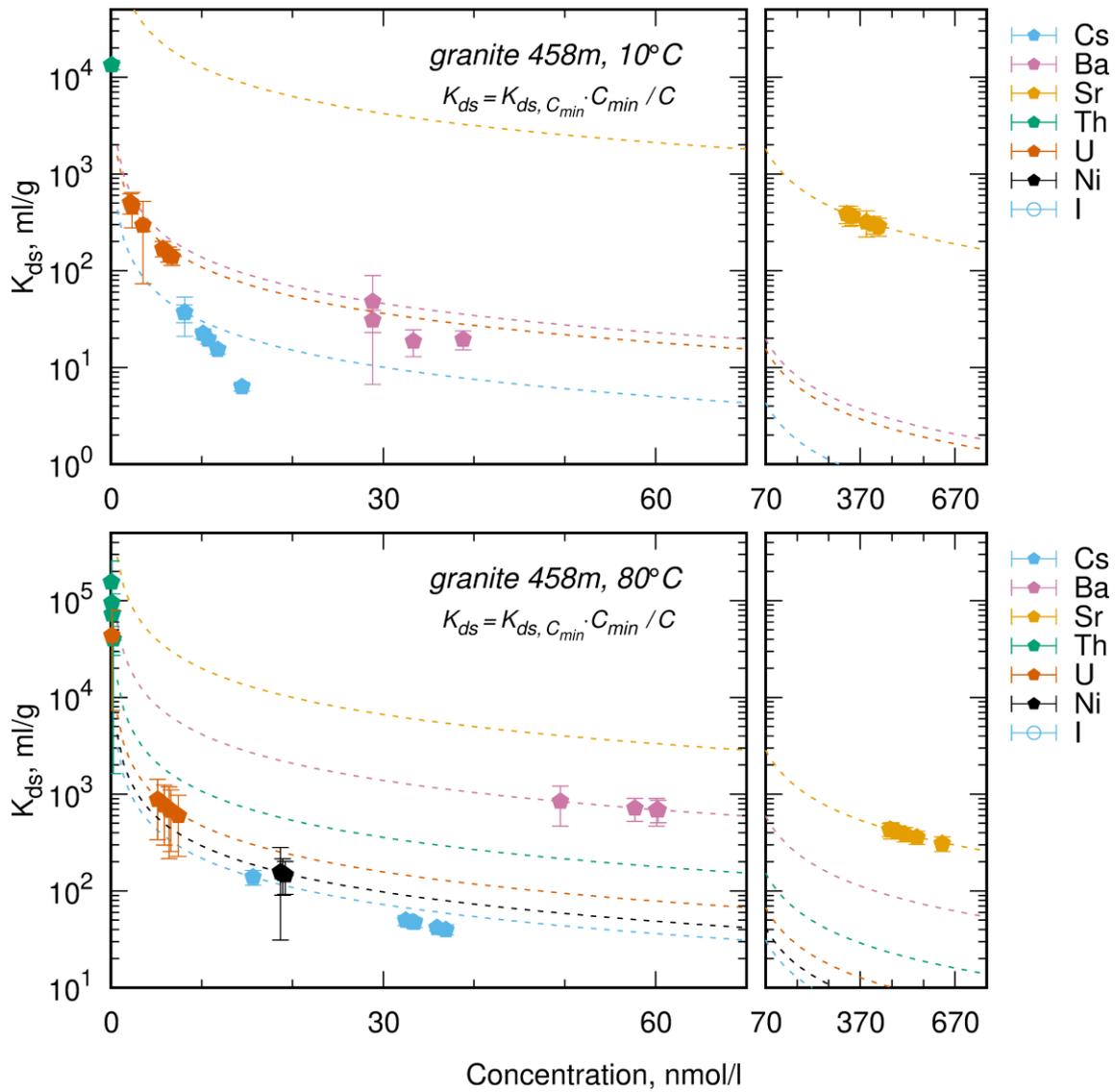


Abb. A.2 Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} von Cs, Ba, Sr, U, Ni und I (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Granit 458m-b bei 10 °C und 80 °C

A.2 Verteilungskoeffizienten für Dyke 639m-a und Dyke 639m-b

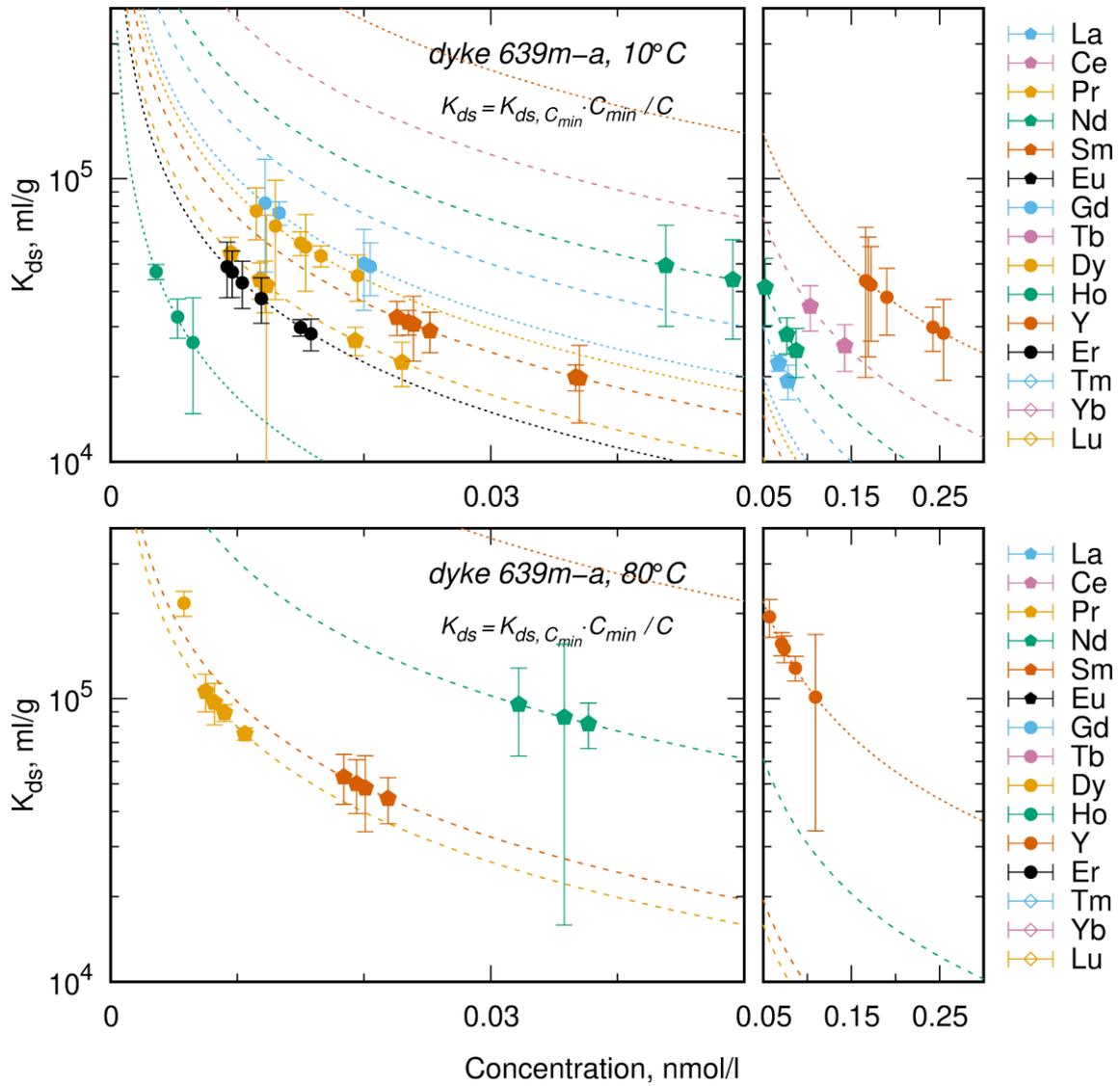


Abb. A.3 Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} der REEY (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Dyke 639m-a bei 10 °C und 80 °C

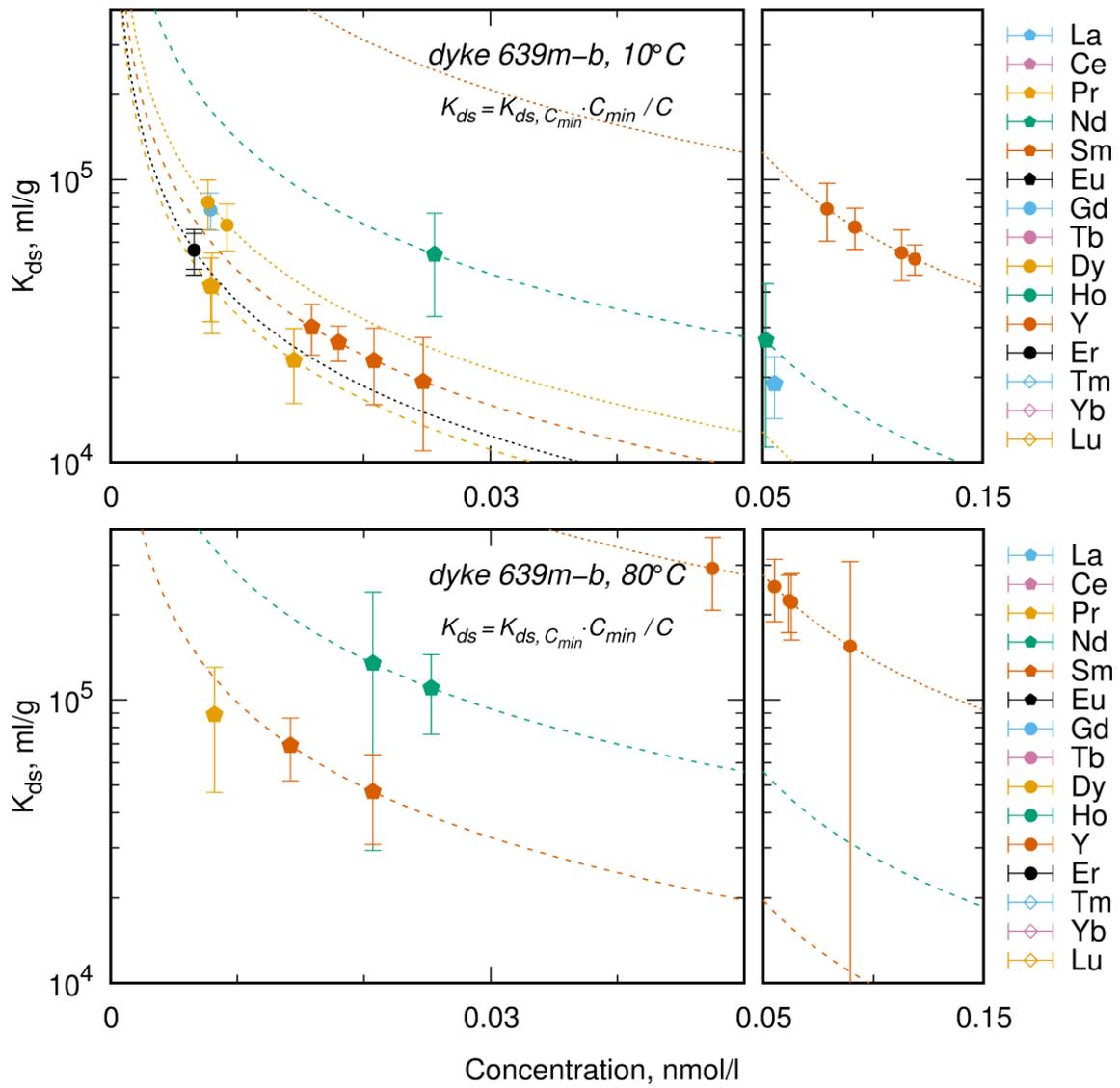


Abb. A.4 Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} der REEY (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Dyke 639m-b bei 10 °C und 80 °C

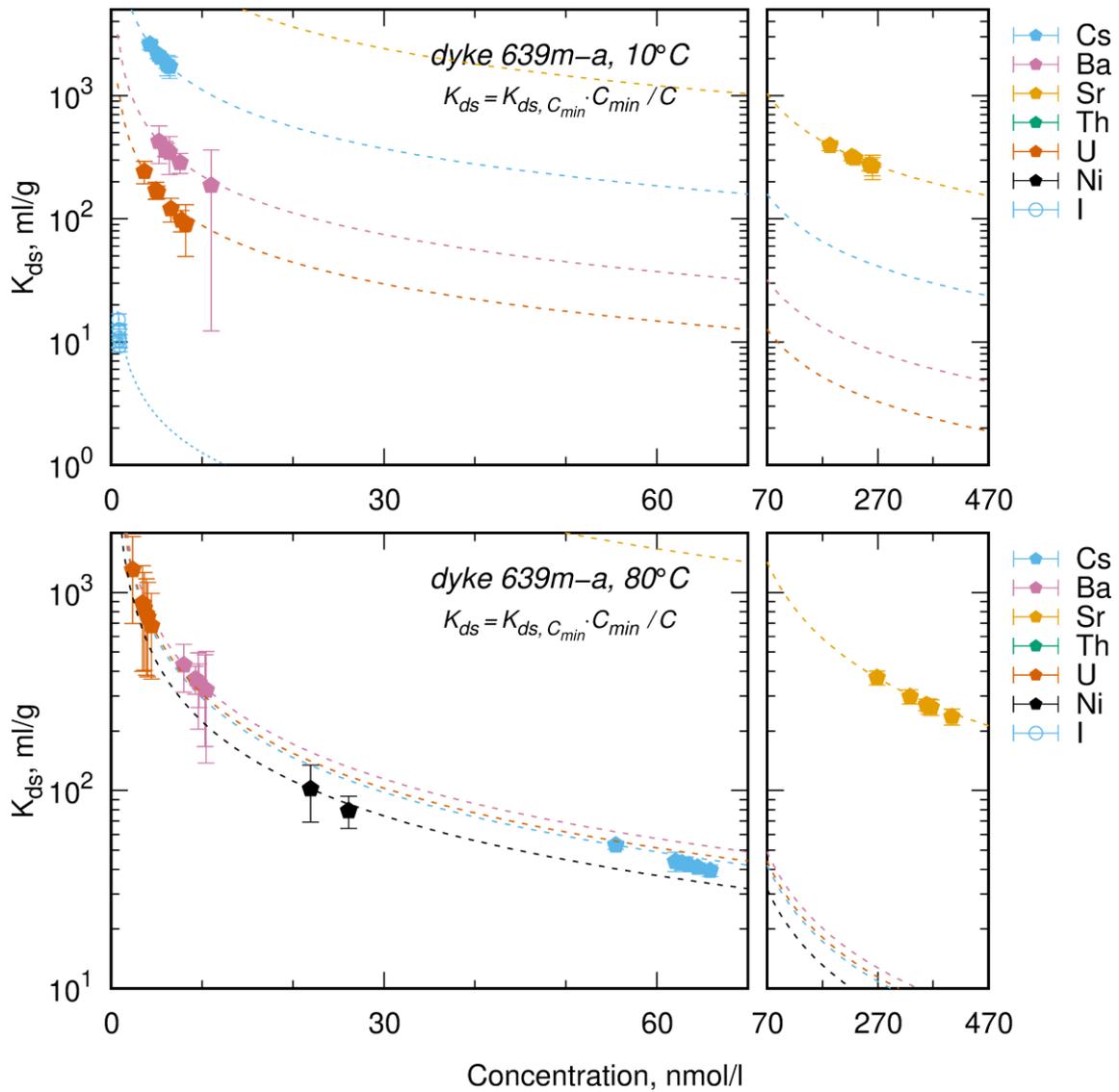


Abb. A.5 Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} von Cs, Ba, Sr, U, Ni und I (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Dyke 639m-a bei 10 °C und 80 °C

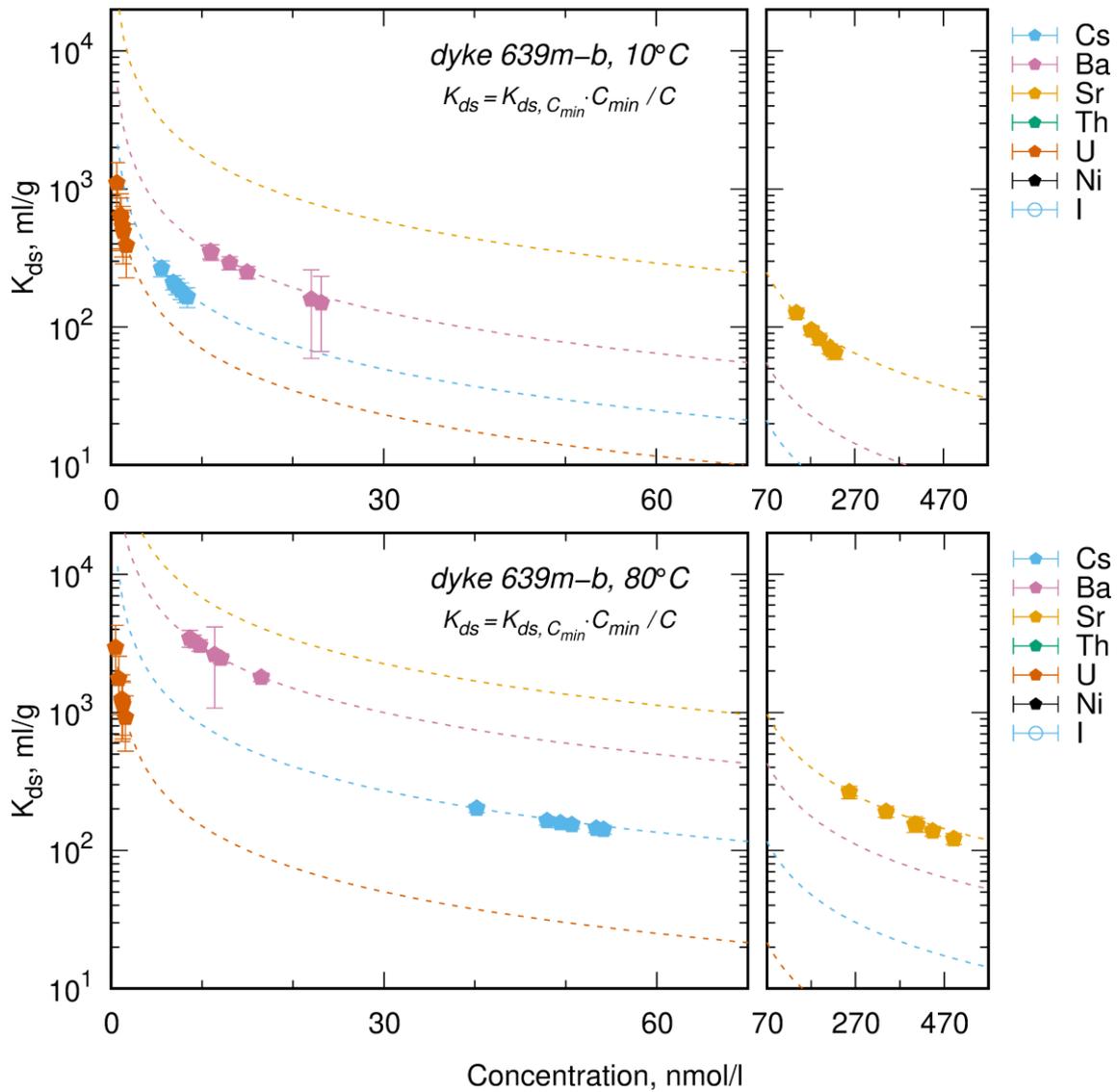


Abb. A.6 Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} von Cs, Ba, Sr, U, Ni und I (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Dyke 639m-b bei 10 °C und 80 °C

A.3 Verteilungskoeffizienten für Granit 914m

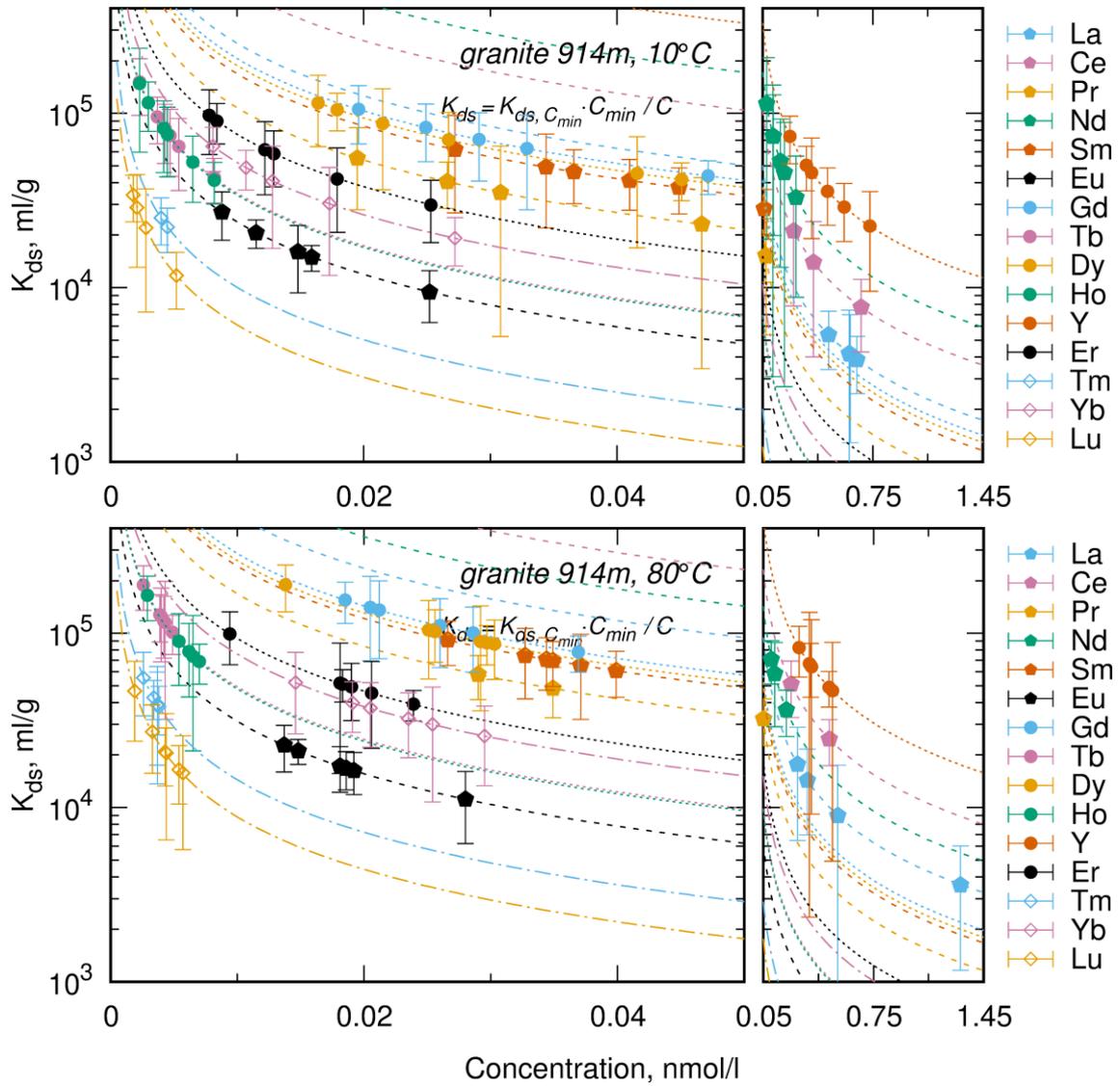


Abb. A.7 Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} der REEY (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Granit 914m bei 10 °C und 80 °C

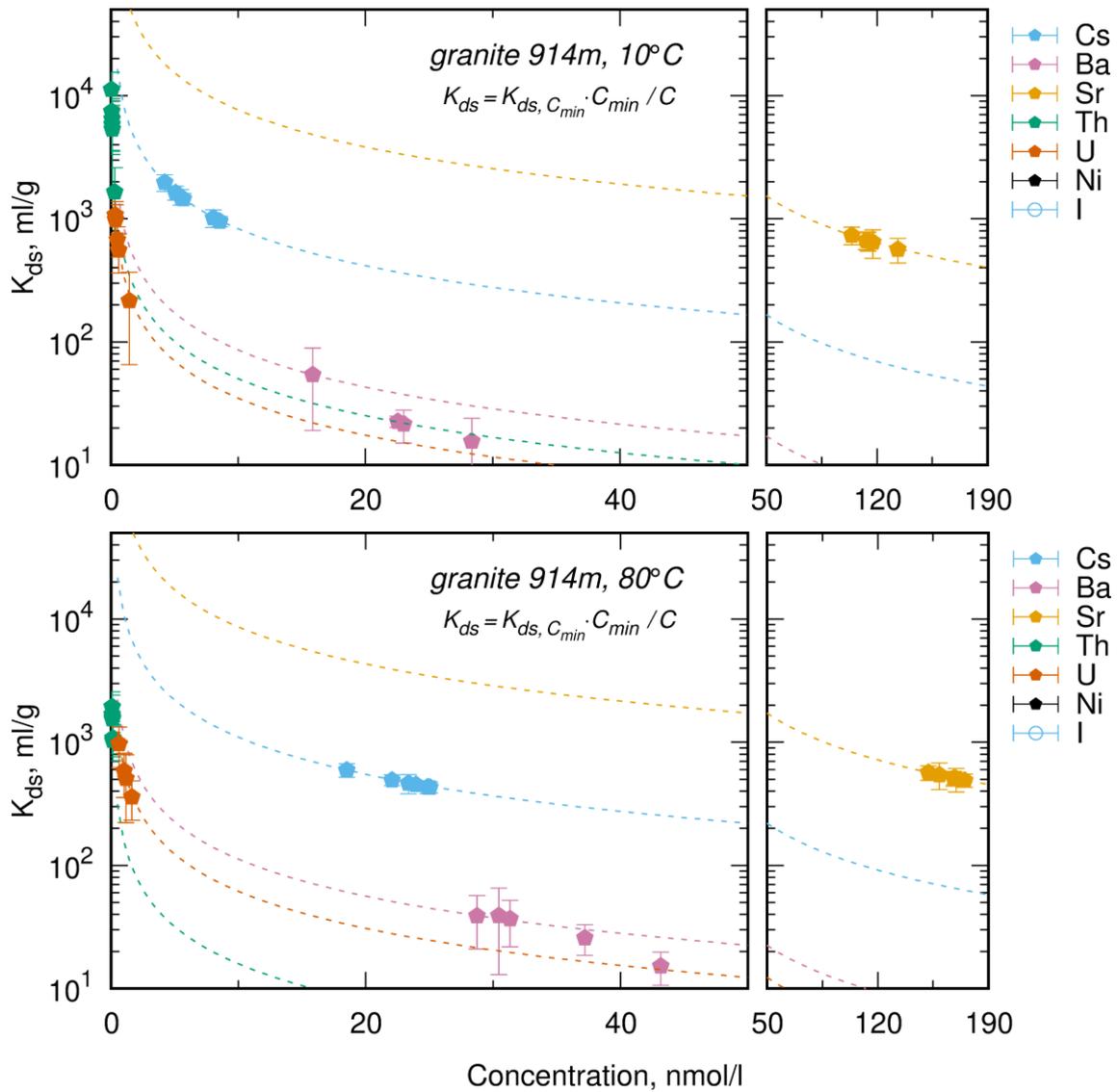


Abb. A.8 Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} von Cs, Ba, Sr, Th, U, Ni und I (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Granit 914m-b bei 10 °C und 80 °C

A.4 Verteilungskoeffizienten für Granit 954m

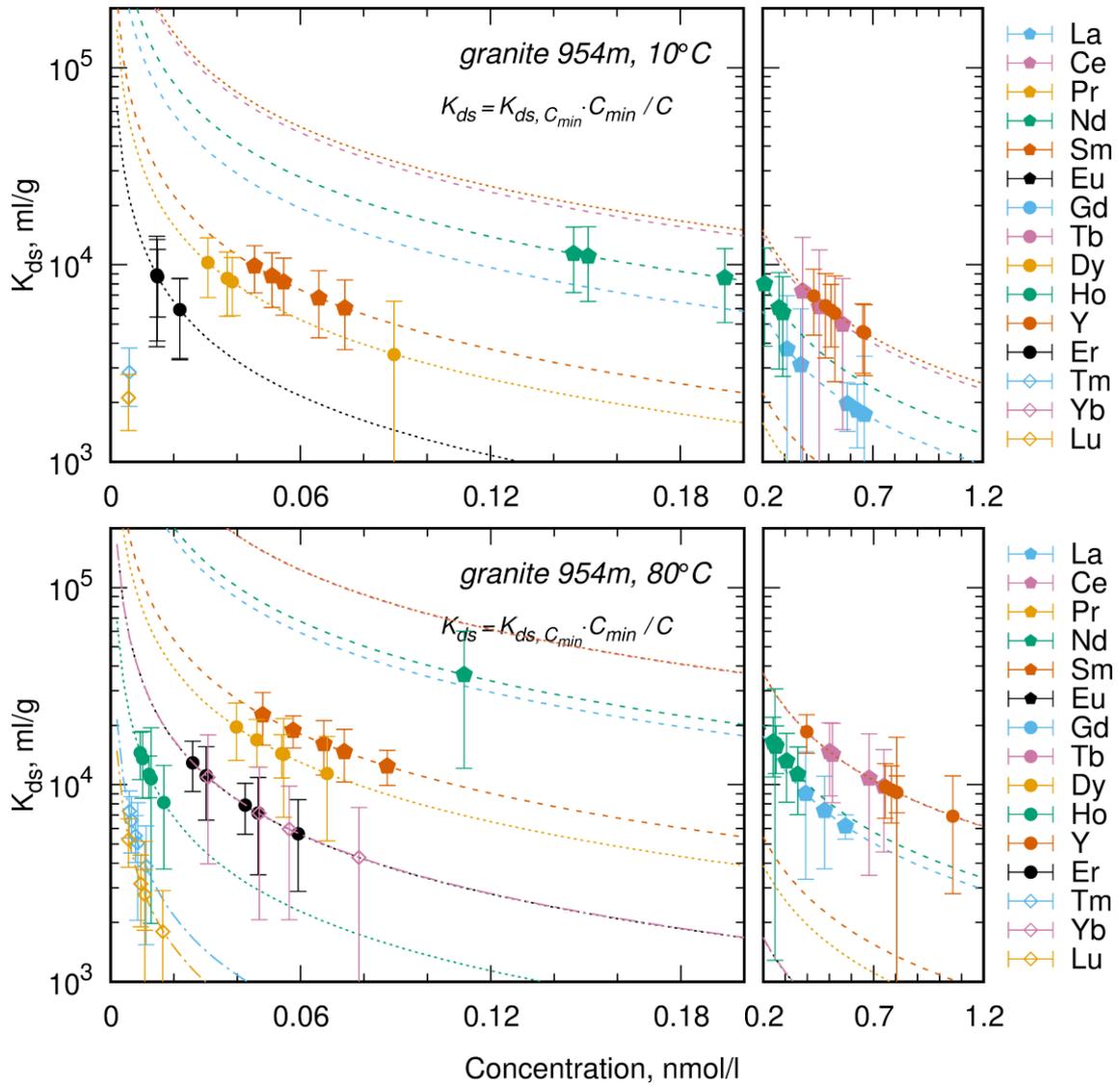


Abb. A.9 Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} der REEY (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Granit 954m bei 10 °C und 80 °C

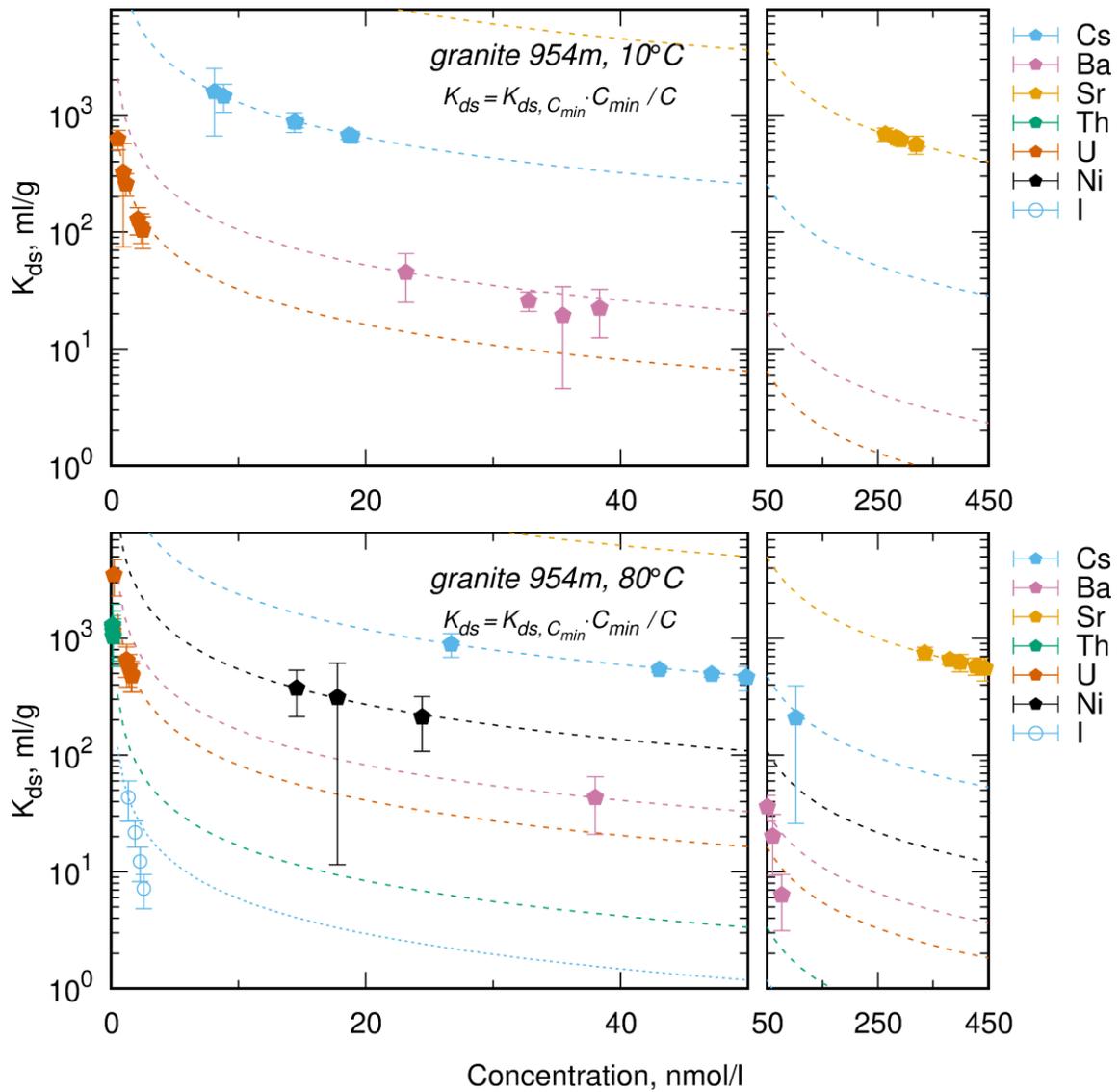


Abb. A.10 Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} von Cs, Ba, Sr, Th, U, Ni und I (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Granit 954m-b bei 10 °C und 80 °C

A.5 Verteilungskoeffizienten für Brekzie BZXII-J

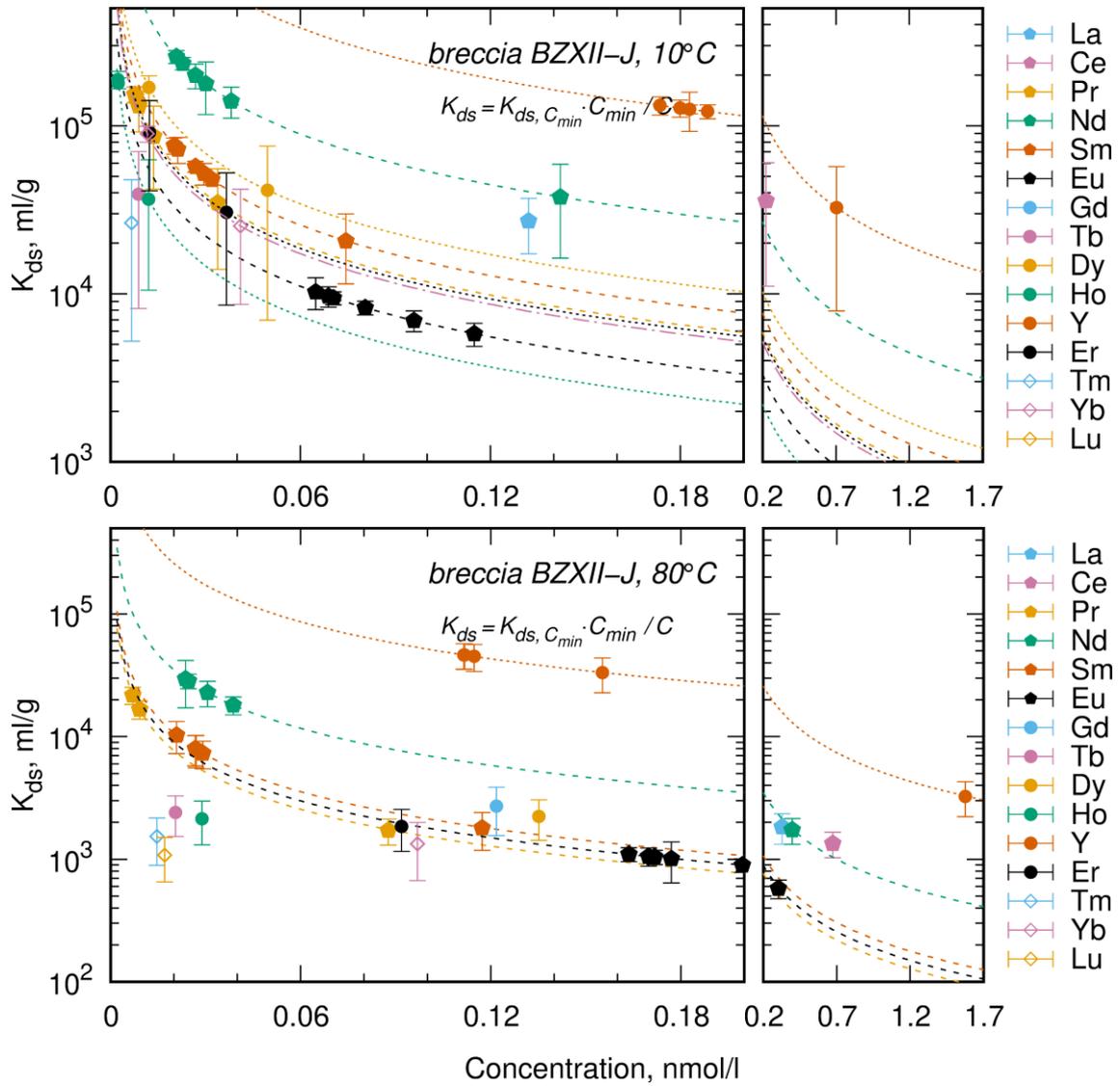


Abb. A.11 Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} der REEY (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Brekzie BZXII-J bei 10 °C und 80 °C

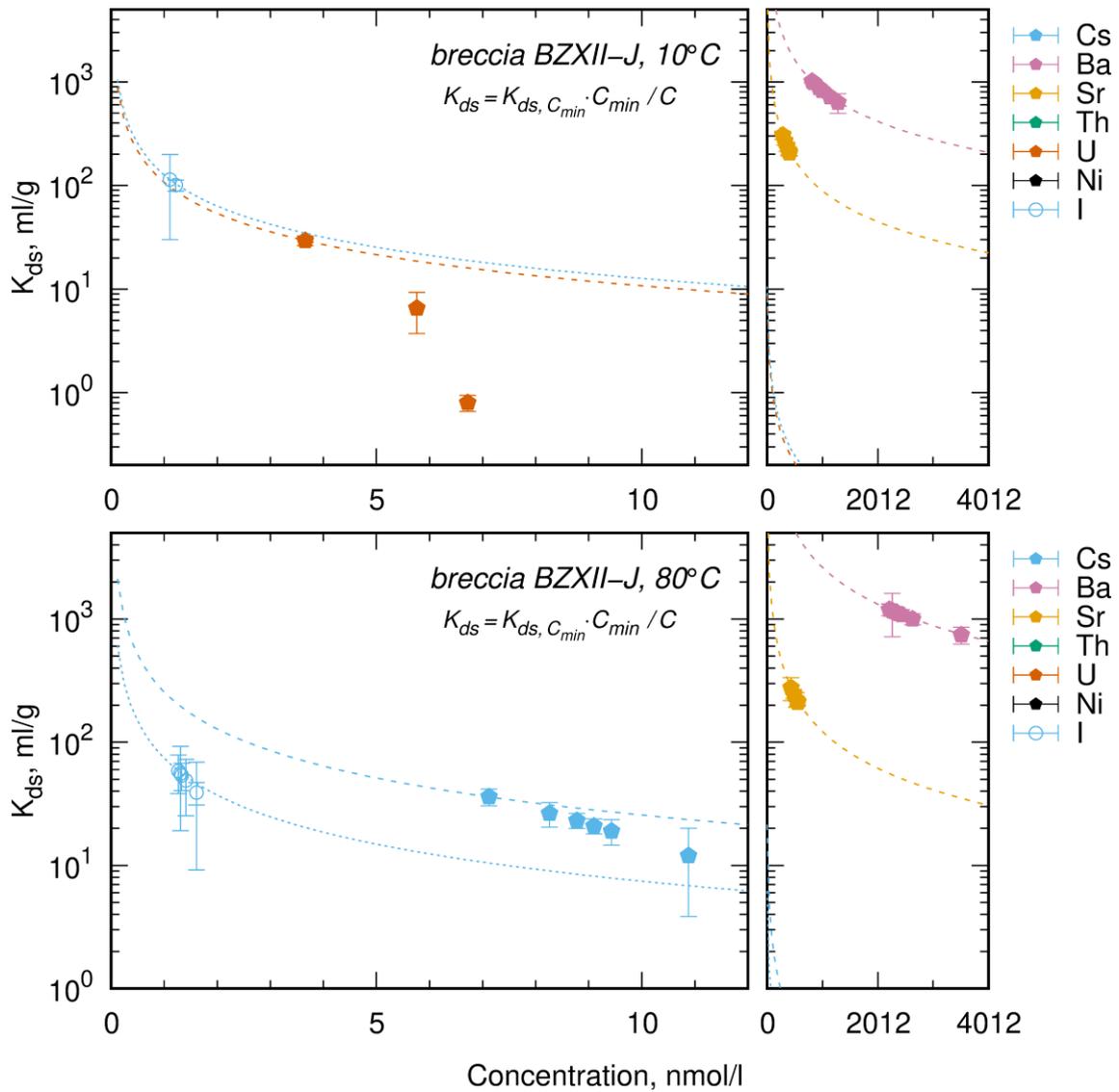


Abb. A.12 Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} von Cs, Ba, Sr, U, Ni und I (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Breckzie BZXII-J bei 10 °C und 80 °C

A.6 Verteilungskoeffizienten für Klufftmineralisation ZK2a und ZK2b

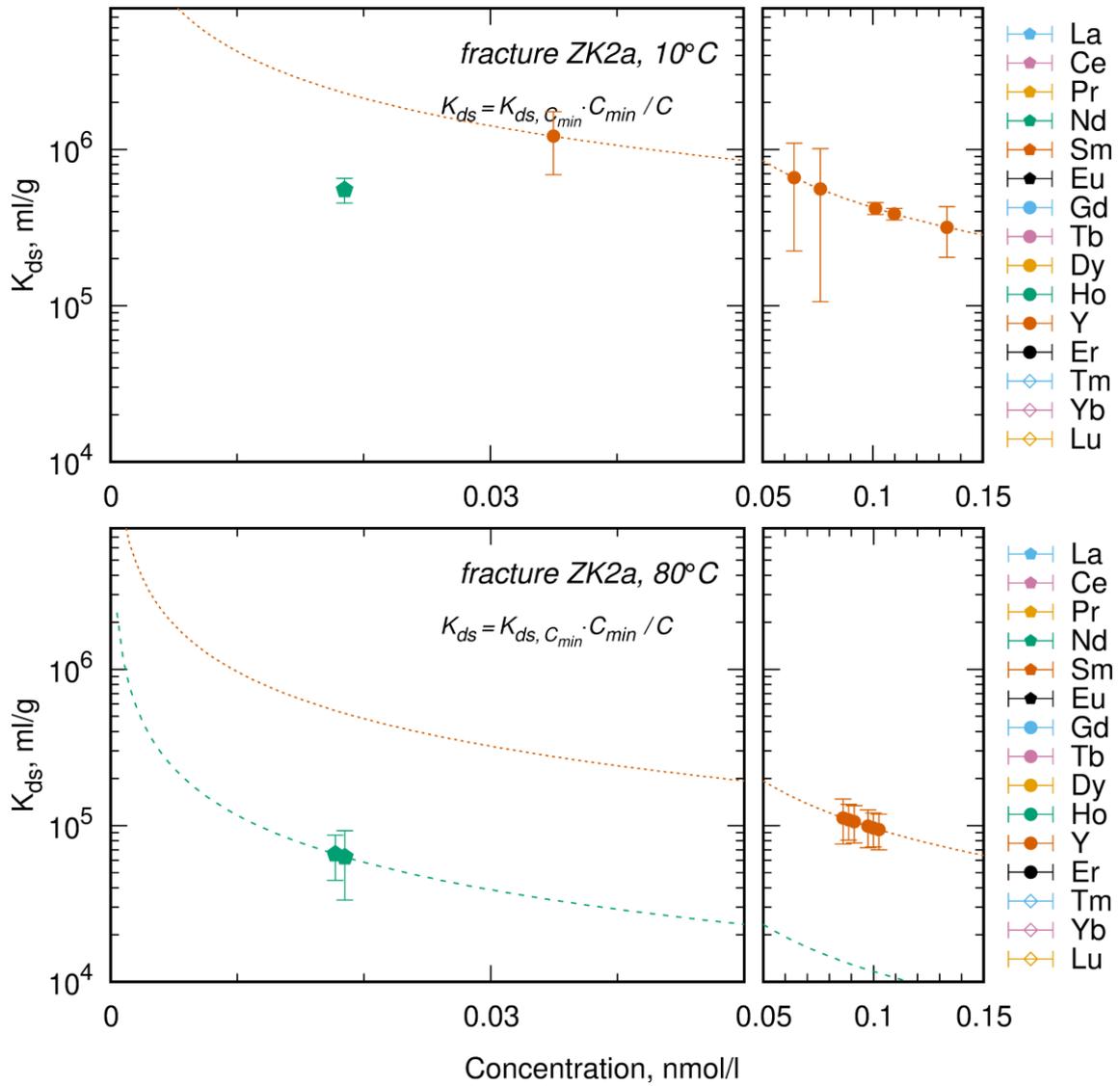


Abb. A.13 Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} der REEY (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Klufftmineralisation ZK2a bei 10 °C und 80 °C

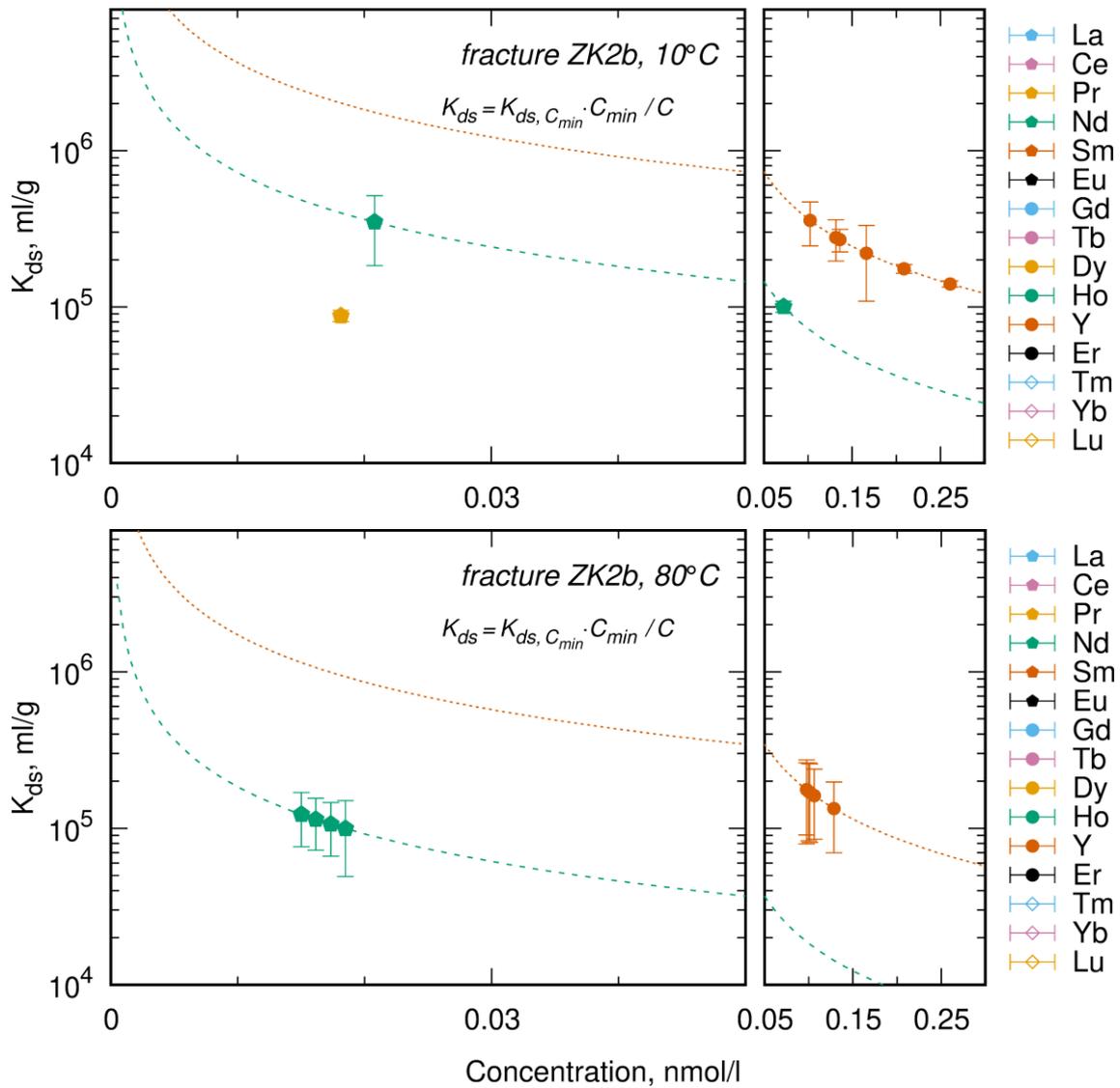


Abb. A.14 Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} der REEY (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Klufftmineralisation ZK2b bei 10 °C und 80 °C

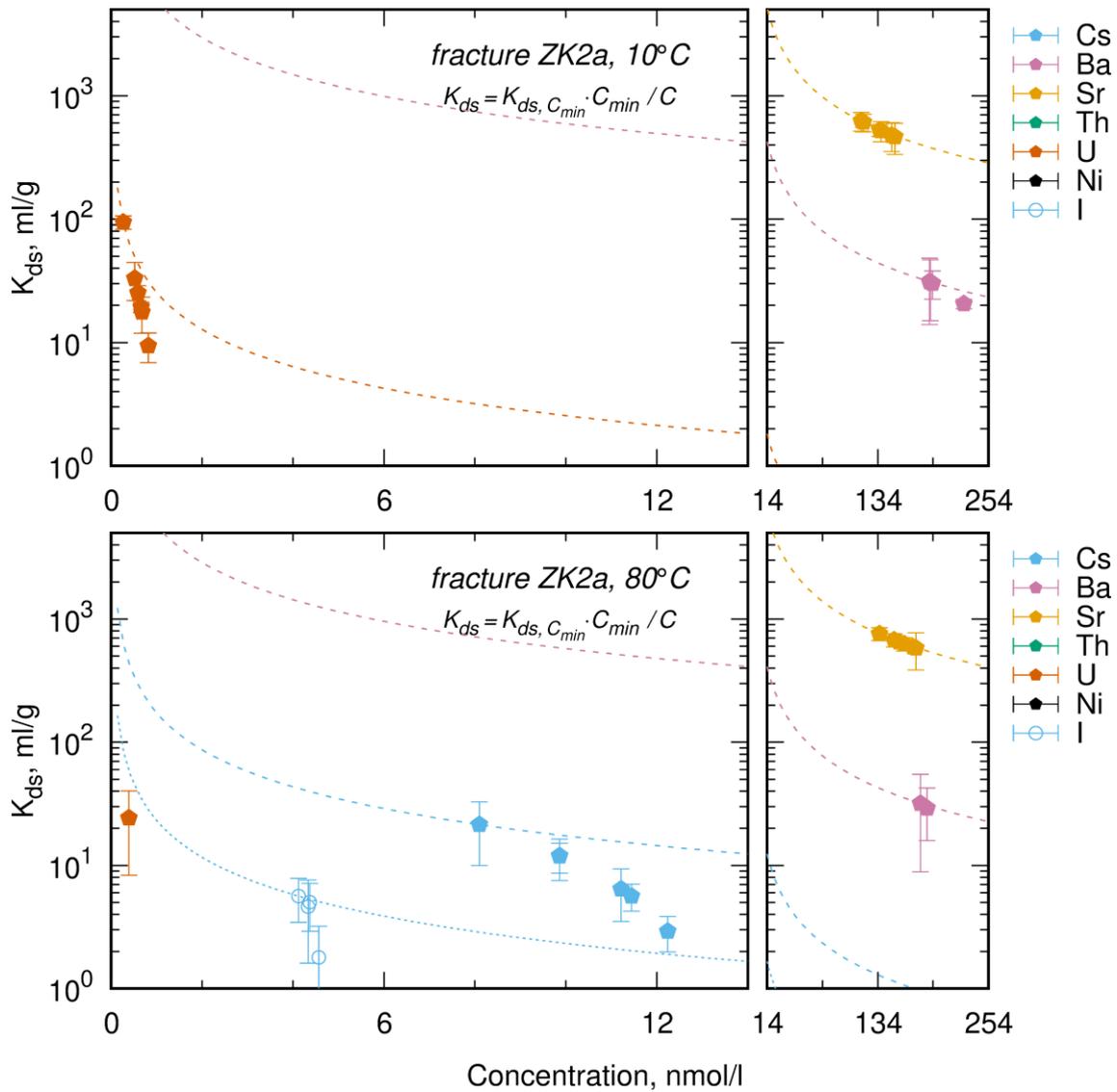


Abb. A.15 Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} von Cs, Ba, Sr, U und I (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Kluftmineralisation ZK2a bei 10 °C und 80 °C

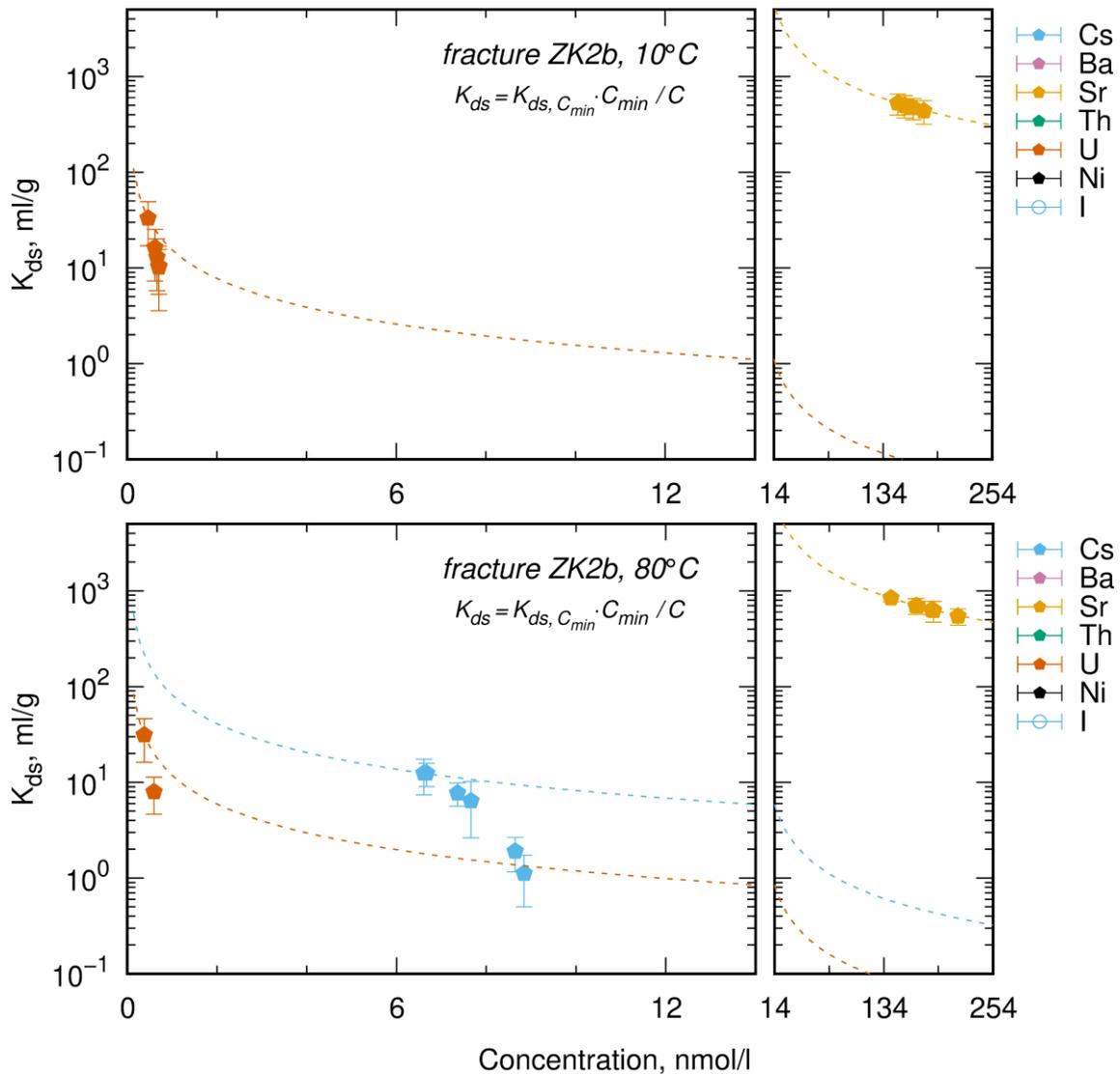


Abb. A.16 Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} von Cs, Ba, Sr, U und Ni (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelagten Konzentration für Klufftmineralisation ZK2b bei 10 °C und 80 °C

A.7 Verteilungskoeffizienten für REEY in den Gesteinsproben aus dem UTL Bukov und UTL Kurt

Die nachfolgenden Tabellen ergänzen die im Abschnitt 3.1.3 diskutierten Daten.

Tab. A.1 Mittlere Desorptionsverteilungskoeffizienten* [ml/g] der REEY bei 10 °C für die Proben aus dem UTL Bukov

	Gneis S8	Kluftmineralisation S8	Brekzie BZXII-J	ZK2a	ZK2b
La	6501 ± 1396	14621	27142	–	–
Ce	6928 ± 1394	20483	35728	–	–
Pr	7113 ± 1486	153002 ± 120704	110944 ± 50130	–	–
Nd	7070 ± 1402	223847 ± 129090	174670 ± 78850	551855	224609 ± 175795
Sm	6037 ± 1209	49228 ± 22686	54418 ± 19969	–	–
Eu	5056 ± 1446	16097 ± 3639	8386 ± 1745	–	–
Gd	7268 ± 1464	18502	–	–	–
Tb	6491 ± 1442	12459	39141	–	–
Dy	7035 ± 1551	15831	105284 ± 90353	–	–
Ho	7025 ± 1292	11559	134634 ± 85037	–	–
Y	6777 ± 1170	127712 ± 55567	110718 ± 38436	592577 ± 328767	240106 ± 78390
Er	6992 ± 1368	73176 ± 88400	60855 ± 42914	–	–
Tm	8303 ± 1935	–	26439	–	–
Yb	7449 ± 1242	9596	57405 ± 45438	–	–
Lu	8407 ± 1246	12034	–	–	–

* Standardabweichungen der Mittelwerte werden nur angegeben, wenn Messergebnisse für mindestens zwei Punkte der Zeitreihe 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tage vorlagen

Tab. A.2 Mittlere Desorptionsverteilungskoeffizienten* [ml/g] der REEY bei 80 °C für die Proben aus dem UTL Bukov

	Gneis S8	Kluftmineralisation S8	Brekzie BZXII-J	ZK2a	ZK2b
La	12043 ± 6588	1464	1833	–	–
Ce	13445 ± 8771	1285	1345	–	–
Pr	11848 ± 7739	6693 ± 7111	13385 ± 10417	–	–
Nd	12273 ± 7529	9206 ± 6639	20109 ± 11257	64401 ± 1891	110703 ± 9942
Sm	10136 ± 6206	3107 ± 1111	7047 ± 3146	–	–
Eu	5886 ± 1506	1383 ± 284	946 ± 194	–	–
Gd	11148 ± 6021	2978	2711	–	–
Tb	9834 ± 5467	2085	2409	–	–
Dy	10156 ± 5388	2327	2232	–	–
Ho	9619 ± 4983	6059 ± 5480	2140	–	–
Y	9218 ± 4775	14155 ± 5974	34855 ± 18498	102785 ± 7149	165067 ± 16279
Er	9347 ± 4642	2031	1853	–	–
Tm	10157 ± 4802	1645	1531	–	–
Yb	8550 ± 4559	1545	1333	–	–
Lu	8277 ± 4527	928	1078	–	–

* Standardabweichungen der Mittelwerte werden nur angegeben, wenn Messergebnisse für mindestens zwei Punkte der Zeitreihe 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tage vorlagen

Tab. A.3 Mittlere Desorptionsverteilungskoeffizienten* [ml/g] der REEY bei 10 °C für die Proben aus dem UTL KURT

	Granit 458m	Granit 914m	Granit 954m	Dyke 639m-a	Dyke 639m-b
La	1902 ± 1299	4382 ± 665	2476 ± 896	20792 ± 2146	18937
Ce	5232	14262 ± 6721	6150 ± 1182	30555 ± 6874	–
Pr	–	30711 ± 15845	–	38684 ± 11907	35642 ± 10999
Nd	9818	65435 ± 28510	8459 ± 2404	37521 ± 10582	40740 ± 19357
Sm	3011	44000 ± 11390	7923 ± 1527	27133 ± 5760	24698 ± 4640
Eu	–	17599 ± 6627	–	–	–
Gd	–	73074 ± 22922	–	64234 ± 17106	77997
Tb	–	85059 ± 36900	–	–	–
Dy	–	77331 ± 30322	7620 ± 2891	60073 ± 11104	76116 ± 10076
Ho	–	85676 ± 39816	–	35257 ± 10550	–

	Granit 458m	Granit 914m	Granit 954m	Dyke 639m-a	Dyke 639m-b
Y	4160 ± 1310	42808 ± 18313	5631 ± 947	37519 ± 6760	63574 ± 12227
Er	5289 ± 923	63238 ± 26386	7638 ± 1571	39075 ± 8638	56320
Tm	–	23654 ± 2039	2850	–	–
Yb	–	40763 ± 17339	–	–	–
Lu	–	24123 ± 9605	2113	–	–

* Standardabweichungen der Mittelwerte werden nur angegeben, wenn Messergebnisse für mindestens zwei Punkte der Zeitreihe 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tage vorlagen

Tab. A.4 Mittlere Desorptionsverteilungskoeffizienten* [ml/g] der REEY bei 80 °C für die Proben aus dem UTL KURT

	Granit 458m	Granit 914m	Granit 954m	Dyke 639m-a	Dyke 639m-b
La	13335 ± 4015	11139 ± 6170	7520 ± 1424	–	–
Ce	23445 ± 6284	37852 ± 18634	12385 ± 2449	–	–
Pr	–	46169 ± 12988	–	91783 ± 13106	88763
Nd	18514 ± 5448	55247 ± 17506	18109 ± 9054	87604 ± 7126	122454 ± 17496
Sm	12509 ± 3593	71976 ± 10513	16940 ± 3934	48951 ± 3590	58250 ± 15322
Eu	–	17558 ± 4083	–	–	–
Gd	–	120069 ± 28745	–	–	–
Tb	6344	129170 ± 30821	–	–	–
Dy	6353 ± 1906	110043 ± 39559	15293 ± 3097	217486	–
Ho	4949 ± 1193	95165 ± 39918	11641 ± 2518	–	–
Y	5924 ± 2731	62480 ± 13190	10496 ± 4070	146162 ± 34587	228646 ± 50059
Er	5563 ± 3815	55924 ± 21668	8947 ± 2987	–	–
Tm	3344 ± 1298	42747 ± 7364	5674 ± 1349	–	–
Yb	2521 ± 1271	36180 ± 9231	7077 ± 2822	–	–
Lu	2415 ± 1462	24582 ± 11494	3151 ± 1283	–	–

* Standardabweichungen der Mittelwerte werden nur angegeben, wenn Messergebnisse für mindestens zwei Punkte der Zeitreihe 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tage vorlagen

A.8 Verteilungskoeffizienten für Cs, Ba, Sr, Th, U, Ni und I in den Gesteinsproben aus dem UTL Bukov und UTL Kurt

Die nachfolgenden Tabellen ergänzen die im Abschnitt 3.1.3 diskutierten Daten.

Tab. A.5 Mittlere Desorptionsverteilungskoeffizienten* [ml/g] der Cs, Ba, Sr, Th, U, Ni und I bei 10 °C für die Proben aus dem UTL Bukov

	Gneis S8	Kluftmineralisation S8	Brekzie BZXII-J	ZK2a	ZK2b
Cs	21 ± 18	–	–	–	–
Ba	68 ± 21	37 ± 5	841 ± 148	28 ± 5	–
Sr	139 ± 25	217 ± 19	241 ± 39	537 ± 66	485 ± 31
Th	790 ± 229	–	–	–	–
U	551 ± 482	28 ± 17	12 ± 15	33 ± 31	17 ± 10
Ni	–	–	–	–	–
I	–	–	108 ± 10	–	–

* Standardabweichungen der Mittelwerte werden nur angegeben, wenn Messergebnisse für mindestens zwei Punkte der Zeitreihe 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tage vorlagen

Tab. A.6 Mittlere Desorptionsverteilungskoeffizienten* [ml/g] der Cs, Ba, Sr, Th, U, Ni und I bei 80 °C für die Proben aus dem UTL Bukov

	Gneis S8	Kluftmineralisation S8	Brekzie BZXII-J	ZK2a	ZK2b
Cs	8,3 ± 1,7	16 ± 5	23 ± 8	10 ± 7	7,0 ± 4,9
Ba	82 ± 10	90 ± 12	1052 ± 167	31 ± 2	–
Sr	121 ± 13	279 ± 29	230 ± 26	647 ± 66	671 ± 101
Th	–	–	–	–	–
U	626 ± 753	20 ± 28	–	24	20 ± 16
Ni	–	–	–	–	–
I	–	19 ± 4	49 ± 9	4,3 ± 1,7	–

* Standardabweichungen der Mittelwerte werden nur angegeben, wenn Messergebnisse für mindestens zwei Punkte der Zeitreihe 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tage vorlagen

Tab. A.7 Mittlere Desorptionsverteilungskoeffizienten* [ml/g] der Cs, Ba, Sr, Th, U, Ni und I bei 10 °C für die Proben aus dem UTL KURT

	Granit 458m	Granit 914m	Granit 954m	Dyke 639m-a	Dyke 639m-b
Cs	23 ± 12	1420 ± 382	1019 ± 399	2017 ± 332	199 ± 37
Ba	29 ± 14	28 ± 17	28 ± 12	330 ± 83	259 ± 90
Sr	339 ± 42	656 ± 55	613 ± 48	305 ± 48	84 ± 23
Th	13401	6319 ± 3096	–	–	–
U	286 ± 162	749 ± 330	258 ± 199	148 ± 57	631 ± 249
Ni	–	–	–	–	–
I	–	–	–	12 ± 2	–

* Standardabweichungen der Mittelwerte werden nur angegeben, wenn Messergebnisse für mindestens zwei Punkte der Zeitreihe 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tage vorlagen

Tab. A.8 Mittlere Desorptionsverteilungskoeffizienten* [ml/g] der Cs, Ba, Sr, Th, U, Ni und I bei 80 °C für die Proben aus dem UTL KURT

	Granit 458m	Granit 914m	Granit 954m	Dyke 639m-a	Dyke 639m-b
Cs	61 ± 38	478 ± 61	510 ± 221	44 ± 5	161 ± 22
Ba	732 ± 74	31 ± 10	26 ± 16	357 ± 39	2785 ± 615
Sr	386 ± 46	520 ± 29	621 ± 72	284 ± 47	171 ± 52
Th	90657 ± 48663	1477 ± 354	1154 ± 117	–	–
U	7893 ± 17552	606 ± 263	1053 ± 1205	872 ± 224	1536 ± 747
Ni	152 ± 5	–	299 ± 81	90 ± 16	–
I	–	1,5	21 ± 16	–	–

* Standardabweichungen der Mittelwerte werden nur angegeben, wenn Messergebnisse für mindestens zwei Punkte der Zeitreihe 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tage vorlagen

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Proben „Kluftmineralisation S8“ (oben links), „Gneis S8“ (oben rechts), „Brekzie BZXII-J“ (unten links) sowie „Kluftmineralisation ZK2a“ und „Kluftmineralisation ZK2b“ (unten rechts) aus dem UTL Bukov	3
Abb. 2.2	Probenahmestellen im UTL Bukov /BUK 18/.....	4
Abb. 2.3	Proben „Granit 458m“, „Dyke 639 m-a“ und „Dyke 639 m- b“, „Granit 914m“, „Granit 954m“ aus dem UTL KURT.....	4
Abb. 2.4	Übersicht der Bohrkerne aus der Bohrung DB-2 im UTL KURT, denen die verwendeten Proben entstammen.....	5
Abb. 2.5	Kristalline Miniaturbohrkerne P9-6–P9-10 (P9-9 war in zwei Hälften entlang einer Kluft zerfallen) und ein Miniaturbohrkern in einem Autoklav (s. Abschnitt 2.12) mit dem synthetischen Grundwasser (SGW) Yeniseysky (rechts unten).....	6
Abb. 2.6	Bentonite vor und nach (nicht gemahlen) der Bereinigung.....	7
Abb. 2.7	Bentonite vor und nach (gemahlen) der Bereinigung	7
Abb. 2.8	Draufsicht der insgesamt 30 Coupons (oben) und Seitenansicht von je drei Coupons (unten) des Stahls St-37 und des Gusseisens GGG-40	9
Abb. 2.9	Ein Flanschgefäß ohne Deckel mit sechs Batchgefäßen für zwei Auslaugungszeiten und einem offenen Gefäß mit synthetischem Grundwasser zur Einstellung des $p\text{CO}_2$ (links) sowie zwei Flanschgefäße in einem mit einer Wippe ausgestatteten Kühlschranks (rechts)	11
Abb. 2.10	Hydrothermale Versuche (links) mit Miniaturbohrkernen (rechts) Bentoniten bei 120 °C.....	16
Abb. 2.11	Gasprobenahme aus einem Probeentnahmezylinder. Das Manometer dient der Drucküberwachung im Probenahmekeuz, welches vor Probenahme mit N_2 aus der darunter liegenden Gasflasche gefüllt wird.....	17
Abb. 2.12	Konzeptuelles Schema zur Berechnung der Verteilungskoeffizienten K_d und K_{ds}	18
Abb. 3.1	Chondrit-normierte (nach /EVE 78/) Referenzgehalte (CPRG) und Vollaufschlussgehalte (GRS) an REEY (a) und anderen Elementen (b) für Referenzgranite AC-E und GS-N.....	20

Abb. 3.2	Gehalte an REEY [mg/kg] aus dem Vollaufschluss der Proben aus dem UTL Bukov (links) und dem UTL KURT (rechts).....	20
Abb. 3.3	Chondrit-normierte (nach /EVE 78/) Gehalte an REEY aus dem Vollaufschluss der Proben aus dem UTL Bukov (links) und dem UTL KURT (rechts).....	21
Abb. 3.4	Gesamtgehalte [mg/kg] an REEY aus dem Vollaufschluss der Proben.....	22
Abb. 3.5	Krustengranit-normierte (nach /TAY 64/) Gehalte an nicht-REEY-Elementen aus dem Vollaufschluss der Proben aus dem UTL Bukov (links) und dem UTL KURT (rechts)	24
Abb. 3.6	Gelöste Massenanteile [%] der Kristallinproben in Säureextraktionen mit 18 % HCl und Königswasser sowie Karbonatgehalte aus Karbonatbombenmessungen („CO ₃ bomb“).....	25
Abb. 3.7	Chondrit-normierte (nach /EVE 78/) REEY-Gehalte in Säureextraktionen mit 18 % HCl (links) und Königswasser (rechts) der Proben aus dem UTL Bukov	26
Abb. 3.8	Chondrit-normierte (nach /EVE 78/) REEY-Gehalte in Säureextraktionen mit 18 % HCl (links) und Königswasser (rechts) der Proben aus dem UTL KURT	26
Abb. 3.9	Krustengranit-normierte (nach /TAY 64/) Gehalte an nicht-REEY-Elementen in Säureextraktionen mit 18 % HCl (links) und Königswasser (rechts) der Proben aus dem UTL Bukov	27
Abb. 3.10	Isotopenverhältnis ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr aus den Säureextraktionen mit 0,1 M HCl bei 10 °C und 80 °C, 18 % HCl und Königswasser sowie dem Vollaufschluss der Proben aus dem UTL Bukov und dem UTL KURT	28
Abb. 3.11	Krustengranit-normierte (nach /TAY 64/) Gehalte an nicht-REEY-Elementen in Grundwasser- und Säureextraktionen sowie im Vollaufschluss der Proben aus dem UTL Bukov	29
Abb. 3.12	Krustengranit-normierte (nach /TAY 64/) Gehalte an nicht-REEY-Elementen in Säureextraktionen mit 18 % HCl (links) und Königswasser (rechts) in Proben aus dem UTL KURT.....	30
Abb. 3.13	Krustengranit-normierte (nach /TAY 64/) Gehalte an nicht-REEY-Elementen in Grundwasser- und Säureextraktionen sowie im Vollaufschluss der Proben aus dem UTL KURT	31
Abb. 3.14	Gehalte an Sr, Ba, Cs, U und Th in Extraktion mit 0,1 M HCl bei 10 °C und 80 °C der Proben aus dem UTL Bukov und UTL KURT	32

Abb. 3.15	Chondrit-normierte (nach /EVE 78/) REEY-Gehalte in Grundwasser- und Säureextraktionen sowie im Vollaufschluss der Proben aus dem UTL Bukov.....	36
Abb. 3.16	Chondrit-normierte (nach /EVE 78/) REEY-Gehalte in Grundwasser- und Säureextraktionen sowie im Vollaufschluss der Proben aus dem UTL KURT	37
Abb. 3.17	Chondrit-normierte (nach /EVE 78/) REEY-Gehalte (links) und Krustengranit-normierte (nach /TAY 64/) Gehalte an nicht-REEY-Elementen (rechts) in der Königswasserextraktion des Granit 458m.	38
Abb. 3.18	REEY-Gehalte [mg/kg] in der Extraktion mit 0,1 M HCl der Proben Gneis S8 und Kluftmineralisation S8 aus dem UTL Bukov.....	38
Abb. 3.19	Spezifische Oberfläche [m ² /g] der Ausgangsproben und der bei 10°C und 80°C reagierten Proben als Funktion der Reaktionszeit [Tage]	39
Abb. 3.20	Spezifische Oberfläche [m ² /g] der Ausgangsproben und der für 31 Tagen bei 10°C und 80°C reagierten Proben.....	40
Abb. 3.21	Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} der REEY (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Gneis S8 bei 10 °C und 80 °C.	41
Abb. 3.22	Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} der REEY (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Kluftmineralisation S8 bei 10 °C und 80 °C	42
Abb. 3.23	Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} der REEY (Mittelwerte über alle Batches mit einer Dauer von 1 bis 31 Tagen) für Gesteinsproben aus dem UTL Bukov (oben) und UTL KURT (unten) bei 10 °C und 80 °C	44
Abb. 3.24	Normierte Desorptionsverteilungskoeffizienten K_a der REEY (Mittelwerte über alle Batches mit einer Dauer von 1 bis 31 Tagen) für Gesteinsproben aus dem UTL Bukov und UTL KURT bei 10 °C und 80 °C	46
Abb. 3.25	Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} von Cs, Ba, Sr, Th und U (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Gneis S8 bei 10 °C und 80 °C.....	47

Abb. 3.26	Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} von Cs, Ba, Sr, U und I (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Kluftmineralisation S8 bei 10 °C und 80 °C.....	48
Abb. 3.27	Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} von Cs, Ba, Sr, U, Ni und I (Mittelwerte über alle Batches mit einer Dauer von 1 bis 31 Tagen) für Proben aus dem UTL Bukov (oben) und UTL KURT (unten) bei 10 °C und 80 °C.....	50
Abb. 3.28	Normierte Desorptionsverteilungskoeffizienten K_a von Cs, Ba, Sr, U, Ni und I (Mittelwerte über alle Batches mit einer Dauer von 1 bis 31 Tagen) für Proben aus dem UTL Bukov und UTL KURT bei 10 °C und 80 °C	51
Abb. 3.29	Gasdruckentwicklung in Versuchen mit Gesteinsproben P9-6 bis P9-10 vom Standort Yeniseysky und Bentonit 10X sowie in Blindwertversuchen mit dem SGW Yeniseysky ohne oder mit Zugabe von Kalzit (YeS bzw. YeS+cc) bei 120°C. Die Erweiterung „_m“ und „_cc“ wird für Gesteinsproben ohne bzw. mit einer kalzitischen Kluftmineralisation verwendet, während die Erweiterung „+10X“ die Zugabe von Bentonit 10X kennzeichnet.....	52
Abb. 3.30	Freisetzung von CO ₂ und H ₂ in Versuchen mit Gesteinsproben P9-6 bis P9-10 vom Standort Yeniseysky bei 120°C. Die Erweiterung „_m“ und „_cc“ wird für Gesteinsproben ohne bzw. mit einer kalzitischen Kluftmineralisation verwendet, während die Erweiterung „+10X“ die Zugabe von Bentonit 10X kennzeichnet.....	53
Abb. 3.31	Versuchskonzept zur Quelldruckmessung für kompaktierte Bentonite bei erhöhten Umgebungsdrücken und -temperaturen	54
Abb. 3.32	Ein Prototyp des Druckreaktors (links, die Farbgebung des mittleren Rohrstücks kommt durch die allseitig angewendete Antikorrosionsbeschichtung); Korrosionsspuren an der Kantenfläche des mittleren Rohrstücks des Druckreaktors nach einer Woche Kontakt mit einer Salzlösung (150 g/l) bei 120°C (mittig); ein Teststück mit MagnaCoat®-Beschichtung (rechts)	55
Abb. 3.33	Entwurf der Quelldruck- und Permeabilitätsmesszelle	55
Abb. 3.34	Angepasstes Versuchskonzept zur Quelldruckmessung für kompaktierte Bentonite bei erhöhten Umgebungsdrücken und -temperaturen	56

Abb. 3.35	Gasdruckentwicklung in Versuchen mit Bentonit 10X und in Blindwertversuchen mit dem SGW Yeniseysky ohne oder mit Zugabe von Kalzit (YeS bzw. YeS+cc) bei 120°C. Die Erweiterung „1“bis „3“ kennzeichnet den dreifachen Versuch mit dem unbehandelten Bentonit 10X. Die Erweiterung „wcc“, „wo“ und „wfe“ wird für Bentonit nach sequenzieller Entfernung von jeweils Karbonat-, Organik- sowie Eisenphasen verwendet.....	57
Abb. 3.36	Freisetzung von CO ₂ in den Versuchen mit Bentoniten und in Blindwertversuchen mit dem SGW Yeniseysky ohne oder mit Zugabe von Kalzit (YeS bzw. YeS+cc) bei 120 °C.....	58
Abb. 3.37	Freisetzung von H ₂ in den Versuchen mit Bentoniten und in Blindwertversuchen mit dem SGW Yeniseysky ohne oder mit Zugabe von Kalzit (YeS bzw. YeS+cc) bei 120 °C.....	59
Abb. 3.38	Gasdruckentwicklung in Versuchen mit Bentonit DS und in Blindwertversuchen mit dem SGW Yeniseysky ohne oder mit Zugabe von Kalzit (YeS bzw. YeS+cc) bei 120°C. Die Erweiterung „wcc“, „wo“ und „wfe“ wird für Bentonit nach sequenzieller Entfernung von jeweils Karbonat-, Organik- sowie Eisenphasen verwendet.	60
Abb. 3.39	Gasdruckentwicklung in Versuchen mit Bentonit T und in Blindwertversuchen mit dem SGW Yeniseysky ohne oder mit Zugabe von Kalzit (YeS bzw. YeS+cc) bei 120°C. Die Erweiterung „wcc“, „wo“ und „wfe“ wird für Bentonit nach sequenzieller Entfernung von jeweils Karbonat-, Organik- sowie Eisenphasen verwendet.	60
Abb. 3.40	Gasdruckentwicklung in Versuchen mit Bentonit Z und in Blindwertversuchen mit dem SGW Yeniseysky ohne oder mit Zugabe von Kalzit (YeS bzw. YeS+cc) bei 120°C. Die Erweiterung „wcc“, „wo“ und „wfe“ wird für Bentonit nach sequenzieller Entfernung von jeweils Karbonat-, Organik- sowie Eisenphasen verwendet.	61
Abb. 3.41	Gasdruckentwicklung in Versuchen mit Bentoniten 10X, DS, T und Z und in Blindwertversuchen mit dem SGW Yeniseysky (YeS) mit Zugabe von jeweils drei Coupons aus dem Gusseisen GGG-40 bei 120°C	63
Abb. 3.42	Gasdruckentwicklung in Versuchen mit Bentoniten 10X, DS, T und Z und in Blindwertversuchen mit dem SGW Yeniseysky (YeS) mit Zugabe von jeweils drei Coupons aus dem Stahl St- 37 bei 120°C.....	63
Abb. A.1	Desorptionsverteilungskoeffizienten K _{ds} der REEY (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Granit 458m bei 10 °C und 80 °C	69

Abb. A.2	Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} von Cs, Ba, Sr, U, Ni und I (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Granit 458m-b bei 10 °C und 80 °C	70
Abb. A.3	Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} der REEY (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Dyke 639m-a bei 10 °C und 80 °C	71
Abb. A.4	Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} der REEY (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Dyke 639m-b bei 10 °C und 80 °C	72
Abb. A.5	Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} von Cs, Ba, Sr, U, Ni und I (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Dyke 639m-a bei 10 °C und 80 °C	73
Abb. A.6	Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} von Cs, Ba, Sr, U, Ni und I (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Dyke 639m-b bei 10 °C und 80 °C	74
Abb. A.7	Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} der REEY (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Granit 914m bei 10 °C und 80 °C	75
Abb. A.8	Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} von Cs, Ba, Sr, Th, U, Ni und I (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Granit 914m-b bei 10 °C und 80 °C	76
Abb. A.9	Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} der REEY (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Granit 954m bei 10 °C und 80 °C	77

Abb. A.10	Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} von Cs, Ba, Sr, Th, U, Ni und I (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Granit 954m-b bei 10 °C und 80 °C	78
Abb. A.11	Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} der REEY (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Brekzie BZXII-J bei 10 °C und 80 °C	79
Abb. A.12	Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} von Cs, Ba, Sr, U, Ni und I (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Brekzie BZXII-J bei 10 °C und 80 °C	80
Abb. A.13	Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} der REEY (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Kluftmineralisation ZK2a bei 10 °C und 80 °C.....	81
Abb. A.14	Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} der REEY (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Kluftmineralisation ZK2b bei 10 °C und 80 °C.....	82
Abb. A.15	Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} von Cs, Ba, Sr, U und I (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Kluftmineralisation ZK2a bei 10 °C und 80 °C.....	83
Abb. A.16	Desorptionsverteilungskoeffizienten K_{ds} von Cs, Ba, Sr, U und Ni (Mittelwerte der dreifachen Bestimmungen in Batches mit einer Dauer von 1, 4, 10, 17, 24 und 31 Tagen) als Hyperbel-Funktionen (gestrichelte Linien) ihrer ausgelaugten Konzentration für Kluftmineralisation ZK2b bei 10 °C und 80 °C.....	84

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1	Mineralogische Zusammensetzung [Massen%] der untersuchten Bentonite	8
Tab. 2.2	Zusammensetzung der verwendeten synthetischen Grundwässer SGW KURT (UTL KURT), SGW2 (UTL Bukov) und SGW Yeniseysky [mg/l].....	10
Tab. 3.1	Verhältnis der Ausbeuten von Cs, Ba, Sr, Th, U, Ni und I mit Grundwasser und 0,1 M HCl bei 10 °C und 80 °C für die Proben aus dem UTL Bukov	33
Tab. 3.2	Verhältnis der Ausbeuten von Cs, Ba, Sr, Th, U, Ni und I mit Grundwasser und 0,1 M HCl bei 10 °C und 80 °C für die Proben aus dem UTL KURT	34
Tab. 3.3	Durchschnittliche Änderung der maximalen Konzentration und des maximalen Desorptionsverteilungskoeffizienten [%] der REEY bei Temperaturerhöhung von 10 °C auf 80 °C.....	43
Tab. 3.4	pH-Werte der Überstandlösungen in Versuchen mit unbehandelten sowie Karbonat-, Organik- und Eisenphasen-bereinigten Bentoniten.....	62
Tab. A.1	Mittlere Desorptionsverteilungskoeffizienten* [ml/g] der REEY bei 10 °C für die Proben aus dem UTL Bukov	85
Tab. A.2	Mittlere Desorptionsverteilungskoeffizienten* [ml/g] der REEY bei 80 °C für die Proben aus dem UTL Bukov	86
Tab. A.3	Mittlere Desorptionsverteilungskoeffizienten* [ml/g] der REEY bei 10 °C für die Proben aus dem UTL KURT	86
Tab. A.4	Mittlere Desorptionsverteilungskoeffizienten* [ml/g] der REEY bei 80 °C für die Proben aus dem UTL KURT	87
Tab. A.5	Mittlere Desorptionsverteilungskoeffizienten* [ml/g] der Cs, Ba, Sr, Th, U, Ni und I bei 10 °C für die Proben aus dem UTL Bukov	88
Tab. A.6	Mittlere Desorptionsverteilungskoeffizienten* [ml/g] der Cs, Ba, Sr, Th, U, Ni und I bei 80 °C für die Proben aus dem UTL Bukov	88
Tab. A.7	Mittlere Desorptionsverteilungskoeffizienten* [ml/g] der Cs, Ba, Sr, Th, U, Ni und I bei 10 °C für die Proben aus dem UTL KURT	89
Tab. A.8	Mittlere Desorptionsverteilungskoeffizienten* [ml/g] der Cs, Ba, Sr, Th, U, Ni und I bei 80 °C für die Proben aus dem UTL KURT	89

Abkürzungsverzeichnis

ICP-MS/MS	Tandem Inductively C oupled P lasma - M ass S pectrometry
KAERI	K orea A tomic E nergy R esearch I nstitute
KURT	K AERI U nderground R esearch T unnel
REEY	R are E arth E lements and Y ttrium
SGW	S ynthetisches G rund w asser
UTL	U ntertagelabor

Literatur

- /BAU 91/ Bau, M. (1991). Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology* 93(3-4), 219-230.
- /BER 19/ Beranoaguirre, A., Pin, C., Sanchez-Lorda, M. E., de Madinabeitia, S. G., & Ibarguchi, J. I. G. (2019). An evaluation of Rb-Sr isotope dilution analyses with a ⁸⁶Sr-enriched tracer and Multiple Collection-ICP-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 435, 234-240.
- /BUK 18/ Bukovská, Z., Verner, K. (2018): Comprehensive geological characterization of URF Bukov. Final Report. Prague, Czech Republic (TZ 247/2018).
- /BYC 20/ Bychkov, A. Y., Bénézeth, P., Pokrovsky, O. S., Shvarov, Y. V., Castillo, A., & Schott, J. (2020). Experimental determination of calcite solubility and the stability of aqueous Ca–and Na–carbonate and–bicarbonate complexes at 100–160° C and 1–50 bar pCO₂ using in situ pH measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 290, 352-365.
- /CHE 19/ Chen, W., Fan, X. W., Guo, C. N., Song, X. D., Liu, Y. Q., & Xu, N. (2019). Determination of iron content in high purity rare earth by inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* 47(3). 403-409.
- /CRA 06/ Crawford, J., Neretnieks, I., & Malmström, M. (2006). Data and uncertainty assessment for radionuclide K_d partitioning coefficients in granitic rock for use in SR-Can calculations (SKB Rapport R-06-75). Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm, Sweden.
- /EVE 78/ Evensen, N. M., Hamilton, P. J., and O'Nions, R. K. (1978). Rare-earth abundances in chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42. 1199-1212.

- /FLE 20/ Fletcher, N. D., Manard, B. T., Metzger, S. C., Ticknor, B. W., Bostick, D. A., & Hexel, C. R. (2020). Determining P, S, Br, and I content in uranium by triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 324, 395-402.
- /GOV 84/ Govindaraju, K. (1984). Report (1973–1984) on two ANRT geochemical reference samples: Granite GS-N and Potash Feldspar FK-N. *Geostandards Newsletter* 8(2), 173-206.
- /GOV 87/ Govindaraju, K. (1987). 1987 compilation report on Ailsa Craig granite AC-E with the participation of 128 GIT-IWG laboratories. *Geostandards Newsletter* 11(2), 203-240.
- /GOV 89/ Govindaraju, K. & Roelandts, I. (1989). 1988 compilation report on trace elements in six ANRT rock reference samples: diorite DR-N, serpentine UB-N, bauxite BX-N, disthene DT-N, granite GS-N and potash feldspar FK-N. *Geostandards Newsletter* 13(1), 5-67.
- /GÖB 13/ Göb, S., Loges, A., Nolde, N., Bau, M., Jacob, D. E., & Markl, G. (2013). Major and trace element compositions (including REE) of mineral, thermal, mine and surface waters in SW Germany and implications for water–rock interaction. *Applied Geochemistry*, 33, 127-152.
- /GRA 15/ Grangeon, S., Vinsot, A., Tournassat, C., Lerouge, C., Giffaut, E., Heck, S., Groschopf, N., Denecke, M., Wechner, S. & Schäfer, T. (2015). The influence of natural trace element distribution on the mobility of radionuclides. The example of nickel in a clay-rock. *Applied Geochemistry* 52, 155-173.
- /IGA 98/ Igarashi, T., Mahara, Y., Ashikawa, N., & Okamura, M. (1998). Evaluation of radioactive strontium distribution coefficient by analyzing background stable strontium. *Journal of Nuclear Science and Technology* 35(3), 190-197.

- /JOC 05/ Jochum, K. P., Nohl, U., Herwig, K., Lammel, E., Stoll, B., & Hofmann, A. W. (2005). GeoReM: a new geochemical database for reference materials and isotopic standards. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29(3), 333-338.
- /JOH 84/ Johnston, H. M., & Gillham, R. W. (1984). Natural Sr concentrations and Kd determinations. *Journal of Geotechnical Engineering* 110(10), 1459-1472.
- /KAP 00/ Kaplan, D. I. & Serkiz, S.M. (2000). In-situ Kd values and geochemical behavior for inorganic and organic constituents of concern at the TNX Outfall Delta (No. WSRC-TR-99-00488). Savannah River Site, Aiken, SC (US).
- /KLO 94/ Klosa, D. (1994). Eine rechnergestützte Methode zur Bestimmung des Gesamtkarbonatgehaltes in Sedimenten und Böden. *Z. Angew. Geol.* 40. 18-21.
- /LI 21/ Li, T. P., & Li, A. Y. (2021). Determination of Trace Elements in Attapulgitic Clay by Inductively Coupled Plasma-Tandem Mass Spectrometry. *Rock and Mineral Analysis* 40(2), 196-205.
- /LIU 20/ Liu, X., Dong, S., Yue, Y., Guan, Q., Sun, Y., Chen, S., & Yang, Y. (2020). ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotope ratios in rocks determined using inductively coupled plasma tandem mass spectrometry in O₂ mode without prior Sr purification. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 34(8), e8690.
- /MAN 20/ Manard, B. T., Metzger, S. C., Rogers, K. T., Ticknor, B. W., Bostick, D. A., Zirakparvar, N. A., & Hexel, C. R. (2020). Exploration of ICP platforms for measuring elemental impurities in uranium ore concentrates. *International Journal of Mass Spectrometry* 455, 116378.
- /MCC 20/ McCurdy, E. (2020). Avoidance of Spectral Overlaps on Reaction Product Ions with O₂ Cell Gas: Comparison of Quadrupole ICP-MS and ICP-QQQ. *Agil. Handbook of ICP-QQQ Applications using the Agilent 8800 and 8900*, 5991-2802EN, 229-231.

- /MÖL 00/ Moeller, P. (2000). Rare earth elements and yttrium as geochemical indicators of the source of mineral and thermal waters. In *Hydrogeology of crystalline rocks* (pp. 227-246). Springer, Dordrecht.
- /MÜL 71/ Müller, G. & Gastner, M. (1971). The 'Karbonat-Bombe', a simple device for the determination of carbonate content in sediment, soils, and other materials. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte* 10. 466-469.
- /NAK 18/ Nakano, K. (2018). Ultra-low-level determination of phosphorus, sulphur, silicon and chlorine using the Agilent 8900 ICP-QQQ. *Agil. Technol. Appl. Note*. 5991-6852EN, 1-6.
- /NGU 23/ Nguyen-Thanh, L., Ferreiro Mählmann, R., Scheuven, D., Kasbohm, J., Uteau, D., Van den Kerckhof, A. (2023). Mineral transformation and sorption at elevated temperatures in fractured crystalline rocks and barrier materials (MUSE). Summary Report on Mineralogy of crystalline rocks. Institute for Applied Geosciences, Technical University of Darmstadt.
- /ROZ 18/ Rozov, K. B., Rumynin, V. G., Nikulenkov, A. M., & Leskova, P. G. (2018). Sorption of ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, Se, ⁹⁹Tc, ¹⁵² (154) Eu, ²³⁹ (240) Pu on fractured rocks of the Yeniseysky site (Nizhne-Kansky massif, Krasnoyarsk region, Russia). *Journal of Environmental Radioactivity*, 192, 513-523.
- /SUG 14/ Sugiyama, N., & Nakano, K. (2014). Reaction data for 70 elements using O₂, NH₃ and H₂ gases with the Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS. *Agil. Technol. Appl. Note*. 5991-4585EN., 1-14.
- /SUK 02/ Suksi, J., Rasilainen, K., Le Guern, C., & Ruskeeniemi, T. (2001). Do We See In Situ Sorption? Can Useful Information Be Derived for Migration Modelling? OECD/NEA Report Nr. 3061 "Radionuclide Retention in Geologic Media", 129-136.
- /TAG 05/ Tagami, K., & Uchida, S. (2005). Sample Storage Conditions and Holding Times for the Determination of Total Iodine in Natural Water Samples. *Atomic Spectroscopy* 26(6), 209-214.

- /TAY 64/ Taylor, S. R. (1964). Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 28(8), 1273–1285.
- /TRI 91/ Tributh, H. (1991). Notwendigkeit und Vorteile der Aufbereitung von Boden- und Lagerstättentonen. In: Tributh, H., Lagaly, G. Eds., Identifizierung und Charakterisierung von Tonmineralen.- Berichte der Deutschen Ton und Tonmineralogruppe, Giessen und Schloss Rauschholzhausen, 10–12 Mai 1989, 29–33.
- /TRI 86/ Tributh, H., Lagaly, G. (1986). Aufbereitung und Identifizierung von Boden und Lagerstättentonen: I. Aufbereitung der Proben im Labor. *GIT Fachz. Lab.* 30, 524–529.
- /WAN 21/ Wang, Y., Yuan, X., Liu, L., Ma, J., Fan, S., Zhang, Y., & Li, Q. (2021). Multielement principal component analysis and origin traceability of rice based on ICP-ms/MS. *Journal of Food Quality* 2021, 1–12.
- /WHI 05/ White, A. F., Schulz, M. S., Lowenstern, J. B., Vivit, D. V., & Bullen, T. D. (2005). The ubiquitous nature of accessory calcite in granitoid rocks: implications for weathering, solute evolution, and petrogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 1455–1471.
- /XU 12/ Xu, G., Hannah, J. L., Bingen, B., Georgiev, S., & Stein, H. J. (2012). Digestion methods for trace element measurements in shales: Paleoredox proxies examined. *Chemical Geology*, 324, 132–147.
- /ZHU 21/ Zhu, Y., Nakano, K., Shikamori, Y., & Itoh, A. (2021). Direct determination of rare earth elements in natural water samples by inductively coupled plasma tandem quadrupole mass spectrometry with oxygen as the reaction gas for separating spectral interferences. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 179, 106100.
- /ZIM 20/ Zimmermann, T., von der Au, M., Reese, A., Klein, O., Hildebrandt, L., & Pröfrock, D. (2020). Substituting HF by HBF₄ – an optimized digestion method for multi-elemental sediment analysis via ICP-MS/MS. *Analytical Methods* 12(30), 3778–3787.

**Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) gGmbH**

Schwertnergasse 1
50667 Köln

Telefon +49 221 2068-0
Telefax +49 221 2068-888

Boltzmannstraße 14
85748 Garching b. München

Telefon +49 89 32004-0
Telefax +49 89 32004-300

Kurfürstendamm 200
10719 Berlin

Telefon +49 30 88589-0
Telefax +49 30 88589-111

Theodor-Heuss-Straße 4
38122 Braunschweig

Telefon +49 531 8012-0
Telefax +49 531 8012-200

www.grs.de