

Vorläufiger Quellterm Glas

*Beschreibung der kinetischen Barrierenwirkung von
HAW-Glas im integrierten Nahfeldmodell*

Bestandteil des Auftrages PSP Element: 213 532 100:

***“Erstellung eines integrierten Nahfeldmodells von Gebinden
hochradioaktiver Abfälle im Salzstock Gorleben: Geochemisch Fundierter
Quellterm für HAW-Glas, abgebrannte Brennelemente und Zement”***

Auftragnehmer:

**Forschungszentrum Karlsruhe - Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe**

Verfasser:

@ine.fzk.de



Karlsruhe den 11.November 1997

Die Studie wurde im Auftrag des Bundesamtes für Strahlenschutz erstellt. Das BfS behält sich alle Rechte vor. Insbesondere darf die Studie nur mit Zustimmung des BfS zitiert, ganz oder teilweise vervielfältigt bzw. Dritten zugänglich gemacht werden.

Sie gibt die Meinung und Auffassung des Auftragnehmers wieder und muß nicht in jedem Falle mit der Meinung des BfS übereinstimmen.

INHALT

INHALT	2
ZUSAMMENFASSUNG	3
EINFÜHRUNG	4
MECHANISTISCHE BASIS FÜR DIE QUELLTERMENTWICKLUNG	5
REPRÄSENTATION MECHANISTISCHER VORSTELLUNGEN IM QUELLTERM	9
PARAMETRISIERUNG DES QUELLTERMS	11
<i>Phasenausscheidungen im Glas</i>	12
<i>Beitrag der anfänglichen Wasserdiffusion/Ionenaustausch</i>	12
<i>Quantifizierung der Korrosion der Glasmatrix</i>	13
<i>Vorwärtsrate k_+</i>	14
Temperaturabhängigkeit.....	14
pH-Abhängigkeit und Effekt der Laugenzusammensetzung	15
<i>Langzeitrate r_∞</i>	16
Temperaturabhängigkeit.....	17
<i>Rate der Auflösung der Oberflächenschicht</i>	18
<i>Si-Sättigungskonzentration und Faktor f_{prec} der Rückhaltung von Si bis zum Erreichen der Si-Sättigung</i>	18
Einfluß des pH auf die Si-Sättigungskonzentration	20
Effekt von Temperatur und Laugenzusammensetzung auf Si-Sättigung und f_{prec}	21
<i>Löslichkeit der Oberflächenschicht</i>	26
<i>Diffusionskoeffizienten</i>	27
Diffusionskoeffizienten gelöster Kieselsäure im laugengefüllten Porenraum des Versatzes	27
Die Oberflächenschicht als Transportbarriere für gelöste Kieselsäure, D_0	29
Diffusionskoeffizienten für Wasser im Glas D_{G1}	30
<i>Effekt der Glaszusammensetzung</i>	32
<i>Effektive Oberflächen</i>	34
<i>Vorgegebene Parameter zur Beschreibung des Quellterms</i>	36
GLEICHUNGSSYSTEM.....	38
ANWENDUNGSBEISPIELE.....	46
SCHLUßFOLGERUNGEN	53
ANHANG.....	54
<i>Diskussion des Modells PREDIVER der CEA</i>	54
Si-Transport durch wachsende Oberflächenschicht als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Glasauflösung.	54
Sättigungseffekte in einer konservativen Beschreibung der Glaskorrosion.....	56
BIBLIOGRAPHIE.....	58

Zusammenfassung

Der vorliegende Quellterm ist ausgelegt zur Beschreibung der kinetischen Barrierenwirkung von HAW-Glas im Salzstock Gorleben. Radionuklidrückhaltung in Phasenumwandlungsprodukten wird nicht betrachtet. Der Quellterm ist parametrisiert für WAK-Glas und für COGEMA-Glas in der von der COGEMA garantierten Variationsbreite der Glaszusammensetzung, und ist, wegen der Ähnlichkeit der Glaszusammensetzung, auch für abschätzende Rechnungen für das BNFL-Glas geeignet.

Das Netzwerk der verschiedenen Mechanismen der Glaskorrosion wird im mathematischen Zusammenhang dargestellt, wobei dem Grad der Validation von Einzelprozessen Rechnung getragen wird. Die Konsequenzen der verschiedenen Mechanismen auf die Massenhalfwertzeit eines Glasblocks werden mit analytischen Gleichungen berechnet. Die größte Unsicherheit resultiert aus dem bis jetzt unklaren Mechanismus der Langzeitkorrosion unter Si-gesättigten Bedingungen. Angesichts der verbleibenden Unsicherheiten können beobachtete Trends zur zeitlichen Abnahme der Korrosionsraten nicht auf kleinere Langzeitraten extrapoliert werden, als experimentell gemessen. Es zeigen sich deutliche Abhängigkeiten der Glaskorrosion von Wasserzutritts- und -abflußszenarien und von der Laugenart. Höchste Resistenz gegen den Angriff von Salzlauge wird bei langsam fließenden oder stagnierenden Laugen erwartet. Für langsam fließenden Laugen wurde eine Obergrenze für den Grad der Glasalteration pro Zeiteinheit bestimmt (Langzeitrate), die nur von Temperatur und Glasoberfläche (einschl. Bruchflächen), nicht aber von Laugenflußrate, Diffusion, Konvektion etc..abhängig ist. Bei allen betrachteten Szenarien ergaben sich höhere hydrolytische Glasstabilitäten als aufgrund des bisher in deutschen Sicherheitsanalysen unterstellten Quellterms zu erwarten gewesen wäre.

Einführung

Eine hochradioaktive Abfallform wie HAW-Glas kann im Multibarrierensystem eines Endlagers für drei verschiedene Aufgaben vorgesehen sein: (1) es könnte sich um die einzige effektive Barriere handeln, (2) es könnte sich um eine effektive aber nicht notwendigerweise um die wichtigste Barriere handeln oder (3) es könnte sich um eine gänzlich ineffektive Barriere handeln, die lediglich der sicheren Handhabung während der Einlagerungsphase dient [1]. Mit dem bisher bei deutschen Sicherheitsanalysen verwendeten Quellterm kommt dem Glas schon alleine deshalb nur eine untergeordnete Bedeutung zu, weil überkonservative Modelle verwendet werden, bei denen sich eine 412 kg schwere Glaskokille in wenig über 70 Jahren auflösen würde. Andererseits gibt es neuere Modelle, nach denen sich das Glas selbst bei Millionen von Jahren Kontakt mit Wasser nur zu kleinen Bruchteilen auflösen sollte. Sollten diese Modelle validierbar sein, ergäbe sich hier eine wichtige Barrierenfunktion. Darüber hinaus verdecken in einer deterministisch ausgelegten, Redundanzen ignorierenden Sicherheitsanalyse andere (vielleicht effektivere) Barrieren die Bedeutung des Glases als redundante Barriere. Wichtig ist hier insbesondere die Konvergenz des Salzgebirges am Einlagerungsort, die einen Wasserzutritt zu den Abfällen wahrscheinlich frühzeitig verhindern wird. Da jedoch nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden kann, daß Wasser über längere Zeiten an die Abfälle gelangt, und auch spätere Zutrittszeitpunkte vielleicht nicht gänzlich ausgeschlossen sind, muß das Langzeitverhalten des Glasproduktes für eine Abschätzung von Konsequenzen prognostizierbar sein. Der im folgenden beschriebene vorläufige Quellterm entspricht zum einen dem aktuellen Stand von Wissenschaft und Technik und baut oben genannte Überkonservativitäten ab, andererseits ist er auch auf die Verwendung für lange Reaktionszeiten zwischen Glas und Laugen von 1 bis zu 1 Mio. Jahre und beliebige Laugenvolumina und -fließraten ausgelegt. Die Vorläufigkeit des Quellterms bezieht sich auf zwei Punkte: (1) wird nur die Kinetik der Glaskorrosion betrachtet, Rückhalteprozesse für Radionuklide in Sekundärphasen oder Obergrenzen für ihre Lösungskonzentrationen werden nicht beschreiben und (2) der mögliche Effekt der Gegenwart von Behälterwerkstoffen auf die Kinetik der Glaskorrosion wird nur abschätzend quantifiziert. Bei Abschluß des Projektes wird ein verbesserter Quellterm geliefert, der die fehlenden Punkte im Rahmen eines integralen geochemischen Modells mit berücksichtigt.

MECHANISTISCHE BASIS FÜR DIE QUELLTERMENTWICKLUNG

Die Glasmatrix ist relativ homogen und enthält nur wenige Phasenausscheidungen. Dazu gehören einige Edelmetalle wie z.B. Pd107, die nicht in die Glasmatrix eingebunden werden können, sondern in kleinen <1µm großen Ausscheidungen im Matrixgefüge verbleiben. Fast alle anderen Radionuklide sind in der Glasmatrix eingebunden, so daß ihre Freisetzung die vorangehende Auflösung der Glasmatrix voraussetzt.

In der Sprache der chemischen Reaktionskinetik tritt eine Korrosion der Glasmatrix dann ein, wenn die Affinität positiv ist ($A = \sum \mu_i$), d.h. wenn eine hemische Triebkraft für die Reaktion existiert. Dabei ist die Affinität durch die Summe

$$A = \sum_i \left(A_i^{reaction} + A_i^{transport} + A_i^{products} \right) > 0$$

gegeben, wobei die Reaktionsaffinität, $A_i^{reaction} = -\sum \mu_i^{product} - \mu_i^{reactant}$ ist, Sättigungseffekte von Siliciumdioxid umfaßt, die Transportaffinität basierend auf chemischen Gradienten $A_i^{transport} = \sum \mu_i^{surface} - \mu_i^{near\ field}$ beschreibt die Diffusionsbarrieren "Alterationsschicht" und "Lösung im Porenraum um das Glas herum" und die durch neu gebildete Reaktionsprodukte bewirkte Affinität $A_i^{products} = \sum \mu_i^{product\ 1} - \mu_i^{product\ 2}$ bezieht sich auf sog. Pumpeffekte, wo z.B. durch die Bildung von Zeoliten, oder die Sorption auf Behälterkorrosionsprodukten Silicium des Glases permanent verbraucht wird, so daß unter geeigneten Randbedingungen bei einigen Glaszusammensetzungen Si-Sättigung in Lösung nicht mehr erreicht werden könnte.

Im folgenden werden die wesentlichen Prozesse im Mechanismus der Glaskorrosion kurz zusammengefaßt. Eine ausführliche Diskussion der entsprechenden Theorien und ihrer experimentellen Grundlagen findet sich im "Statusbericht Glas 1997" und wird hier nicht wiederholt. Der Mechanismus der Glasauflösung ist recht kompliziert und durch viele miteinander verbundene parallele und sequentielle Prozesse bestimmt, die im folgenden Diagramm schematisch als Schaltbild von Widerständen für Raten und Kapazitäten für Sättigungseffekte skizziert sind:

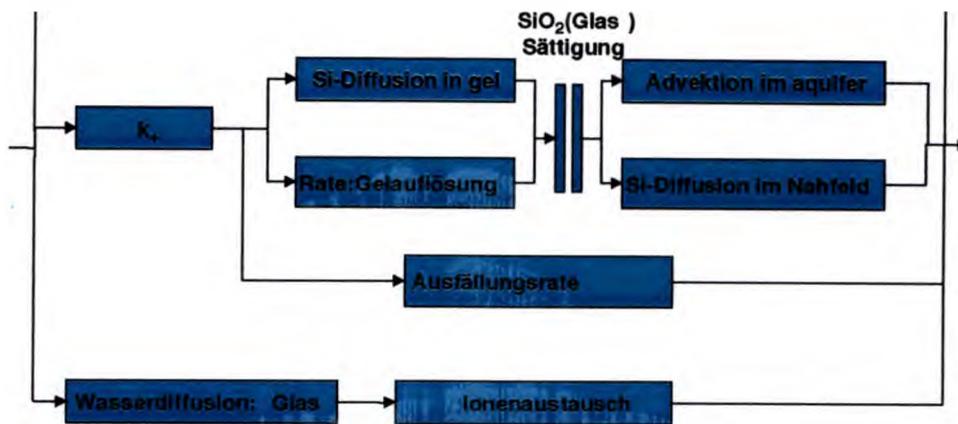


Abbildung 1 Verhältnis verschiedener Prozessschritte bei der Auflösung von HAW-Gläsern illustriert durch Widerstände für Raten und Kapazitäten für Sättigungseffekte.

Die beiden Hauptreaktionen, die miteinander in Konkurrenz stehen, sind die Parallelreaktionen "Wasserdiffusion /Hydratation der Glasmatrix/ Ionenaustausch Alkali/H⁺" und "Matrixauflösung". In Parallelreaktionen ist die schnellste geschwindigkeitsbestimmend (kleinster Widerstand) hingegen bei sequentiellen Reaktionen die langsamste Reaktion (größter Widerstand). Bei radioaktiven Abfallgläsern wird ein stationärer Zustand zwischen Wasserdiffusion ins Glasnetzwerk und der Auflösung des (jetzt hydratisierten) Glasnetzwerkes im Zeitraum weniger Stunden bis Tage erreicht. Es bildet sich dabei eine stationäre Oberflächenschicht aus, die aus hydratisiertem, alkaliausgelaugtem Glas besteht, und die mit fortschreitender Auflösung des Glasnetzwerkes mit konstanter Dicke ins Glas hineinwandert.

Die Auflösung der Glasmatrix kann mit den allgemeinen Gesetzen der irreversiblen Thermodynamik und der Theorie des Übergangszustandes beschrieben werden, so wie es von Aagaard und Helgeson [2] auf die Auflösung von Mineralen angewandt wurde (Eq. 2).

$$r = \frac{d\xi}{s \cdot dt} = \bar{r} \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-A_j}{RT}\right) \right) \quad (2)$$

Hierbei ist ξ eine Variable, die den Grad des Reaktionsfortschritts angibt, (k_r in Abbildung 2) ist die Vorwärtsrate der Auflösungsreaktion, und s die effektive Oberfläche, $A_j = 2.3RT \cdot \log(K_{so}/Q)$ ist die chemische Reaktionsaffinität, K_{so} die Gleichgewichtskonstante und Q das

Aktivitätsprodukt der Ionen in der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion, R ist die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. In dieser Gleichung ist die globale Auflösungsreaktion des Glases r über den Affinitätsterm implizit auf eine Reihe sequentieller elementarer Hydrolysereaktionen des Glasnetzwerkes bezogen (parallele Elementarreaktionen verlangen eine andere mathematische Behandlung) ("contextual affinity"[3]). Bei der Glasauflösung ist die Affinität der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion vor allem durch Sättigungseffekte der Orthokieselsäure bestimmt, aber Sättigungseffekte andere Glasbestandteile (z.B. Al, Zr) können auch eine Rolle spielen. Ein einfaches Auflösungsgesetz erster Ordnung, ein Spezialfall von Gleichung 2 ist im wesentlichen ausreichend, um Sättigungseffekte bei der Glaskorrosion zu beschreiben [4]

$$r_{Si} = k_+ \cdot \left(1 - \frac{a_{H_4SiO_4}}{K_{SiO_2}^o \cdot a_{H_2O}^2} \right) \quad (3)$$

Hierbei wird die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_+ mit einem Arrheniusgesetz mit einer Aktivierungsenergie E_a beschrieben:

$$k_+ = A \cdot \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \quad (4)$$

Bevor Si-Sättigung erreicht wird (der Kondensator in Abbildung 1 ist noch nicht aufgeladen), folgt die Freisetzung von löslichen Elementen aus dem Glas wie Bor etc. dem generellen, durch dieses Gesetz beschriebenen Trend der Freisetzung von Silicium, aber die Freisetzung von Bor ist (normiert auf die Glaszusammensetzung) immer höher als die von Silicium, weil ein bedeutender Anteil des zunächst aufgelösten Si in der Oberflächenschicht in sich bildende Alterationsprodukte (z.B. Tonminerale wie Smektite) eingebaut wird und somit für Sättigungseffekte nicht mehr zur Verfügung steht Die Menge an Glas, die zusätzlich aufgelöst werden muß, bis Sättigungseffekte von Si auch für lösliche Elemente wirksam werden können wird im folgenden mit NL_{Silicat} bezeichnet.

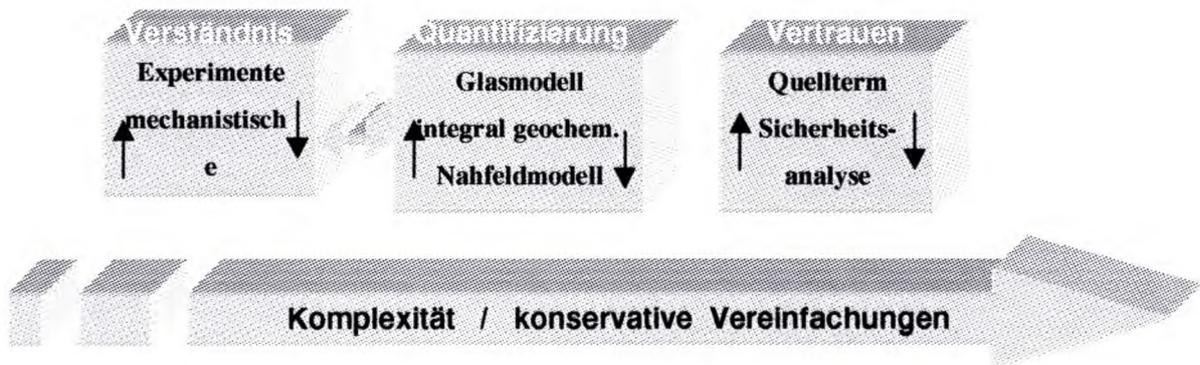
Manchmal wird das Erreichen der Si-Sättigung in Lösung durch Transportprozesse aufgelöster Orthokieselsäure in der wachsenden Oberflächenschicht begrenzt (Diffusionswiderstand größer als Korrosionswiderstand k_+ in Abbildung 1). Dieser Effekt wirkt gleichermaßen auf die löslichen Elemente wie Bor und auf Si. Dieser Effekt ist besonders bei hohen Vorwärtsraten von Bedeutung und führt vor allem bei der anfänglichen Korrosion bei höheren Temperaturen zu kleineren Raten.

Nach Erreichen der Si-Sättigung nimmt die Rate der Auflösung der löslichen Elemente aus der Glasmatrix gegenüber k_+ um mehrere Größenordnungen ab (der Kondensator in Abbildung 1 ist aufgeladen, und Strom kann nur über parallele Widerstände fließen). Der Grund für diese Abnahme der Korrosionsrate liegt natürlich nicht darin, daß die löslichen Elemente gesättigt sind, vielmehr wird die Glasmatrix, in der die löslichen Elemente eingebunden sind, durch Sättigungseffekte stabilisiert. Andererseits ist das Glas bei Erreichen der Si-Sättigung noch nicht in einem Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts, so daß die Freisetzung der löslichen Elemente sich mit, wenn auch kleinen Raten, fortsetzt. Es ist experimentell in Salzlösungen beobachtet worden, daß die Menge an aufgelösten löslichen Elementen (Bor, Li) normiert auf die Glaszusammensetzung nach Erreichen der Si-Sättigung bis zu einem Faktor 10000 größer war als die von Si [5]. In anderen Worten, mehr als 99.99% des Si-Gehaltes des aufgelösten Glases wurde in Glaskorrosionsprodukte eingebaut.

Der Mechanismus der Glasauflösung unter Bedingungen der Si-Sättigung ist noch nicht genau bekannt. Er könnte bestimmt sein durch: (a) die Löslichkeit oder die Bildungskinetik Si-reicher Sekundärphasen (Parallelreaktion in Abbildung 1), welche verhindern könnten, daß der Affinitätsterm in Gleichung 2 auf Null geht, (b) durch *“Wasserdiffusion /Hydratation des Glasnetzwerkes /Ionenaustausch”*. In der Tat wurde nach Erreichen der Si-Sättigung eine Abhängigkeit der Korrosionsrate von der Quadratwurzel der Zeit in Mg-reichen Lösungen beobachtet [6]. Der zugehörige Diffusionskoeffizient entsprach dem für Wasserdiffusion im Glasnetzwerk. (c) Die Langzeitrate kann aber unter Umständen auch durch die Begrenzung des Transportes aufgelöster Kieselsäure durch die Korrosionsschicht begrenzt werden. Obwohl es gezeigt werden konnte, daß dieser Mechanismus [7] die gemessenen Korrosionsraten ebenso gut beschreibt wie die Mechanismen a und b, ist diese Barrierenfunktion der Oberflächenschicht zeitlich begrenzt, weil die Freisetzung von Si vom äußeren Rand der Gelschicht durch Gelauflösung irgendwann schneller sein wird als der Transport von Si(aq) durch die Schicht (Paralleler Widerstand in Abbildung 1). Da dieser Mechanismus in letzter Zeit durch CEA in Frankreich favorisiert wurde, wird er im Anhang ausführlich diskutiert.

REPRÄSENTATION MECHANISTISCHER VORSTELLUNGEN IM QUELLTERM

Eine direkte Vorhersage des Langzeitverhaltens von Gläsern allein basierend auf extrapolierten Labordaten ist nicht möglich. Das Verhalten des Glases im Multibarrierensystem des Endlagers kann nur auf der Basis der Gesamtsicht der verschiedenen Prozesse abgeschätzt werden, ausgehend von der mechanistischen Interpretation experimenteller Daten, über geochemische Modellierung des Nahfeldes und konservative Vereinfachungen bis zur Quelltermformulierung:



Bezogen auf die Gültigkeit (Validität) der Modelle müssen vier Fragen beantwortet werden:

- (1) Ist das Verhältnis zwischen den experimentellen Daten und dem darauf aufbauenden Modell eindeutig, oder lassen sich die gleichen Daten mit anderen Modellen ebensogut erklären
- (2) Ist das mechanistische Verständnis für "best estimate" Extrapolation ausreichend?
- (3) Wie lassen sich Labordaten von kurzem Zeitrahmen auf die Langzeitprozesse unter natürlichen aquatischen Bedingungen anwenden?
- (4) Sind alle naturgemäß vorhandenen relevanten Unsicherheiten quantifizierbar?

Eine wichtige Frage ist, wie man die Unsicherheit im Verständnis der Langzeitrate unter Si-gesättigten Bedingungen im Quellterm berücksichtigen kann, und wie man trotz dieser Unsicherheiten zu belastbaren Aussagen über das Langzeitverhalten kommen kann. Dazu

wurde für Si-gesättigte Bedingungen eine zeitlich konstante Langzeitrates r_{∞} in die Ratengleichung 3 eingefügt.

$$r_{\text{löslich elemente}} = r_{\text{Si}} + r_{\infty} \quad (5)$$

Diese ad-hoc Hypothese ermöglicht eine konservative Vereinfachung des Langzeitkorrosionsprozesses. Es wird experimentell zwar meist beobachtet, daß die Korrosionsrate unter Bedingungen der Si-Sättigung mit der Zeit abnimmt (z.B. gemäß eines Diffusionsmodells), aber dies läßt sich nicht extrapolieren, solange es über den Langzeitkorrosionsmechanismus nur Vermutungen gibt. Experimentell belegt sind hingegen die beobachteten niedrigen Langzeitrates. Diese sind zwar nicht konstant, aber die Annahme einer Konstanz führt zur Konservativität, ohne überkonservativ zu sein. Ob nämlich die Korrosionsrates im extrapolierten Zeitbereich weiter Abnehmen wie der Trend andeutet, kann nicht mit Sicherheit belegt werden. Es könnte ja sein, daß ein anderer Parallelprozeß, der im Experiment wegen seiner kleinen Rates nicht in Erscheinung trat, bei langen Zeiten dominant wird, wenn der extrapolierte Trend zu immer kleineren Korrosionsrates führen würde. Zahlenwerte für r_{∞} können somit experimentell als Obergrenze der Freisetzung aus den kleinsten gemessenen Korrosionsrates ermittelt werden. Manchmal, insbesondere in statischen Tests bei Temperaturen $<100^{\circ}\text{C}$ bei begrenztem Lösungsvolumen scheint die Reaktion im Rahmen der Meßgenauigkeit zum Stillstand zu kommen. Die jeweils vorhandene Meßunsicherheit erlaubt jedoch niemals den positiven Beweis eines Stillstandes der Reaktion, so daß mit einer Langzeitrates gerechnet werden muß, die sich aus dem Fehler der Meßdaten ergibt.

In der folgenden Tabelle sind die wesentlichen mechanistischen Schritte zusammengefaßt, die in Quelltermen berücksichtigt werden können oder müssen. Zwei Ansätze für Quellterme können unterschieden werden: solche die auf maximaler Lösungskonzentration basieren ($A^{\text{reaction}}=0, A^{\text{transport}}>0$) und solche die auf maximal möglichen Korrosionsrates aufbauen ($A^{\text{reaction}}>0, A^{\text{transport}}=0$). In der Tabelle wird auch der Gültigkeitsbereich der jeweiligen Mechanismen genannt, ebenso wird eine Bewertung angegeben, ob der jeweilige Mechanismus durch experimentelle Daten ausreichend belegt ist und ob die Annahme des jeweiligen Schritts im Mechanismus zu konservativen Abschätzungen führt.

Tabelle 1: Mechanistische Ansätze, die für die Entwicklung von Quelltermen bedeutsam sein können. Abkürzungen: RN= Radionuklid, Q=RN Freisetzung, Q_{RP_Si} = Menge an Si, das in Sekundärphasen eingebaut werden kann; SA=Oberfläche (tot= einschließlich Bruchflächen, geom=nur äußere SA); I = Radionuklidinventar; r_+ = Auflösungsrate, r_- = Ausfällrate, $r_{Si-diff}$ = Diffusionsrate von Si durch Korrosionsschicht, r_∞ = Langzeirate, RP_Si =Si-enhaltenes sekundäres Reaktionsprodukt; L= Löslichkeit×(Lösungsvolumen oder Grundwasserflußrate); d_{corr} = Dicke der Korrosionsschicht, d_{indiff} = Dicke der unter der Korrosionsschicht liegenden Interdiffusionsschicht, d_{part} = Durchmesser von Ausscheidungen im Glas; D_{Si} = Diffusionskoeffizient für gelöstes Si in Korrosionsschicht, D_{H_2O} = Diffusionskoeffizient für Wasser im Glas; T = Temperatur, Ch= Lösungsschemie, (A, f)= Faktoren; t_{stet} = Zeit zum Erreichen eines stationären Zustandes: Interdiffusion/Korrosion, t_{Si-sat} = Zeit zum Erreichen der Si-Sättigung in Lösung, Experimentelle Belegbarkeit der Wirksamkeit des Mechanismus: E=Eindeutig, W= wahrscheinlich, aber nicht eindeutig, ?=unbekannt, U= unwahrscheinlich.

RN-Quelle	Freisetzung kontrollierender Mechanismus		Bedingung	Exp. Basis	Konservativ
	Schritt 1	Schritt 2			
Inter-diffusion	$Q \sim SA_{tot} D_{indiff}(T) \sqrt{t}$	-	$t < t_{stet}$	E	Ja
	$Q \sim d_{indiff}(T) \cdot SA_{tot}$	$d_{indiff} \ll d_{corr}$	$t > t_{stet}$	E	Ja
Ausscheidungen	$Q \sim SA_{tot} \cdot d_{part}$	-	$d_{part} \leq d_{corr}$	E	Ja
Matrix	$Q \sim SA_{geom} r_+(T, Ch)$	$r_+ = const$	$t < t_{Si.sat}$ $r_+ < L_{SiO_2} \times D_{Si} / d_{corr}$	W	Ja
	$Q \sim SA_{geom} r_{Si-diff}(T)$	$r_{Si-diff} \sim D_{Si} / d_{corr}$	$t < t_{Si.sat}$ $r_+ > L_{SiO_2} \times D_{Si} / d_{corr}$	W	Nein
	$Q \sim (L_{SiO_2}(T, Ch))$	-	$t \approx t_{Si.sat}$	U	Nein
	$Q \sim (L_{SiO_2}(T, Ch) + Q_{RP_Si}(T, Ch, t))$	-	$t \approx t_{Si.sat}$	W	Ja
	$Q \sim (L_{Gel} + Q_{RP_Si})$	-	$t \approx t_{Gel.sat}$	W	Nein
	$Q \sim SA_{tot} \times r_\infty(T, Ch)$	$r_\infty \sim r_{-, RP_Si}$	$t > t_{Si.sat}$	W	Ja
	$Q \sim SA_{tot} \times r_\infty(T, Ch)$	$r_\infty = const$	$t > t_{Si.sat}$	U	Ja

Parametrisierung des Quellterms

Zur Quantifizierung des Quellterms müssen sowohl selektive Freisetzungsprozesse aus Phasenausscheidungen oder aus der Ionenaustauschschicht im Glas betrachtet werden, als auch vor allem das Auflösungsverhalten der Glasmatrix selbst.

Phasenausscheidungen im Glas

Radionuklidhaltige Phasenausscheidungen im Glas sind im wesentlichen Edelmetallausscheidungen. Diese Edelmetallausscheidungen enthalten auch Te, so daß vielleicht auch das chemisch ähnliche Radionuklid Se-79 hier erwartet werden kann. Wird das Glas unter reduzierenden Bedingungen aufgeschmolzen, so könnte (wie bei abgebranntem Kernbrennstoff) auch Tc in solchen Phasenausscheidungen angereichert sein. Die Rate der Auflösung dieser gleichmäßig verteilten Ausscheidungen wird durch die Rate der Auflösung der Glasmatrix kontrolliert, sofern die Dicke der Alterationsfront der Glasmatrix die Durchmesser der Ausscheidungen (z.B. 1 μm) übersteigt. Da die Kinetik der Auflösungsreaktion der Ausscheidungen unbekannt ist, kann man für einen anfänglichen möglicherweise schnelleren Auslaugprozeß eine instantane Auslaugung des Inventars des Glases an Edelmetallen innerhalb einer Schichtdicke von 1 μm von der Glasoberfläche unterstellen. Hierbei müssen innere Oberflächen (Bruchflächen) mit berücksichtigt werden, so daß etwa 0.01% des Tc-99, Se-79 und des Pd-107 Inventars unter ungünstigsten Bedingungen instantan bei Wasserzutritt zu den Abfallprodukten freigesetzt werden können.

Beitrag der anfänglichen Wasserdiffusion/Ionenaustausch

Die Kinetik der Ausbildung der stationären Oberflächenschicht aus hydratisiertem, alkaliausgelaugtem Glas braucht für die Formulierung des Quellterms nicht beschrieben werden. Die Dicke dieser Schicht beträgt in Laborexperimenten wenige Nanometer. Er reicht zunächst von der vollständigen Auflösung in einem instantan ablaufendem Prozeß auszugehen. Auch hier müssen innere Bruchoberflächen mit berücksichtigt werden. Daraus ergibt sich ein maximaler Beitrag des anfänglichen Wasserdiffusionsprozesses von weniger als 0.0001 % des Radionuklidinventars eines Glaskanisters.

Quantifizierung der Korrosion der Glasmatrix

Die Korrosion der Glasmatrix wird quantifiziert über die folgende Liste von kinetischen Parametern:

Tabelle II: Zusammenstellung der wichtigsten kinetischen Parameter zur Beschreibung der Korrosion der Glasmatrix im Quellterm

Name	Symbol	Einheit	Temperatur abhängigkeit	Symbol (Einheit kJ/mol)	weitere funktionale Abhängigkeit
Vorwärtsrate	k_+	$g_{\text{Glas}}/(\text{m}^2\text{d})$	Aktivierungs- energie	E_{a_k}	pH, Lauge
Langzeitrate	r_{∞}	$g_{\text{Glas}}/(\text{m}^2\text{d})$	Aktivierungs- energie	$E_{a_{r_{\infty}}}$	Lauge
Rate der Auflösung der Oberflächenschicht	r_o	$g_{\text{Glas}}/(\text{m}^2\text{d})$	Aktivierungs- energie	$E_{a_{r_o}}$	wie k_+
Löslichkeit der Oberflächenschicht	$K_{\text{O}_{\text{SiO}_2}}$	$\text{mol}_{\text{H}_4\text{SiO}_4}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$	Enthalpie	$\Delta H_{\text{O}_{\text{SiO}_2}}$	Lauge
Sättigungskonstante	K_{SiO_2}	$\text{mol}_{\text{H}_4\text{SiO}_4}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$	Enthalpie	ΔH_{SiO_2}	Lauge
Anteil Si-Rückhaltung bis Sättigung	f_{prec}	dimensionslos	keine	-	Lauge
Diffusionskoeffizient von gelöstem Si in Oberflächenschicht	D_{O}	m^2/s	Aktivierungs- energie	$E_{a_{D_{\text{O}}}}$	-
Diffusionskoeffizient von gelöstem Si in Versatz	$D_{\text{Si(aq)}}$	m^2/s	Aktivierungs- energie	$E_{a_{D_{\text{Si(aq)}}}}$	-
Diffusionskoeffizient von H_2O Molekülen in Glasnetzwerk	D_{Gl}	m^2/s	Aktivierungs- energie	$E_{a_{D_{\text{Gl}}}}$	-

Vorwärtsrate k_+

Temperaturabhängigkeit

Genaueste Werte der Vorwärtsreaktionsrate wurden von Delage [8] mit dynamischen Korrosionstests bei hohen Wasseraustauschgeschwindigkeiten und kurzen Reaktionszeiten gemessen in reinem Wasser gemessen. Darüber hinaus liegen auch Daten aus dem JSS-Projekt [9] vor. Abbildung 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit dieser Werte. Für die Arrhenius Beziehung

$$\log k_+ = \log A_k - \frac{Ea_k}{RT}$$

(6)

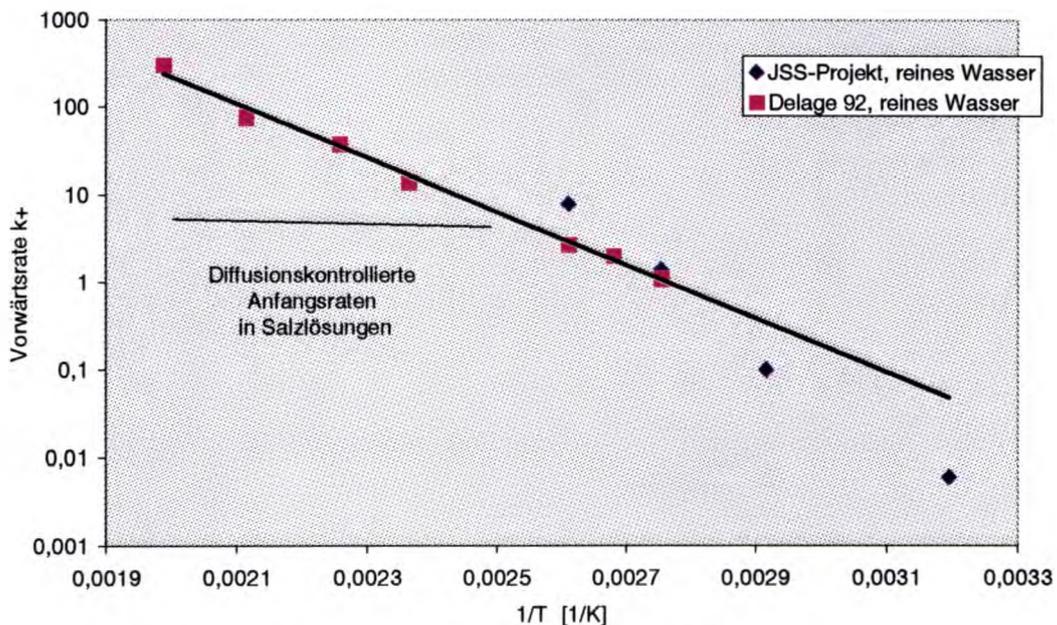


Abbildung 2 Temperaturabhängigkeit der Vorwärtsrate der Korrosion des Glases R7T7 in reinem Wasser (pH nicht fixiert)

wird mit Hilfe einer linearen Regression ein preexponentieller Faktor $\log A_k = 4.868 \text{ g/m}^2\text{d}$ und eine Aktivierungsenergie von **69,2 kJ/mol** bei einem Quadrat des Pearsonschen Korrelationskoeffizienten von 0.95 erhalten. Der Standardfehler vorhergesagter $\log k_+$ -Werte liegt bei ± 0.31 , d.h. Faktor 2 in den k_+ -Werten. Da bei dem verwendeten Fit Fehler in A_k und

E_{a_k} voneinander abhängen, wird E_{a_k} ohne Fehlerangabe verwendet, und $\log A_k$ zunächst ohne Berücksichtigung der im folgenden beschriebenen aus Unsicherheiten in pH Effekten resultierenden Fehler mit ± 0.31 angegeben. Bei dem Fit wurde den Daten von Delage mehr Gewicht gegeben, als denjenigen aus dem JSS-Projekt, weil spezielle Techniken zur Messung von k_+ verwendet wurden.

pH-Abhängigkeit und Effekt der Laugenzusammensetzung

Die pH-Abhängigkeit von k_+ kann bei 90°C in reinem Wasser mit Hilfe des Gesetzes

(7)

$$k_+ = (0.4 + 7.22 \cdot 10^{-4} \cdot a_{H^+}^{-0.39}) \cdot g / (m^2 d)$$

im pH-Bereich 4.5-10.5 beschrieben werden. Für andere Temperaturen und mehr komplex zusammengesetzte Laugen liegen keine Daten zur pH-Abhängigkeit vor. Aus zwei Gründen führt dies jedoch nur zu kleinen Prognoseunsicherheiten: (1) macht sich der Effekt auch bei 90°C im hier interessierenden pH-Bereich von 3-9 nur bei pH 8-9 nennenswert bemerkbar, dieser pH-Bereich wird jedoch in Salzlauge(n) entweder nie (Mg-reiche Lösungen) oder nur nach langer Korrosionszeit (Mg-arme Lösungen) erreicht. k_+ ist darüber hinaus nur bei Kurzzeitprozessen von Bedeutung, weil nach längerer Korrosionszeit Sättigungseffekte eintreten. In Mg-armen Lösungen bedeutet dies, daß zunächst Si-Sättigung erreicht wird, und dann erst der pH in den Bereich 8-9 wandert. (2) Bei Temperaturen oberhalb von 90°C verliert k_+ seine Bedeutung, weil k_+ so groß wird, daß Si-Diffusion durch die Gelschicht nicht mehr Schritt halten kann und somit geschwindigkeitsbestimmend wird (es handelt sich um sequentielle Prozesse, s. Abb.1). Gleiches gilt natürlich auch für eine Erhöhung von k_+ durch pH-Erhöhung. Aus dem gesagten folgt, daß die Effekte des pH und der Laugenzusammensetzung auf k_+ nicht explizit berücksichtigt werden muß. Die geringe Erhöhung von k_+ bei pH = 7 und der Einfluß der Laugenzusammensetzung kann durch einen Faktor 1.5 der Erhöhung des Fehlers in k_+ berücksichtigt werden (insgesamt also: **Fehler $\log A_k = \pm 0.5$**). Von einer expliziten Berücksichtigung des Einflusses von Laugenzusammensetzung und pH sollte insbesondere auch angesichts der Tatsache abgesehen werden, daß der pH der zutretenden Lauge nicht genau bekannt ist. Der damit einhergehende Fehler kann somit auch bei einer expliziten Formulierung nicht weiter reduziert werden.

Langzeitrate r_{∞}

Die Langzeitrate unter Si-gesättigten Bedingungen ist bis heute nur im Sinne einer Obergrenze verstehbar. Reale Daten aus statischen Korrosionstests bei hohem Verhältnis von Probenoberfläche zu Lösungsvolumen (Tests mit Glaspulvern mit geringen Laugenmengen) zeigen im allgemeinen, daß die Korrosionsrate r stetig mit der Zeit abnimmt. Es wurde eine empirische Beziehung $r=r^{\circ} \cdot t^n$ gefunden, wobei n in Mg-reichen Laugen bei -0.5 lag und in Na-reichen Laugen bei -0.75 . Dies konnte empirisch auf einen Effekt des pH zurückgeführt werden, eine Erklärung für dieses Phänomen steht noch aus. Es könnte sein, daß der kontrollierende Mechanismus die Wasserdiffusion ins Glas ist, der pH-Effekt ergäbe sich dann aus mit der Wasserdiffusion gekoppelten Ionenaustausch (Alkali/H⁺) Prozessen. Da es sich hierbei aber nur um Spekulation handelt, bleibt der zunächst rein empirische Charakter dieser Beziehung erhalten. Somit kann dieser Trend der abnehmenden Korrosionsraten nicht auf Zeiträume extrapoliert werden, die der Empirie verschlossen sind. Dies geht auch schon alleine deshalb nicht, weil Glas gegenüber kristallinen Phasen metastabil ist ($A^{\text{product}} > 0$). Mögliche Raten für Phasenumwandlungen können derzeit nur in Einzelfällen quantifiziert werden. Die experimentellen Daten geben hier eine Obergrenze für die Raten der Phasenumwandlungen. Eine auf kleinsten gemessenen Raten beruhende, als konstant angenommene (bei $T = \text{const.}$) Langzeitrate deckt hierbei die Unsicherheiten in den realen Umwandlungsraten ab. Deshalb wird mit den kleinsten gemessenen Korrosionsraten linear extrapoliert ($n=0$). Die Problematik ist schematisch in Abbildung 3 angegeben.

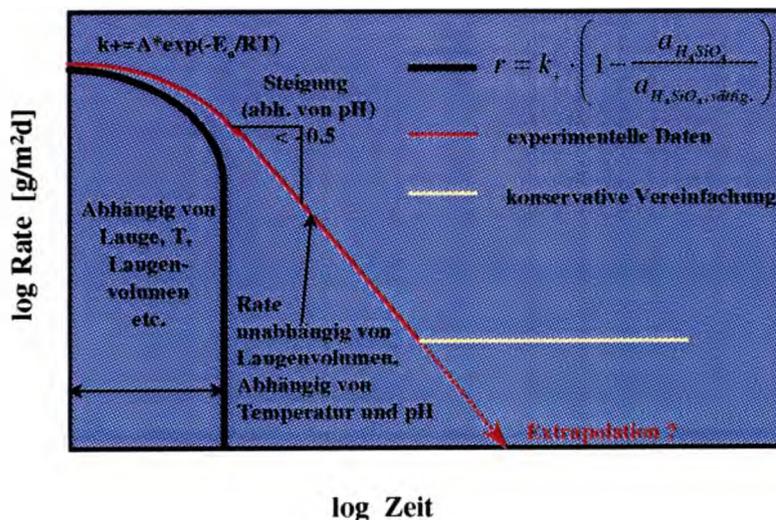


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Linearisierung der Langzeitrate der Glaskorrosion

Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der Langzeitrate wurde nach der Arrhenius Gleichung durch lineare Regression experimenteller Raten aus statischen Langzeitkorrosionstest mit R7T7 Glas bei hohem S/V Verhältnis [10] ermittelt. Die Daten sind unsicher, weil sie nur Obergrenzen für Raten darstellen, die eigentlich mit der Zeit abnehmen. Die Regression enthält sowohl die Langzeitraten aus Tests in salinen Wässern (Lösungen 1-3, $T=110-200^{\circ}\text{C}$) und aus Tests in reinem Wasser. Im Rahmen der Meßgenauigkeit läßt sich bisher kein Effekt des Auslaugmediums ableiten. Abbildung 4 zeigt die Ergebnisse

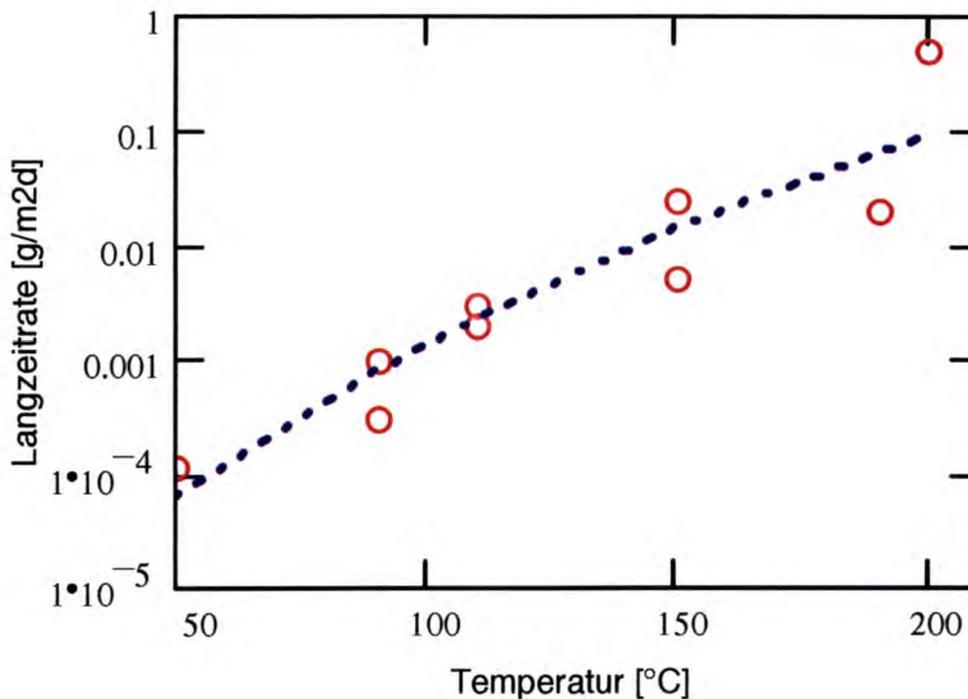


Abbildung 4: Experimentell gemessene [10] Langzeitraten aus Glaskorrosionstests bei hohem S/V in Salzlösungen und reinem Wasser.

Die aus der linearen Regression ermittelte Aktivierungsenergie $E_{a_{r_{\infty}}}$ liegt bei **61 kJ/mol**, der preexponentielle Faktor bei **56.6 kg/m²d** ($\log A_{r_{\infty}} = 5.75$), das Quadrat des Pearsonschen Korrelationskoeffizienten ist 0.857, der Standardfehler der mit der Arrheniusgleichung errechneten $\log r_{\infty}$ Werte liegt bei $\pm \log A_{r_{\infty}} = \pm 0.35$.

Rate der Auflösung der Oberflächenschicht

Bei der Korrosion des Glases entstehen Oberflächenschichten (bestehend aus Gelen, Tonminerale, Zeolite und anderen Phasen), die thermodynamisch stabiler sind als das Glas (dies ist eine der Bildungsbedingungen dieser Schicht). Wenn die Korrosionsrate durch Sättigungseffekte des Glases oder z.B. durch Transportprozesse aufgelöster Kieselsäure mit der Zeit abnimmt, dann kann die Auflösung der Oberflächenschicht an Bedeutung gewinnen. Untersuchungen zur Korrosionsrate der Oberflächenschicht sind in der Literatur beschrieben [10]. Es ergab sich eine massenbezogene Korrosionsrate, die etwa 10 mal kleiner als die des Glases war. Oberflächenbezogene Korrosionsraten der Oberflächenschicht sind um Größenordnungen kleiner als die des Glases, weil die spezifische Oberfläche der Oberflächenschicht 1000 Mal größer als die des Glases ist. Für die Berechnungen im Quellterm wird die Ausbildung einer hypothetischen Oberflächenschicht unterstellt, deren Oberfläche identisch mit der des Glases ist. Diese hypothetische Verkleinerung der spezifischen Oberfläche ist konservativ. Dann kann mit einer Auflösungsrate r_o der Oberflächenschicht gerechnet werden, die **1/10 der Vorwärtsrate k_+** ist. Da keine temperaturabhängigen Daten bekannt sind, wird mit der gleichen Aktivierungsenergie gerechnet wie für k_+ .

Si-Sättigungskonzentration und Faktor f_{prec} der Rückhaltung von Si bis zum Erreichen der Si-Sättigung

Es ist bekannt, daß die Korrosionsraten von Gläsern deutlich abnehmen, wenn Si-Sättigung erreicht wird. Nichtsdestoweniger ist der Sättigungsparameter $\log K_{\text{SiO}_2}$ zunächst keine rein thermodynamische Größe, wie etwa die thermodynamische Löslichkeit einer kristallinen Substanz, weil kein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht wird und die Korrosionsreaktion, wenn auch mit verminderter Geschwindigkeit, weiterläuft. Zur Bestimmung der Si-Sättigung reicht es deshalb auch nicht, nur zu bestimmen, welche Grenzkonzentrationen von Si in Lösung erreicht werden, es ist auch wichtig, die Korrelation zwischen diesem Sättigungseffekt und der Freisetzungsrates eines löslichen Glasbestandteils wie etwa Bor zu betrachten. Als typisches Beispiel werden in der Abbildung 5 Korrosionsdaten in reinem Wasser und in Lösung 3 bei 90 und 110°C miteinander verglichen. In dieser Abbildung sind Daten verschiedenen Autoren aus verschiedenen europäischen Labors (STUDSVIK, SCK-CEN,

CEA-Marcoule, HMI-Berlin) sowohl für radioaktives R7T7-Glas (Bezeichnung JSS-A) und nichtradioaktive simulierte R7T7-Gläser gleicher chemischer Zusammensetzung zusammengefaßt. Es ergibt sich ein sehr einheitlicher Trend, aus dem sich auch der Fehler der Daten und der daraus abgeleiteten kinetischen Parameter (Vorwärtsrate, Langzeitrate, Si-Sättigung) ablesen läßt. Die Vorwärtsrate ist am Anfang nicht konstant, sondern nimmt zu. Dies ist auf die pH-Erhöhung von Anfangs 5-6 auf später 7-8 zurückzuführen. Bei einer auf die Glaszusammensetzung normierter Si-Konzentration NC_{Si} von $100 \text{ g}_{\text{Glas}}/\text{m}^3_{\text{Lösung}}$ wird Si-Sättigung erreicht. Um diese Si-Konzentration erreichen zu können, muß mehr Glas aufgelöst werden, als es dem Wert $\text{g}_{\text{Glas}}/\text{m}^3_{\text{Lösung}}$ entsprechen würde: $200 \text{ g}_{\text{Glas}}/\text{m}^3_{\text{Lösung}}$. Diese Menge kann direkt aus der normierten Borkurve abgelesen werden, als der Umsatz bei dem die Rate der Borauslaugung korreliert mit dem Erreichen konstanter Si-Konzentrationen abnimmt. Die Differenz zwischen 200 und $100 \text{ g}_{\text{Glas}}/\text{m}^3_{\text{Lösung}}$ ist auf den Einbau von Si in Silicatphasen zurückzuführen: Je mehr Si in solche Reaktionsprodukte eingebaut wird, desto mehr Glas muß bis zum Erreichen der Si-Sättigung aufgelöst werden. Die bis zum Erreichen der Sättigung nötige Menge an aufzulösendem Glas wird mit NC_{Silicat} bezeichnet. Zur Parametrisierung wird aus den experimentellen Daten der Quotient $NC_{\text{Silicat}}/NC_{\text{Si,sat}}=f_{\text{prec}}$ bestimmt, der das Verhältnis zwischen Si-Sättigung und dem Verhalten löslicher Elemente beschreibt.

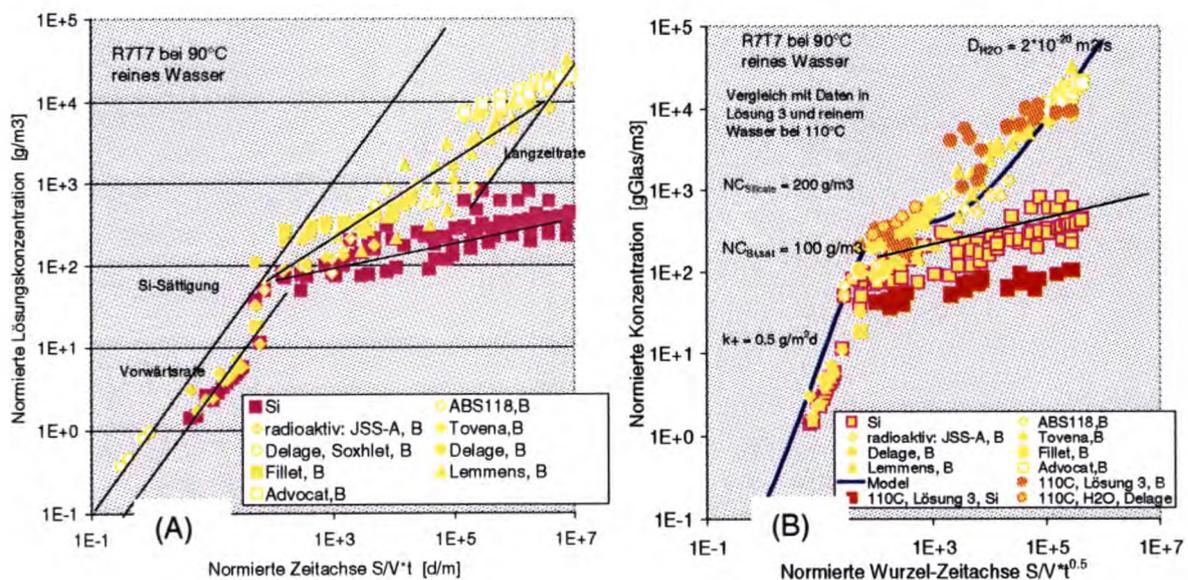


Abbildung 5: Normierte Lösungskonzentrationen von Bor („B“ hinter den Autorennamen) und Si nach der Auslaugung des COGEMA-Glases R7T7 in reinem Wasser bei 90°C in statischen Langzeitkorrosionstests. Vergleich mit experimentellen Daten bei 110°C sowohl in reinem Wasser als auch in der Salzlauge 3. Die Auftragung gegen auf S/V normierte lineare (A) oder Quadratwurzel (B) Zeitachsen erlaubt die gleichzeitige Darstellung experimenteller Ergebnisse bei verschiedenem S/V (Verhältnis Probenoberfläche zu Lösungsvolumen) in einer einzigen Kurve. Die verschiedenen Parameter k_+ , Langzeitrate, Si-Sättigung der Glaskorrosion werden so darstellbar. Es wird auch deutlich, daß mit zunehmender Reaktionszeit (bzw. bei zunehmendem S/V) die Si-Sättigung kein Maß mehr für die sich in der Bor-Kurve ausdrückende Glaskorrosion ist.

Im Prinzip ist der Faktor f_{prec} auch aus einem geochemischen Modell des Reaktionsweges berechenbar, eine entsprechende Formulierung ist aber erst für das Ende des Projektes vorgesehen. Es ist für die vorliegende Quelltermquantifizierung wichtig, den Faktor f_{prec} nur auf dem Anfangsprozess, d.h. genau bis zum Erreichen der Si-Sättigung zu beziehen. Bei höherem Umsatz (längere Zeit, größeres S/V) könnten nach der beschriebenen Definition im Prinzip viel größere Werte errechnet werden und f_{prec} wäre zeitabhängig. Da jedoch die Kinetik der Bildung von silicatischen Phasenumwandlungsprodukten als mögliche Triebkraft für die Langzeitkorrosion nicht genau bekannt ist wird im vorläufigen Quellterm aber mit einem zeitlich konstanten f_{prec} gerechnet, wobei dann das zeitlich zunehmende Auseinanderstreben der Si und Bordaten durch die Parameter „Langzeitrate“ oder „Wasserdiffusion“ beschrieben wird.

Einfluß des pH auf die Si-Sättigungskonzentration

Die Si-Sättigungskonzentration ist zeitlich nicht konstant, sondern sie steigt langsam, aber stetig an. Dies ist auf die pH-Erhöhung im Verlauf der Reaktion auf einen Wert von 9.5 und die damit einhergehende Hydrolyse der Orthokieselsäure zurückzuführen. Auf eine relativ einfache realisierbare explizite Berücksichtigung der pH-Abhängigkeit der Si-Sättigungskonzentration wird jedoch verzichtet, da bei der Korrosion des Glases R7T7 in Salzlaugen höhere pH-Werte als 9.5 nie beobachtet wurden. In der Tat haben Messungen (laufendes EG-Programm) der Si-

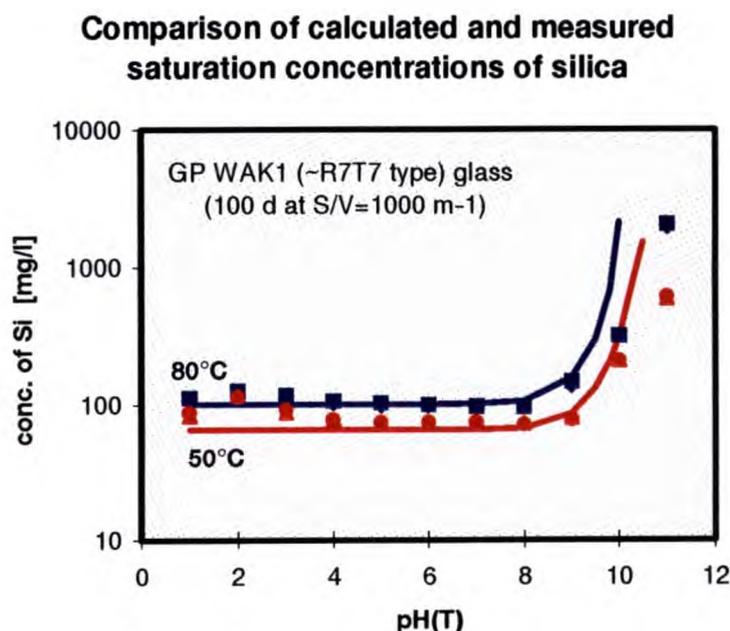


Abbildung 6: Si-Sättigungskonzentration bei WAK-Glas als Funktion des pH in reinem Wasser. Die gerechnete Kurve ist mit dem geochemischen Code EQ3/6 errechnet.

Sättigungskonzentration am WAK-Glas ergeben, daß die Sättigungskonzentration zwischen pH 2 und pH 9 konstant bleibt.

Eine explizite Berücksichtigung des pH würde es notwendig machen, die pH-Entwicklung in die Quelltermentwicklung mit einzubeziehen. Dies ist erst für das Ende des Projektes vorgesehen. Wichtiger als der pH ist hingegen der Einfluß der Laugenzusammensetzung und der Temperatur.

Effekt von Temperatur und Laugenzusammensetzung auf Si-Sättigung und f_{prec}

Infolge der relativ starken Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten der Orthokieselsäure von der Zusammensetzung der Salzlauge zeigt auch die Löslichkeit von SiO₂ für Glas die gleiche Abhängigkeit. Die Löslichkeit reiner amorpher Kieselsäure ist im Rahmen dieses Projektes für das gesamte System möglicher Laugenzusammensetzungen bei 25°C berechnet worden (Abbildung 7). Die berechnete Löslichkeit variiert etwa um einen Faktor 3. Mit eingetragen in das Diagramm sind die in Gorleben gefundenen Salzlaugen, sowie die in den Experimenten verwendeten Laugen 1-3. Es zeigt sich, daß die Laugen 1-3 die Bandbreite errechneter SiO₂-Löslichkeiten abdecken, so daß das experimentelle Programm ausreichend war. Ähnlich wie bei 25°C variiert auch die experimentell gemessene Löslichkeit amorpher Kieselsäure bei Temperaturen bis 190°C, ebenso wie die mit dem geochemischen Programm EQ3/6 errechnete Löslichkeitsbandbreite in den Lösungen 1-3 (s. Tabelle III). Auch die experimentell in Glasauflösungsexperimenten gemessene Lösungskonzentration variiert in dieser Bandbreite bei allen Temperaturen in diesen drei Lösungen (s. Tabelle III).

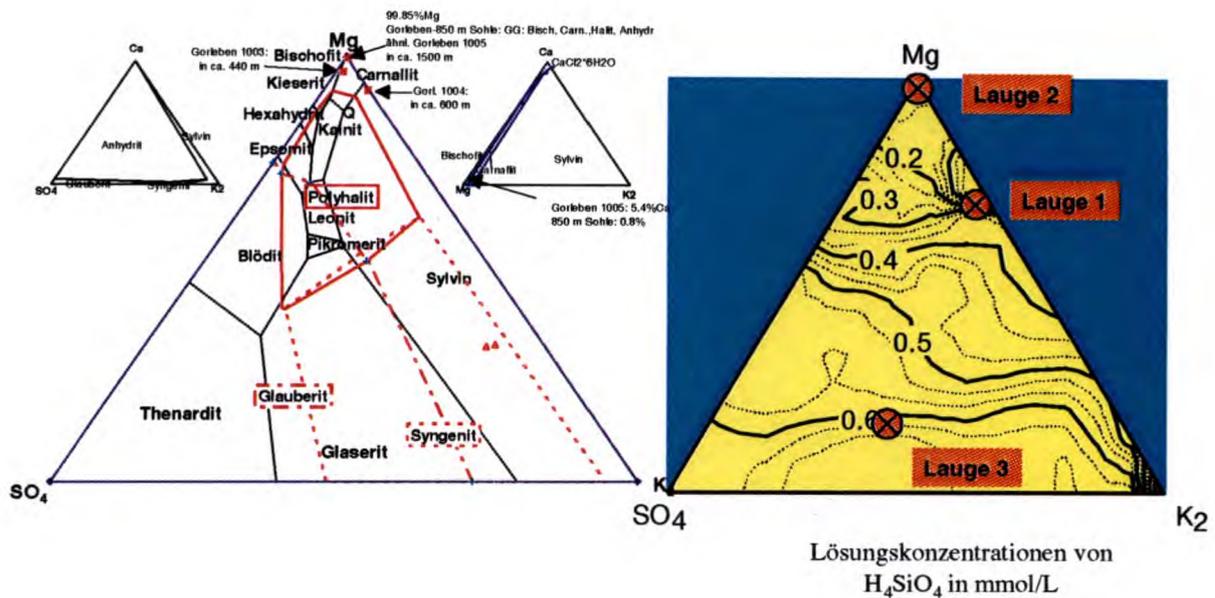


Abbildung 7: Stabilitätsfelder (Jänicke Projektion des NaCl-gesättigten Systems auf die Mg-2K-SO₄ Basis) von Salzmineralen im hexären System ozeanischer Salze bei 25°C und Löslichkeit von amorpher Kieselsäure (SiO₂(am)) in diesem System. Details der Berechnung s. Zwischenbericht FZK-INE-002/97). Eintragung der Zusammensetzungen der in Gorleben gefundenen Salzlaugen und der in den Experimenten zur Glasauslaugung verwendeten Salzlaugen. Das Verhältnis der Löslichkeit von SiO₂(am) in Lauge 2/Lauge 1/Lauge 3 von 2/3/6 wird auch bei höheren Temperaturen experimentell gefunden (s. untenstehende Tabelle), so daß sich aus diesem Diagramm ergibt, daß die verwendeten Laugen 1-3 im wesentlichen die Bandbreite der zu erwartenden Si-Löslichkeiten abdecken.

Bei der Bestimmung von Sättigungskonzentrationen aus den Experimenten in Lösung 1 und 3 ist es notwendig, sich des kinetischen Charakters dieser Meßgröße bei einem metastabilen Festkörper (Glas) gewiß zu sein. Dementsprechend lassen sich die Sättigungskonzentrationen am besten durch gemeinsame graphische Auftragung von Bor- und Si-Daten ermitteln (wie in Abbildung 5 für 110°C auch als weiteres Beispiel in Abbildung 8 für 150°C). Aus beiden Abbildungen wird deutlich, daß das Verhalten des Glases R7T7 in Lösung 3 ähnlich dem in reinem Wasser ist. Die Si-Sättigungskonzentration läßt sich demnach aus dem Bereich ablesen, wo die Konzentration tendenziell konstant wird. Bei höheren Umsätzen kann die Konzentration dann wegen der pH-Erhöhung wieder zunehmen. Dort, wo die Si-Konzentration konstant wird, nimmt die Korrosionsrate der Glasmatrix (Rate der normierten Freisetzung von Bor oder Li) deutlich ab. Eine Zusammenstellung berechneter und gemessener Si-Sättigungskonzentrationen ist im Vergleich zu geochemisch berechneten Ergebnissen in Tabelle III angegeben.

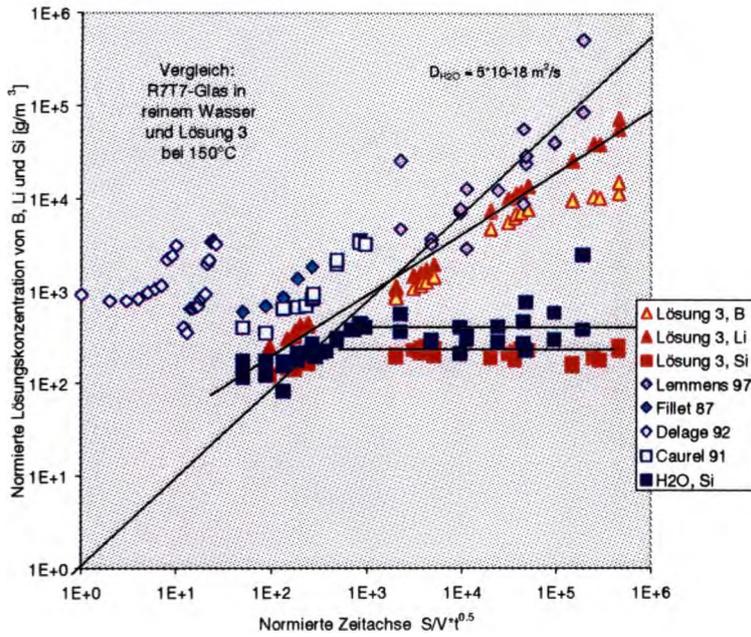


Abbildung 8: Normierte Lösungskonzentrationen von Bor, Li und Si nach der Auslaugung des COGEMA-Glases R777 in reinem Wasser (Ergebnisse verschiedener Autoren) und Lösung 3 bei 150°C in statischen Langzeitkorrosionstests. Die Auftragung gegen auf S/V normierte Quadratwurzel-Zeitachsen erlaubt die gleichzeitige Darstellung experimenteller Ergebnisse bei verschiedenem S/V (Verhältnis Probenoberfläche zu Lösungsvolumen) in einer einzigen Kurve. Die verschiedenen Parameter k_+ , Langzeitrate, Si-Sättigung der Glaskorrosion werden so darstellbar. Es wird auch deutlich, daß mit zunehmender Reaktionszeit (bzw. bei zunehmendem S/V) die Si-Sättigung kein Maß mehr für die sich in der Bor-Kurve ausdrückende Glaskorrosion ist

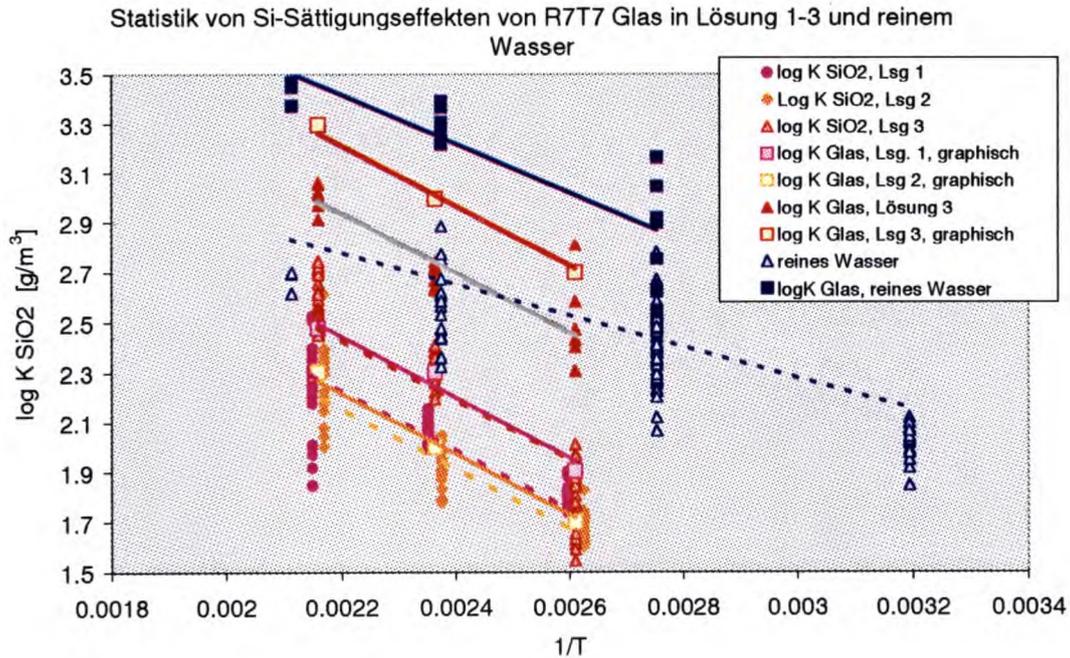


Abbildung 9: Statistische Auswertung von Glaskorrosionsexperimenten in den Salzlösungen 1-3 und in reinem Wasser nach der Vant'Hoff Gleichung zur Bestimmung der Temperatur und Lösungsabhängigkeit sowohl der normierten Sättigungskonzentration von SiO_2 (Glas), als auch der aus der Borauslaugung ermittelten zugehörigen „Glaslöslichkeiten“. Aus der Differenz der Werte $(\log K_{\text{Glas}} - \log K_{\text{SiO}_2}) = \log f_{\text{prec}}$ ergibt sich der Retentionsfaktor f_{prec} .

Tabelle III:

Zusammenstellung der Sättigungskonzentrationen [$\times 10^3$ mol/kg_{H₂O}] von SiO₂ in den Lösungen 1-3, sowohl für reine amorphe Kieselsäure SiO₂(am) wie für das Glas R7T7 mit zugehörigen Literaturangaben. Vergleich der stoichiometrischen Glasmengen, die aufgelöst werden müßten, um Si-Sättigung zu erreichen mit den real gemessenen Mengen (Werte in g_{Glas}/m³_{Lösung}).

Lösung	T [°C]	Experim. SiO ₂ (am)	EQ3/6 SiO ₂ (am)	SiO ₂ in R7T7 Glas	aufzulösende R7T7 Glasmenge	
					stoichiometr.	real
reines Wasser	25		1.9			
	50		3.0	0.67		
	80		4.7			
	90		5.4	1.06	100±40	300±50%
	110	6.9	6.8	1.9	120±50	400±50%
	150	11.1	10.3	3.1	180±50	700±50%
	190	15.6	14.5			
Lösung 1	25		0.2-0.3			
	110	0.65	0.71	0.41±0.06	55±8	80±20%
	150	1.24	1.31	0.85±0.1	114±13	200±100%
	190	2.27	2.29	1.48±0.3	200±40	300±100%
Lösung 2	25		0.1-0.2			
	110	0.45	0.39	0.35±0.05	48±5	50±20%
	150	0.59	0.75	0.62±0.08	84±10	100±50%
	190	1.01	1.38	0.95±0.25	127±30	200±100%
Lösung 3	25		0.6			
	110	2.66	2.73	0.58±0.1	78±13	500±100%
	150	4.42	4.42	1.47±0.26	200±35	1000±50%
	190	7.21	6.67	3.03±0.7	400±100	2000±50%

Aus den Daten in der Tabelle lassen sich thermodynamisch/kinetische Konstanten zur Beschreibung der Sättigungseffekte nach der Vant'Hoff-Gleichung bezogen auf eine Referenztemperatur (T°) ermitteln:

$$\log K_{SiO_2, Glas}(T) = \log K_{SiO_2, Glas}^{\circ} + \frac{\Delta H_{SiO_2, Glas}^{\circ}}{2.303 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T^{\circ}} - \frac{1}{T} \right) \quad (8)$$

und

$$\log K_{Glas}(T) = \log K_{SiO_2, Glas}(T) + \log f_{prec}$$

Die Konstanten wurden durch Fit der Si-Konzentrationen im Sättigungsbereich und der Differenz zwischen normierten B- und Si-Konzentrationen zum Zeitpunkt des Erreichens der Sättigung bestimmt. In Lösung 3 wurden auch graphische Verfahren verwendet. Zunächst wurden mit einer Referenztemperatur T° von 298.15 K (25°C) für jede Lösung individuelle Werte für $\Delta H_{SiO_2, Glas}^{\circ}$ und $\log K_{SiO_2, Glas}^{\circ}$ bestimmt.

Die Unsicherheit der Daten erlaubte keine Differenzierung von $\Delta H_{SiO_2, Glas}^{\circ}$ für verschiedene Salzlösungen und Temperaturen, so daß mit einem konstanten Mittelwert von 23.3 ± 2.9 kJ/mol für alle Salzlösungen ein erneuter Fit durchgeführt wurde, der den Fehler prognostizierter $\log K_{SiO_2, Glas}^{\circ}$ -Werte nur unwesentlich erhöhte.

Die Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengefaßt. Die eingetragenen Fehler der verschiedenen $\log K$ -Werte sind unter der Bedingung eines konstanten, fehlerfreien ΔH -Wertes ermittelt worden. Bei den Werten $\log K_{SiO_2}$ und $\log K_{SiO_2, Glas}$ handelt es sich um den gleichen Wert, nur ist er einmal als Molalität der Kieselsäure, das andere Mal als äquivalente (stoichiometrische) aufzulösende Glasmenge (normierte Konzentration NC_{SiO_2}) in $g_{Glas}/m^3_{Lösung}$ angegeben. Auch der Wert für die „Glaslöslichkeit“ ist als normierte Konzentration NC angegeben.

Tabelle IV: Thermodynamische Daten zur Si-Sättigung, ΔH in kJ/mol, $\log K_{\text{SiO}_2}$ in mol/kg/H₂O, $\log K_{\text{SiO}_2, \text{Glas}}$ und $\log K_{\text{Glas}}$ in g(Glas)/m³ und für $\log f_{\text{prec}}$. Der Wert in Klammern für Lösung 3 ist durch graphische Verfahren aus Abbildung 5 und Abbildung 8 ermittelt worden. In allen Salzlauge muß mit einem konstanten ΔH -Wert gerechnet werden. f_{prec} -Werte sind in erster Näherung unabhängig von der Temperatur, aber abhängig von der Laugezusammensetzung.

		SiO ₂ (Glas)	Glas	Log f_{prec} (Silicate)
Lösung 1	Log K	0,82±0.16	1,04±0.16	0,22
	Log K_{SiO_2}	-4,11±0.16		
	ΔH	23.3±2.9	23.3±2.9	
Lösung 2	Log K	0,75±0.08	0,81±0.08	0,06
	Log K_{SiO_2}	-4,18±0.08		
	ΔH	23.3±2.9	23.3±2.9	
Lösung 3	Log K	1,02±0.12	1,81±0.12 (1.53)	0,79 (0.51)
	Log K_{SiO_2}	-3,91±0.12		
	ΔH	23.3±2.9	23.3±2.9	

Löslichkeit der Oberflächenschicht

In direktem Kontakt mit der Salzlauge steht nicht das trockene Glas, sondern eine in der Zusammensetzung gegenüber dem Glas veränderte Oberflächenschicht. In der Literatur wird berichtet [10], daß die Löslichkeit dieser Schicht derjenigen des Glases sehr ähnlich ist. Zwei Gründe werden angeführt: entweder ist es in allen Auslaugexperimenten immer die Löslichkeit der Oberflächenschicht, die man mißt, oder aber beide Phasen haben aus anderen Gründen ähnliche Löslichkeit. Gegen die erste Interpretation spricht die Wirksamkeit der Sättigungseffekte von gelöster Kieselsäure, die dann ausschließlich aus der Bildung von Schutzschichten resultieren müßten. Hiergegen sprechen viele Untersuchungen [11], die zeigen, daß die Rate der Glaskorrosion auch nach dem Abkratzen der Oberflächenschicht unter gesättigten Bedingungen abnimmt. Es spricht somit viel dafür, daß die Löslichkeiten von Glas und Oberflächenschicht ähnlich sind. Der Grund ist, daß sich bei Erreichen der Si-Sättigung immer eine alkaliabereicherte Diffusionszone an der Oberfläche bildet (zwischen

dem trockenen Glas und der Oberflächenschicht), deren Zusammensetzung schon sehr der Oberflächenschicht entspricht. Aus all dem gesagten folgt, daß die Löslichkeit der Oberflächenschicht bei der Parametrisierung des Quellterms gleich der des Glases zu setzen ist.

Diffusionskoeffizienten

Transportprozesse können die Rate der Glaskorrosion sowohl im Hinblick auf die Verfügbarkeit von Reaktanden (H_2O) wie auf die Entfernung von Reaktionsprodukten (gelöste Kieselsäure) beeinflussen. Im ersten Falle ist vor allem die Diffusion von Wassermolekülen ins Glasnetzwerk wichtig, welches ein Parallelprozeß zur Glasauflösung ist, weil parallel zur Diffusion von Wassermolekülen ins Innere des Glases die äußere Oberfläche durch Kontakt mit Wasser aufgelöst werden kann. Im zweiten Fall handelt es sich um eine sequentielle Reaktion, weil ohne ausreichend schnellen Abtransport aufgelöster Kieselsäure von der reagierenden Oberfläche des Glases hier lokal hohe Kieselsäurekonzentrationen erreicht werden, so daß die Rate der Glaskorrosion abnimmt. Der Transport gelöster Kieselsäure kann sowohl im laugengefüllten Porenraum des Versatzes, oder in der Oberflächenschicht des Glases behindert sein. Der jeweils langsamste Transportprozeß ist dabei geschwindigkeitsbestimmend. Ist die Korrosionsrate in der Oberflächenschicht geschwindigkeitsbestimmend, so handelt es sich wegen der zunehmenden Schichtdicke und der Verdichtung der Schicht um eine Barriere mit zeitlich zunehmender Transportbehinderung.

Diffusionskoeffizienten gelöster Kieselsäure im laugengefüllten Porenraum des Versatzes

Diffusionskoeffizienten $D_{\text{bi(aq)}}$ sind in wäßrigen Medium nur wenig von der Art der diffundierenden Spezies und der Ionenstärke abhängig. So variieren sie im Bereich von unendlicher Verdünnung bis zur Sättigung von Halit in NaCl –Lösungen um weniger als 10%, in

0-4 M CaCl₂-Lösungen um weniger als 20%, und auch von einem Elektrolyten zum anderen variiert der Diffusionskoeffizient nur in einem Faktor 2 [12].

Für die Rechnungen wird der Transport gelöster Kieselsäure im Ringspalt mit der Gleichung

$$D_{Si(aq)}(T) = D_{Si(aq)}^{\circ} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a_{D_{aq}}}}{RT}\right) \quad (9)$$

beschrieben, mit $E_{a_{D_{aq}}} = 15 \text{ kJ/mol}$ und $\log D_{Si(aq)}^{\circ} = -6.35 \pm 0.3$ in Einheiten von m²/s.

Unsicherheiten in den Gleichungen zur Beschreibung der Effekte der Diffusionsvorgänge in porösem Medium sind wichtiger als die Fehlerbreite eines Faktors 2 im Wert des Diffusionskoeffizienten gelöster Kieselsäure in Salzlösungen. So wird der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} in porösem Medium der Porosität ϕ durch die Gleichung

$$D_{eff, Si(aq)} = D_{Si(aq)} \cdot \phi \cdot \lambda \quad (10)$$

angegeben, wobei insbesondere die Tortuosität λ unsicher ist. Zur Vereinfachung wird im vorliegenden Quellterm mit $\lambda=1$ gerechnet. Dies führt zu konservativen Abschätzungen möglicher Schutzwirkungen von Diffusionsbarrieren in der wäßrigen Phase des Porenraums.

Der Transportprozeß für Si in der porösen wäßrigen Medium scheint auch für die anfängliche Korrosion des Glases R7T7 bei hohen Temperaturen und kleinen S/V-Verhältnissen verantwortlich zu sein. So können aus den normierten Elementverlusten NL des löslichen Elements Bor (in g_{Glas}/m²) und der normierten Lösungskonzentration des Si NC_{Si} (aus Abbildung 9 im vorliegenden Bericht, Einheit g_{Glas}/m³) in den Abbildungen 23, 43 und 55 des Statusberichtes Glas mit der Beziehung

$$NL_{Bor} = NC_{Si} \cdot (D_{Si(aq)} \cdot t)^{1/2} \quad (11)$$

Diffusionskoeffizienten für die Laugen 1, 2 und 3 von $3 \cdot 10^{-8}$, $2 \cdot 10^{-8}$ und $7 \cdot 10^{-9}$ m²/s für S/V=10 m⁻¹ und T= 90°C abgeleitet werden mit einem Mittelwert von $D_{Si(aq)}$ von $2 \cdot 10^{-8}$ m²/s bei 190°C. Dies entspricht dem aus der obigen Arrheniusbeziehung errechneten Wert von $1 \cdot 10^{-8}$ m²/s

Die Oberflächenschicht als Transportbarriere für gelöste Kieselsäure, D_o

Experimente der dynamischen Auslaugung von HAW-Gläsern lassen sich oft nur zufriedenstellend auswerten, wenn man der Barrierenfunktion der im Reaktionsverlauf wachsenden Oberflächenschicht Rechnung trägt. Die für die Quelltermbeschreibung zu verwendende jeweilig effektive Dicke d_o der Oberflächenschicht läßt sich in numerischen Rechenprogrammen mit der Dichte ρ des Glases aus den zeit- und temperaturabhängigen Korrosionsraten r (in $\text{g/m}^2\text{d}$) des Glases (r_{Glas}) und der Oberflächenschicht (r_o) für den Temperaturverlauf im HAW-Bohrloch ermitteln:

$$d_o(t) = \frac{1}{\rho} \int_{t=0}^t (r_{\text{Glas}}(T, t) - r_o(T, t)) dt \quad (12)$$

Bei der Oberflächenschicht handelt es sich im wesentlichen um Si-reiche Tonminerale. Neben der Diffusion findet auch eine chemische Reaktion (Sorption, Ausfällung) zwischen der aufgelösten Kieselsäure und den Schichtsilicaten statt. Die experimentellen Ergebnisse erlauben es nicht, zwischen reinen Diffusionsvorgängen und Sorptionseffekten zu differenzieren, so daß nur ein aus den Daten nur ein effektiver Diffusionskoeffizient angegeben werden kann. Effektive Diffusionskoeffizienten D_{D_o} liegen in reinem Wasser für 90°C bei $3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ [9] für 50°C bei $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$. Diese wenigen Daten reichen zur Parametrisierung des Diffusionsvorganges für Si in der Oberflächenschicht mit einer Arrheniusbeziehung nach:

$$D_{D_o}(T) = D_{D_o}^o \cdot \exp\left(-\frac{E_{a_{D_o}}}{RT}\right) \quad (13)$$

nicht aus. Zur Abschätzung der Bedeutung dieses Prozesses wird mit der gleichen Aktivierungsenergie (**15 kJ/mol**) wie für Diffusion von Kieselsäure in wäßrigem porösem Medium gerechnet. $D_{D_o}^o$ wird aber mit $\log D_{D_o}^o = -10.35$ (Einheit m^2/s) um den Faktor 10^4 kleiner als $D^o_{\text{Si(aq)}}$ angesetzt, weil auch die Diffusionskonstante für Si Transport in der wachsenden Oberflächenschicht bei 90°C um den Faktor 10^4 kleiner als der im freien wäßrigen Medium war.

Diffusionskoeffizienten für Wasser im Glas D_{Gl}

Der anfängliche Ionenaustauschprozeß in der Glasoberfläche und vielleicht auch die Langzeitkorrosion sind durch die Diffusion molekularen Wassers in Glas reguliert. Dies ist eine Parallelreaktion zur Korrosion der Glasmatrix. Wasserdiffusion kann auch dann zur Freisetzung

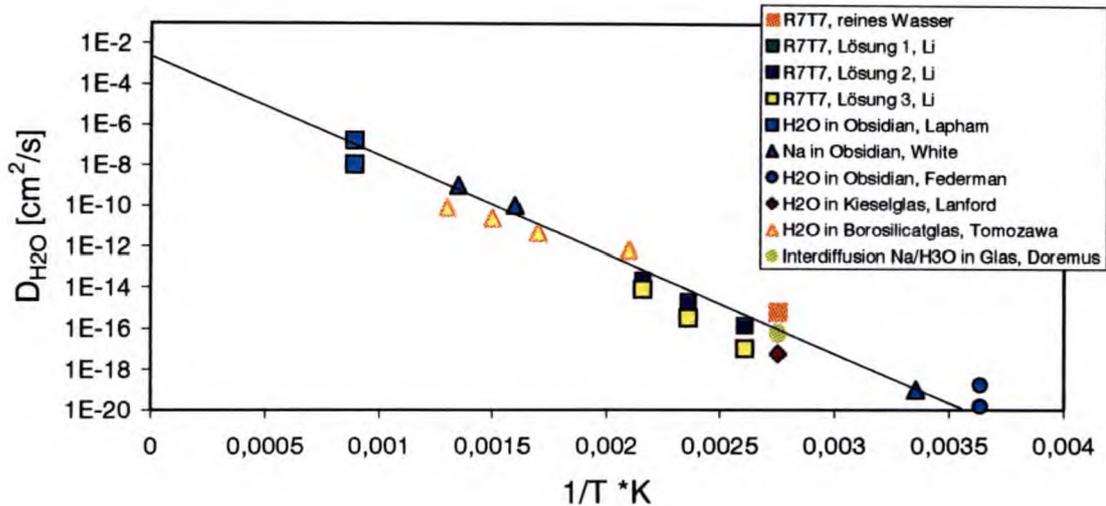


Abbildung 10: Vergleich der Temperaturabhängigkeit von Diffusionskoeffizienten für Wasser im trockenen R7T7-Glas mit Literaturdaten zur Wasserdiffusion in Obsidianen, Kieselglas und Borosilicatglas. Die Diffusionskoeffizienten für das Glas R7T7 sind aus Auslaugdaten in Salzlösungen in reinem Wasser bei hohem S/V ermittelt.

von Radionukliden führen, wenn die Korrosionsreaktion der Glasmatrix zum Erliegen käme. Wiederum läßt sich eine Gleichung vom Typ

$$D_{Gl}(T) = D_{Gl}^{\circ} \cdot \exp\left(-\frac{Ea_{Gl}}{RT}\right) \quad (14)$$

anwenden. Entsprechende Diffusionskoeffizienten lassen sich aus den experimentellen Daten der Korrosion des Glases R7T7 in reinem Wasser und in Salzlösungen ableiten, sofern die Auftragung der Daten der normierten Konzentrationen NC der Elemente Bor oder Lithium proportional zum Produkt $S/V \cdot t^{0.5}$ sind (Steigung der Geraden m). Dies ist in vielen Fällen bei hohen Umsätzen der Fall. Dann ergibt sich mit der Dichte des Glases ρ_{Glas} ein effektiver Diffusionskoeffizient D_{eff} aus der Beziehung:

$$D_{eff} = m^2 \cdot \pi \cdot 1 / (4 \cdot \rho_{Glas}^2) \quad \text{mit} \quad m = NC_{Bor} / (S/V \cdot \sqrt{t}) \quad (15)$$

Der Diffusionskoeffizient für molekulares Wasser kann daraus direkt abgeleitet werden:

$$D_{Gl} = D_{eff} \cdot \left(\frac{MW_{H_2O} \cdot \rho_{Glas} \cdot y}{MW_{Glas} \cdot \rho_{H_2O}} \right) \quad (16)$$

wobei MW die Molgewichte für Wasser (18.02) und Glas (ca. 60) angibt, und y die zur Hydratation aller Bindungen im Glas nötige Wassermenge ($\text{Mol}_{H_2O}/\text{Mol}_{Glas}$) Die Ergebnisse werden mit Literaturdaten für Obsidiane [13,14,15], Kieselglas [16], Aluminiumsilicatglas [17] und Borosilicatglas [18] in der Abbildung als Funktion der reziproken absoluten Temperatur verglichen.

Es zeigt sich ein homogener Zusammenhang mit Literaturdaten für vollständig andere Glastypen mit der typischen Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für Wasser im Glas nach der Arrheniusbeziehung, aus der sich eine Aktivierungsenergie **Ea_{D_{Gl}} von 91 kJ/mol** ablesen läßt. Es sei hier auf eine Literaturstudie zur Hydratation von Obsidianen hingewiesen, in der je nach dem Anfangsgehalt von Wasser im Glas (z.B. aus dem Produktionsprozeß) Aktivierungsenergien zwischen 78 und 95 kJ/mol erhalten wurden [19]. Der Preexponentielle Faktor kann mit **log D°_{Gl} = -7 ± 1** in Einheiten von m²/s angegeben werden.

Effekt der Glaszusammensetzung

Die bisher dargestellte Parametrisierung des Quellterms bezieht sich zunächst auf die Referenzglaszusammensetzung des COGEMA Glases R7T7. In der Realität schwankt aber die Glaszusammensetzung in gewissen von der COGEMA garantierten Bandbreiten. Der Effekt dieser Schwankungen auf das zu prognostizierende Korrosionsverhalten läßt sich am besten am Vergleich der Auslaugung von Extrema der Glaszusammensetzungen in reinem Wasser untersuchen. Entsprechende Untersuchungen wurden von Tovena [20] durchgeführt. Einen Vergleich der Untersuchungsergebnisse zeigt Abbildung 11.

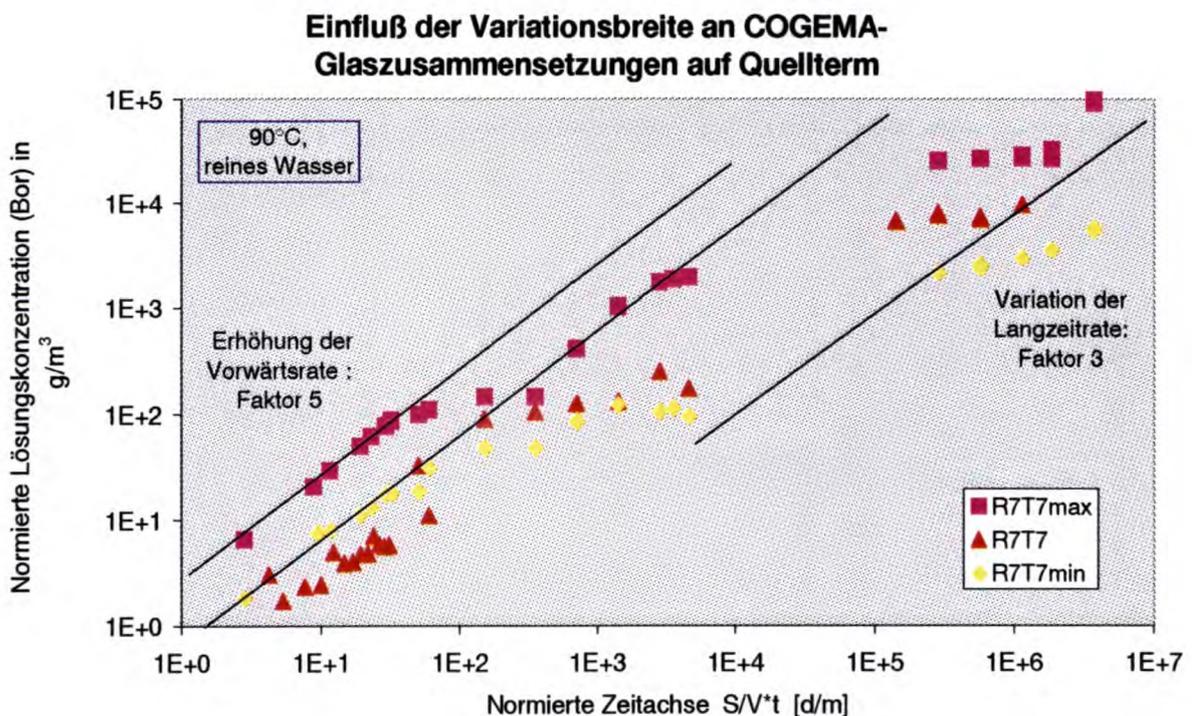


Abbildung 11: Vergleich des Korrosionsverlaufes verschiedener Gläser innerhalb des von der COGEMA garantierten Zusammensetzungsbereichs in reinem Wasser. Der Korrosionsverlauf wird durch die Auslaugung des Elements Bor aus der Glasmatrix gemessen

Die Daten zeigen eine nur geringe Variation der Auslaugung. Der Effekt schwankender Glaszusammensetzungen drückt sich am klarsten in zwei Parametern aus: in der Vorwärtsrate k_+ (Variation um Faktor 5) und in der Langzeirate r_∞ (Variation um Faktor 3). Dies bedeutet,

daß der Fehler für $\log A_k$ von ± 0.5 auf ± 0.7 , der von $\log A_{r_{\infty}}$ von ± 0.35 auf ± 0.5 erhöht werden muß, um die gesamte von der COGEMA garantierte Schwankungsbreite abzudecken. Es muß jedoch einschränkend gesagt werden, daß die bisher von der COGEMA produzierten Glaszusammensetzungen in einem wesentlich engeren Bereich um die Referenzzusammensetzung schwanken, so daß es angebracht erscheint, mit den alten Fehlerbereichen ohne spezielle Berücksichtigung der Extrema zu rechnen ($\pm \log A_k = \pm 0.5$, $\pm \log A_{r_{\infty}} = \pm 0.35$).

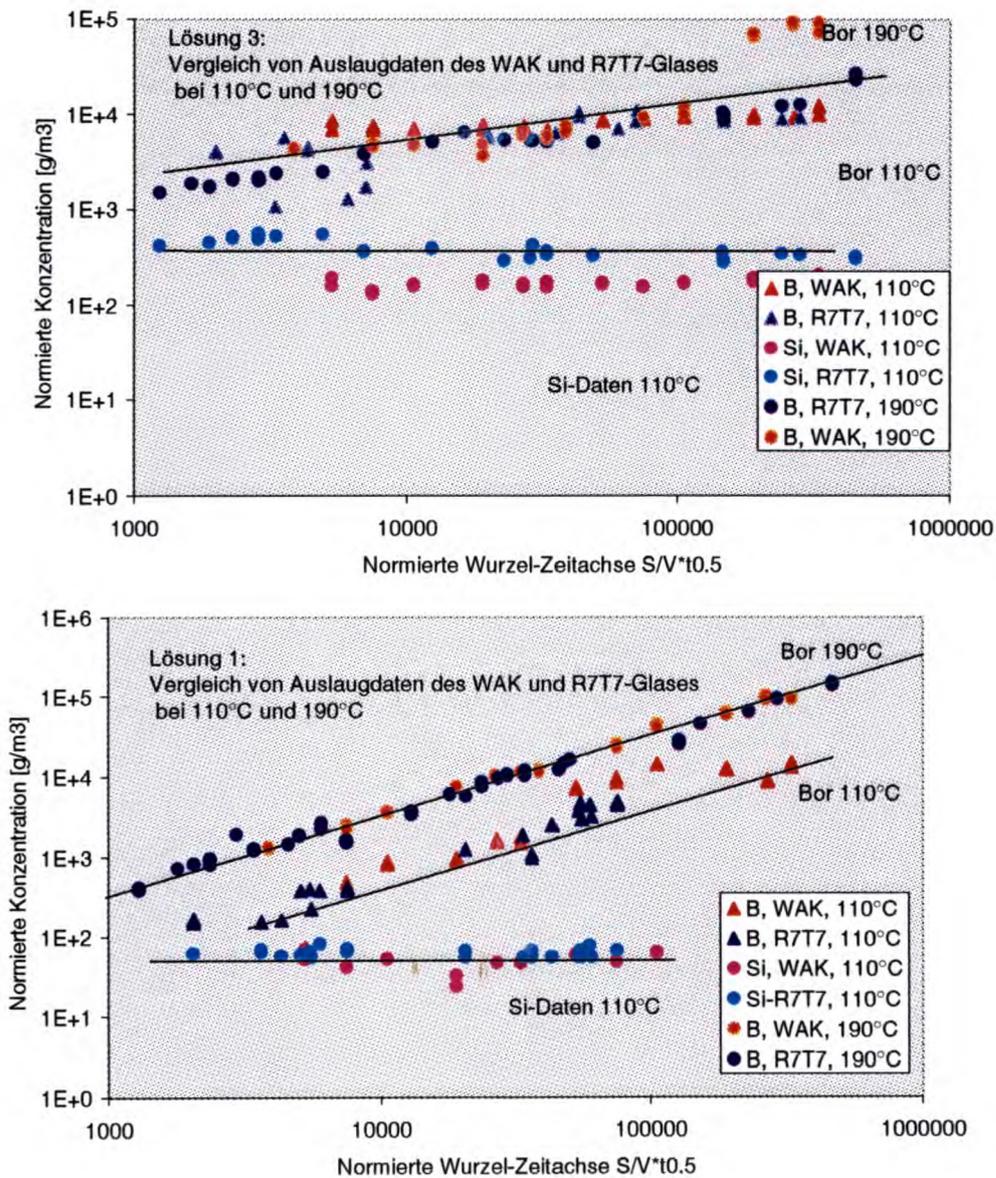


Abbildung 12: Vergleich des Auslaugverhaltens des Glases R7T7 mit dem des WAK-Glases in den Salzlösungen 1 und 3. Die Freisetzung von Bor aus dem Glas ist ein Maß für die Korrosion der Glasmatrix (in g_{Glas}/m³_{Lösung})

Neben dem COGEMA Glas sollen auch weitere Glastypeen in Gorleben eingelagert werden: das WAK-Glas und das BNFL-Glas. Zum BNFL-Glas liegen nur sehr wenige Daten vor, und es wird im vorläufigen Quellterm keine Angabe über möglicherweise nötige Änderungen der Parametrisierung gemacht. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß sich das Glas nicht sehr stark vom COGEMA-Typ unterscheidet, so daß recht ähnliches Verhalten erwartet werden kann. Im Statusbericht Glas wurde schon darauf hingewiesen, daß es sich unter strukturellen Gesichtspunkten um ein sehr ähnliches Glas handelt. Deshalb erscheint es für abschätzende Rechnungen sinnvoll, zunächst auch für das BNFL-Glas mit dem Parametersatz für das COGEMA-Glas zu rechnen. Für das WAK-Glas liegen sehr umfangreiche Untersuchungsergebnisse aus dem Technologieprogramm zum Korrosionsverhalten in den Salzlaugen 1 und 3 vor [21]. Ein Vergleich der Auslaugergebnisse für Bor und Si und Temperaturen von 10 bis 190°C ist in Abbildung 12 gegeben.

Der Vergleich zeigt bei allen Temperaturen und Lösungszusammensetzungen ein sehr ähnliches Verhalten beider Gläser, sowohl was k_1 , die Langzeitrates und die Si-Sättigungskonzentration betrifft. Deshalb kann davon ausgegangen werden, daß der Parametersatz einschließlich der Fehlerbereiche für die Beschreibung des COGEMA-Glases in vollem Umfange auch auf das WAK-Glas anwendbar ist.

Effektive Oberflächen

Ein besonders wichtiger Aspekt der Quelltermparmetrisierung ist die Bestimmung der effektiven Oberflächengröße. Vier Oberflächengrößen können unterschieden werden:

- die geometrische Oberfläche S_g , die der äußeren Zylinderoberfläche des glasgefüllten Teils der Kokille von 1.70 m² entspricht
- die um den Oberflächenrauheitsfaktor f_r vergrößerte geometrische Oberfläche $S_r = f_r \cdot S_g$ (typische Werte liegen bei $f_r = 2$, so daß S_r bei 3.4 m² liegt)
- die um einen Unebenheitsfaktor von 2 vergrößerte Oberfläche des Querschnitts der glasgefüllten Kokille $S_q = 0.28$ m², die direkten Kontakt zum nicht verfüllten Leervolumen der Kokille von ca 20 l hat.

- die Gesamtoberfläche S_{tot} , die neben der geometrischen Oberfläche auch die beim Abkühlen der Glaskokille entstandenen inneren Bruchflächen umfaßt. Der Bruchfaktor Br ist abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit der Glaskokille im Produktionsprozeß. Experimente haben gezeigt, daß S_{tot} bei typischem Abkühlverlauf etwa das 10 fache von S_g beträgt (ca. 17 m^2).

Die Rolle der Oberfläche ist unterschiedlich während des anfänglichen Korrosionsprozesses, während des Prozesses des Erreichens von Si-Sättigung, während der Langzeitkorrosion und ist auch von Wasserzutrittsszenarien abhängig. (1) Bei der Vorwärtsrate in Si-untersättigten Lösungen ist nur die geometrische Oberfläche, vergrößert um Oberflächenrauigkeit S_r oder nach Verschließen des Ringspalt S_q wichtig. Innere Bruchflächen tragen kaum zur Freisetzung bei, weil selbst im Falle des Laugenzutritts zu den Bruchflächen Si-Sättigung in den Rissen so schnell erreicht wird, daß die Korrosionsraten, verglichen mit der Rate der Korrosion der äußeren Oberflächen, sehr klein sind. Dies gilt bei thermisch induzierten konvektiven Laugenströmen in den Rissen möglicherweise nur eingeschränkt, es wird jedoch weiter unten gezeigt, daß dieser Effekt nur bei sehr hohen Laugenflußraten im HAW-Bohrloch ($> 1 \text{ m}^3/\text{a}$) von Bedeutung ist. (2) Wenn die Vorwärtskorrosionsrate hoch ist (bei $T > 100^\circ\text{C}$), dann spielt auch weit entfernt von der Si-Sättigung in Lösung die Oberflächenrauigkeit keine Rolle mehr, weil nur der Si-Transport entlang einer Normalen zur Glasoberfläche wichtig ist. (3) Die Menge an Glas, die aufgelöst werden muß, um Si-Sättigung zu erreichen ist vollständig unabhängig von der Oberfläche. (4) Während der Langzeitkorrosion unter Si-gesättigten Bedingungen sind Bruchflächen und äußere Oberflächen wegen der Allgegenwärtigkeit der Sättigungsbedingungen äquivalent. deshalb muß hier auch die Gesamtoberfläche berücksichtigt werden. Die betrifft sowohl Langzeitkorrosionsprozesse, die durch die Bildung sekundärer Phasen verursacht werden ($A_{\text{prod}} > 0$), als auch Prozesse, die auf Wasserdiffusion ins Glasnetzwerk beruhen.

Um das Zusammenspiel der verschiedenen Mechanismen mit den zugehörigen Oberflächen korrekt zu berücksichtigen, wird in der Quantifizierung des Quellterms nur mit der geometrischen Oberfläche S_g gerechnet, der Effekt der Oberflächenrauigkeit auf k_+ wird durch Erhöhung von k_+ um den Faktor 2 berücksichtigt, der Effekt der Bruchflächen auf Wasserdiffusion und Langzeitraten r_∞ durch Multiplikation von r_∞ mit dem Bruchfaktor $Br = 10$.

Vorgegebene Parameter zur Beschreibung des Quellterms

Neben den im obigen Abschnitt beschriebenen Parametern zur Beschreibung der Glaskorrosion sind zusätzliche Randbedingungen und Parameter für die Quelltermquantifizierung in der folgenden Tabelle V angegeben:

Tabelle V: Vorgegebenen Parameter zur Quelltermquantifizierung für das COGEMA-Glas

Parameter	Symbol	Wert	Einheit
Daten zur COGEMA Glaskokille			
Durchmesser Kokille (innen)		0,42	m
Länge Kokille (außen)	L_{kok}	1,338	m
Gewichtsanteil SiO ₂ im Glas	f_{Si}	0.45	
Gewicht (Glas)	W_{gl}	412	kg
Dichte(Glas)	ρ_{Gl}	2,75	g/cm ³
Volumen Glas	V_{Gl}	0,150	m ³
Länge glasgefüllter Zylinderbereich	L_{Gl}	1,08	m
Seitenfläche glasgefüllter Bereich		1,43	m ²
Grundfläche (innen)	Q_{gl}	0,1385	m ²
Geometrische Oberfläche des gefüllten Zylinderbereichs	S_g	1,7039	m ²
Oberflächenrauigkeitsfaktor	β	2	
Durchmesser von Phasenausscheidungen	d_{Ph}	1	μm
Nicht glasgefülltes Leervolumen	V_{leer}	0,02	m ³
Höhe des zylindrisch gedachten Kokillenleerraums		0,05	m
Tote Kokillenlänge		0,209	m
Bruchfaktor		10	
Gesamtglasoberfläche (incl. Bruchfl.)	S_{tot}	17	m ²
Edelstahlbehälter			
Material	Stahl	1.4833	
Dichte des Stahls	ρ_{Beh}	7.5	g/cm ³
Gewicht	$W_{t_{Beh}}$	80	kg
Dicke d. Edelstahlbehälters	d_{Stahl}	0,005	m
Außendurchmesser	d_{Beh}	0,43	m
Außenoberfläche Behälter		2,098	m ²
Innenoberfläche Behälter		2,029	m ²
Gesamtfläche (Behälter)	S_{Beh}	4,127	m ²
Korrosionsrate Stahl	r_{Beh}	0,1	$\mu\text{m/a}$

(vereinfachend: temp. unabhängig)		=3,0 g/Kokille/a
HAW-Bohrloch		
Durchmesser	d_{Bo}	0,55 m
Ringspaltdicke: hier konstant, später mit Thermomechanik zeitabhängig zu berechnen	d_{Ri}	0,06 m
Ringspaltquerschnitt	Q_{Ri}	0,043 m ²
Porosität (sofern versetzt), hier konstant, später zeitabhängig	ϕ	0,3
Tortuosität	λ	1
Szenarienabhängige Größen		
lineare Laugenflußrate	v_{adv}	0-100 m/a
max. Laugenvolumen	V_{max}	? m ³
Zeitpunkt des Laugenzufusses	t_o	
Zahl der korrodierenden Glasblöcke im Bohrloch	NB	
Dichte der Lauge	ρ_{Lsg}	1.1-1.35 g/cm ³
Laugenzusammensetzung		NaCl bis MgCl ₂ -reich
Si-Gehalt zufließender Lauge	m_{ccb}	0 mol/l
Allgemeine Größen		
Gaskonstante	R	8.3145 J/(mol·K)
Molgewicht SiO ₂	MW _{SiO2}	60 g/mol

Gleichungssystem

Im folgenden werden die nötigen Gleichungen zur Beschreibung des Korrosionsverhaltens zusammengestellt. Die Bedeutung der verwendeten Symbole und Zahlenwerte ergeben sich aus den vorangehenden Abschnitten. Da Sättigungseffekte für Si in Lösung eine große Rolle spielen wird zunächst ein Umrechnungsfaktor FS für Korrosionsraten von der Einheit $[g_{\text{Glas}}/m^2d]$ nach $[mol_{\text{Si}}/m^2d]$ definiert.

$$FS = \frac{f_{\text{Si}} \cdot (1 - f_{\text{prec}})}{MG_{\text{SiO}_2}} \quad (17)$$

Unter Vernachlässigung von Konvektionseffekten kann, analog zur Damköhlerzahl, ein Faktor α definiert werden [22], mit dem unterschieden werden kann, ob eine gegebene Reaktion durch eine Oberflächenreaktion ($A_{\text{react}} > 0$) oder durch Transportprozesse aufgelöster Kieselsäure innerhalb eines Abstandes L von der Oberfläche kontrolliert ist ($A_{\text{transport}} > 0$).

$$\alpha(T) = \frac{\phi \cdot D(T) \cdot K_{\text{SiO}_2}(T) \cdot \rho_{\text{Lsg}}}{\beta \cdot FS \cdot L \cdot k_+(T)} \quad (18)$$

Ist $\alpha \gg 1$, dann wird die Auflösungsreaktion des Glases durch eine Oberflächenreaktion bestimmt, ist $\alpha \ll 1$, dann dominiert ein Transportprozeß, und wenn $\alpha \approx 1$, dann ist es ein gemischter Prozeß. Beispielsweise läßt sich mit dieser Gleichung der Reaktionsmechanismus

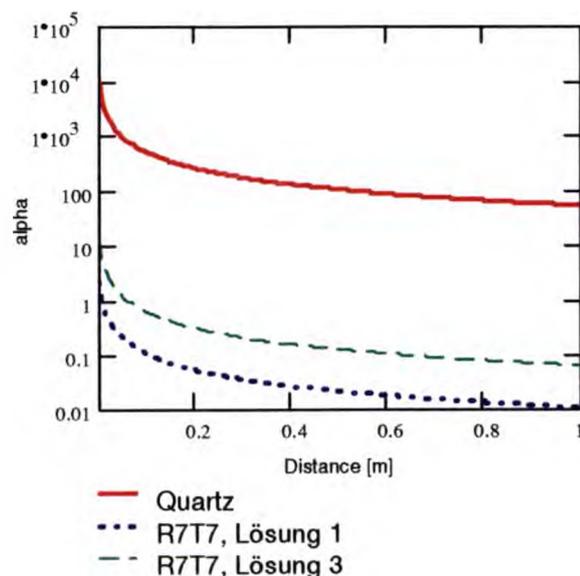


Abbildung 13: Vergleich von α -Werten als Funktion des Abstandes von der sich auflösenden Oberfläche für R7T7 Glas und Quarz bei 90°C

vom R7T7-Glas mit dem von Quarz vergleichen (Abbildung 13). wobei entweder Diffusionsprozesse ($D_{\text{Si(aq)}}$) im porösen Medium oder in der Oberflächenschicht (D_{do}) des Glases betrachtet werden können.

Die Abbildung zeigt, daß mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche des sich auflösenden Festkörpers α immer kleiner, und somit Diffusionsprozesse immer wichtiger werden. Dies resultiert daraus, daß die Oberflächenreaktion und die Diffusion von gelöster Kieselsäure sequentielle Prozesse sind. Hierbei dominiert der langsamste Schritt die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion. Mit anderen Worten: kann die gelöste Kieselsäure nicht schnell genug von der Oberfläche wegtransportiert werden, dann akkumuliert sie an der Oberfläche und verlangsamt durch lokale Sättigungseffekte die Rate. Da aber Transportwiderstand mit zunehmendem Transportstrecke weg von der Oberfläche zunimmt, nimmt α ab. Die Gleichung ist nicht auf Wasserdiffusion ins Glas anwendbar, weil es sich hier nicht um eine sequentielle sondern eine Parallelreaktion zu Oberflächenreaktion handelt. Im Falle der Auflösung von Quarz dominiert, wegen der kleinen Korrosionsraten, selbst bei einem Abstand von 1 m die Oberflächenreaktion, während beim Glas R7T7 schon nach wenigen cm die Diffusion wichtig wird. Diffusionsprozesse sind etwas wichtiger in Lösung 1 als in Lösung 3, weil die Löslichkeit der Kieselsäure in Lösung 3 höher ist, und die Auswirkung der sich an der Glasoberfläche akkumulierenden Kieselsäure somit geringer sind.

Die Reaktionsrate r des Glases läßt sich bei Berücksichtigung von Oberflächenreaktion und Si(aq)-Transport zunächst ohne Berücksichtigung der Langzeitrage wie folgt ausdrücken [22]:

$$r(T) = k_+(T) \cdot \left(1 - \frac{k_+(T) \cdot FS \cdot \beta \cdot L + \phi \cdot D(T) \cdot \rho_{Lsg} \cdot m_{ccb}}{K_{\text{SiO}_2}(T) \cdot \phi \cdot D(T) \cdot \rho_{Lsg} + k_+(T) \cdot FS \cdot \beta \cdot L} \right) \quad (19)$$

Mit dem Parametersatz für das R7T7 Glas ergeben sich hieraus für den Schutzeffekt der Oberflächenschicht bei 90°C als Funktion der Schichtdicke die in der folgenden Abbildung 14 im Vergleich zur Rate der Auflösung von Quarz dargestellten Resultate. Die anfängliche Korrosionsrate des Glases R7T7 wird schon bei Schichtdicken von 10 μm deutlich gegenüber der Vorwärtsrate von $6 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^2\text{d}$ abgesenkt und nimmt dann proportional zur Schichtdicke ab. Bei Quarz müßten schon Schichtdicken von 1 mm vorhanden sein, um einen ähnlichen Effekt zu erreichen (Dies ist eine rein hypothetische Vergleichsrechnung, in Wahrheit bildet der Quarz bei der Auflösung keine Oberflächenschichten). Im Prinzip könnten durch den Schutzeffekt der Oberflächenschicht des Glases sehr kleine Korrosionsraten erreicht werden.

Jedoch können wir bei der Quelltermformulierung von diesem Effekt keinen Nutzen ziehen, (1) weil die Schicht im Verlaufe der Zeit Risse bekommen könnte oder sich von außen auflösen kann, und (2) weil man dann Raten prognostizieren würde, die wesentlich kleiner als die Langzeitrate sind (ebenfalls eingetragen in Abbildung 14), kleiner also als die kleinste gemessene Korrosionsrate. Im vorliegenden Beispiel sind deshalb nur Oberflächenschichten bis zu einer Maximaldicke von 0.1 mm in Lösung 1 und 1 mm in Lösung 3 wirksam (Schnittpunkte der Kurven mit der Langzeitrate).

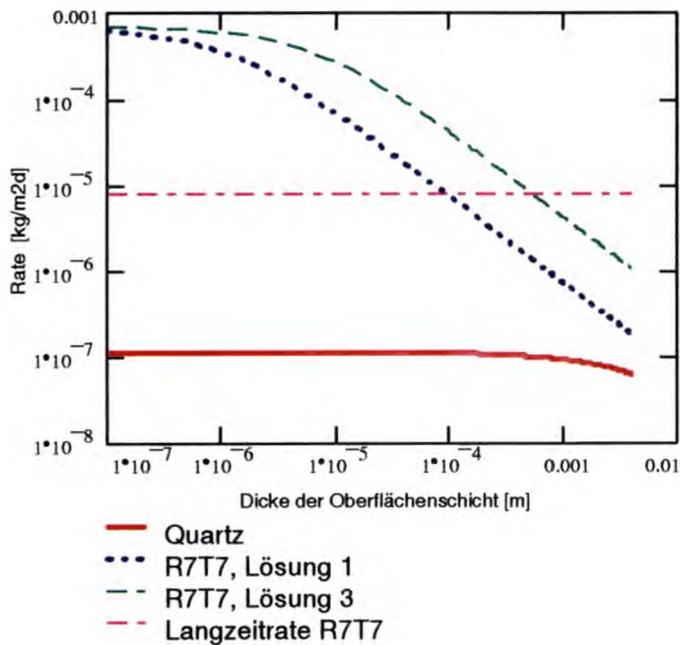


Abbildung 14: Schutzwirkung von Oberflächenschichten

Die in Gleichung 19 beschriebene kombinierte Diffusion/Oberflächenreaktion wird in Abbildung 15 mit den Raten der Einzelprozesse als Funktion der Temperatur verglichen. Als Beispiel sind die Parameter für die Auflösung des Glases R7T7 in Lösung 1 gewählt („Q-Lauge“). Als Diffusionsbarriere wird nur das poröse Medium in der Umgebung des Glases gewählt, der Oberflächenschicht wird keine schützende Rolle zugesprochen. Wie erwartet, ist die Reaktion bei hohen Temperaturen diffusionskontrolliert, bei tiefen oberflächenkontrolliert. Würde die Rate bei 190°C oberflächenkontrolliert sein, so würde die anfängliche Rate etwa 20 mal höher sein. In der Tat sind die anfänglichen Raten in Lösung 1 bei 190°C etwa 20 mal kleiner als die Vorwärtsrate (s. Statusbericht Glas).

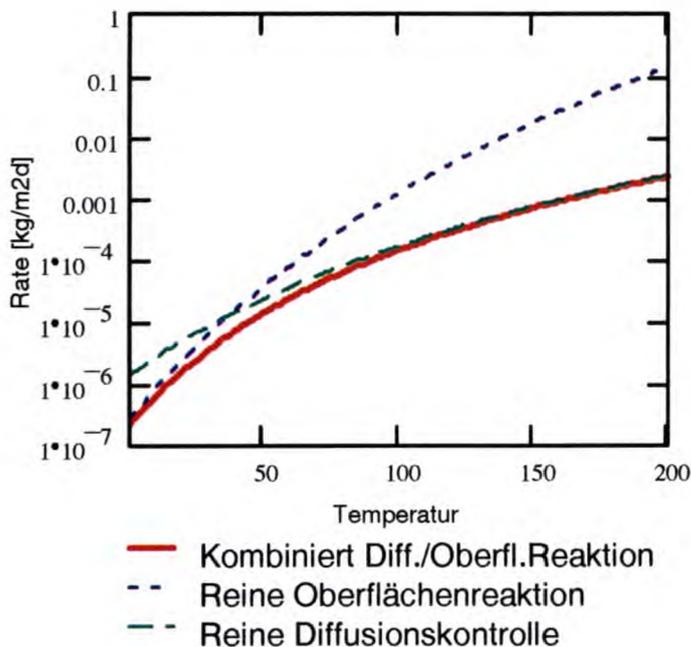


Abbildung 15: Vergleich reiner Oberflächenreaktionen und Diffusionsprozesse mit dem kombinierten Mechanismus (Parameter: Lösung 1, R7T7 Glas, Poröses Medium, z.B. Versatz)

Die Langzeitrate kann als einfacher additiver Term zu Gleichung 19 berücksichtigt werden:

$$r_{Glas}(T) = r(T) + r_{\infty}(T) \quad (5a)$$

Um zu entscheiden, ob in einem gegebenen Laugenvolumen in einem offenen System Si-Sättigung erreicht werden kann, müssen für die verschiedenen Korrosionsprozesse die Zeiten

errechnet werden, die nötig sind, um Sättigung zu erreichen. Diese Zeiträume können mit der Verweilzeit des Wassers in dem gegebenen Volumenelement verglichen werden. Ist die Zeit des Wasseraustauschs kürzer als die Zeit, die nötig ist, in dem Volumen Sättigung zu erreichen, dann wird keine Sättigung erreicht, die Korrosionsraten sind dann relativ hoch.

Für Oberflächenreaktionen ist die Sättigungszeit τ_+ durch die Gleichung 20 gegeben (das zu sättigende Volumen ist $V=L \cdot S$):

$$\tau_+(T) = L \cdot \frac{K_{SiO_2}(T) \cdot \phi \cdot \rho_{Lsg}}{k_+(T) \cdot FS} = L^2 \cdot \alpha(T) / D(T) \quad (20)$$

Um in einem porösen Medium (z.B. im versetzten Ringspalt um das Glas im Bohrloch) im Abstand L von der Glasoberfläche Si-Sättigung zu erreichen muß Si bis zu L diffundieren. Die Zeit zum Erreichen der Si-Sättigung bei L ist durch Gleichung 21

$$\tau_D(T) = L^2 \cdot q \cdot \frac{1}{D_{Si(aq)}(T) \cdot \pi^2} \quad (21)$$

wobei für das Erreichen von 95% des Sättigungswertes $q=12$ und für 67% $q=4$ ist. Das Erreichen der Si-Sättigung im Abstand L wird nicht nur durch Diffusion im Versatz sondern auch durch die Bildung von Oberflächenschichten weiter verzögert (Zeit τ_o). Zur Berechnung muß auch die Wiederauflösung der zunächst wachsenden Oberflächenschicht d_o mit berücksichtigt werden:

$$\tau_o(T, d_o) = \frac{L^2 \cdot \phi \cdot K_{SiO_2}(T) \cdot \rho_{Lsg} \cdot \alpha_o(T, d_o)}{\left(\beta \cdot r(T, D_o) \cdot FS \cdot L \cdot \alpha_o(T, d_o) + \phi \cdot D_{Si(aq)}(T) \cdot K_{SiO_2}(T) \cdot \rho_{Lsg} \right)} \quad (22)$$

Dabei wird $\alpha_o(T)$ wie in Gleichung 18 für die Auflösung der Oberflächenschicht :

$$\alpha_o(T) = \frac{\phi \cdot D_o(T) \cdot K_{SiO_2}(T) \cdot \rho_{Lsg}}{\beta \cdot FS \cdot L \cdot k_+(T) / 10} \quad (23)$$

und $r(T, D_o)$ nach Gleichung 19 für die Auflösung des Glases unter Bedingung der Transportkontrolle einer Oberflächenschicht (Parameter $D_o(T)$, d_o) berechnet.

In einem fließenden System in Längsrichtung der Glaskokille ist die Aufenthaltsdauer τ_{adv} der Salzlauge im Volumenelement neben dem Glasgefüllten Bereich L_{GI} der Kokille im Abstand L von der Oberfläche durch die Beziehung

$$\tau_{adv} = \frac{L_{Gl}}{v_{adv}} \quad (24)$$

gegeben. Dies kann z.B. der durch Konvergenz des Salzes getriebene Laugenfluß in einem Bohrloch sein. Die lineare Porengeschwindigkeit des advektiven Flusses v_{adv} (Einheit m/s) läßt sich für einen gegebenen Fließquerschnitt Q leicht in eine volumetrische Fließrate F_{adv} (Einheit m^3/s) umrechnen z.B. im Ringspalt eines Bohrlochs $d_{Ri}=d_{Bo}-d_{Beh}$ ($Q_{Ri} = \frac{\pi}{4} \cdot (d_{Bo}^2 - d_{Beh}^2)$) mit einer Laugenflußrichtung längs der Glaskokille (von unten nach oben durch Konvergenz ausgepreßte Lauge):

$$F_{adv} = v_{adv} \cdot \phi \cdot Q_{Ri} \quad (25 a)$$

oder aber auch unter anderen geometrischen Randbedingungen bezogen auf ein Volumenelement im Abstand L von der Glasoberfläche (z.B. eine hypothetische Streckenlagerung) in Querrichtung zur Glaskokille in einem:

$$F_{adv} = v_{adv} \cdot \phi \cdot L_{Gl} \cdot L \quad (25 b)$$

Eine weitere wichtige Zeitspanne im Zusammenhang mit Effekten der Si-Sättigung im Abstand L vom Glas ist durch die Langzeirate gegeben. Wenn die Rate des advektiven Wegtransports des mit gelöster Kieselsäure gesättigten Volumenelements neben der Glasoberfläche langsamer ist, als der durch die Langzeirate gegebene Massefluß von Glasbestandteilen von der Glasoberfläche in dieses Laugenvolumenelement, dann ist nicht mehr der advektive Fluß gesättigter Lösungen geschwindigkeitsbestimmend, sondern die Langzeirate.

$$\tau_{\infty}(T) = L \cdot \frac{K_{SiO_2}(T) \cdot \rho_{Lsg} \cdot MG_{SiO_2} \cdot \phi}{r_{\infty}(T) \cdot f_{Si}} \quad (26)$$

In einem offenen hydrogeochemischen System wird Si-Sättigung immer nur innerhalb eines gewissen Abstandes vom Glas erreichbar sein. Es gilt somit auch zu berechnen, bis zu welchem maximalen Abstand $L_{max}(T)$ dies erreichbar ist. Dieser Abstand läßt sich aus der Kontinuitätsbedingung der Gleichheit von diffusivem und advektivem Transport berechnen. Es ist der Abstand $L=L_{max}$, an dem die Gleichung

$$\tau_{adv} - \tau_D(T, L) = 0 \quad (27)$$

gilt. Wenn $L > L_{\max}$, dann reicht die diffusive Transportgeschwindigkeit nicht mehr aus, den verdünnenden Effekt des advektiven Laugenflusses auszugleichen. Mit anderen Worten, es stellen sich durch die Bilanz von diffusivem und advektivem Transport eine stationäre Lösungskonzentration von Kieselsäure ein die kleiner als die Sättigungskonzentration ist und mit zunehmendem L weiter abnimmt, bis endlich die in Salzlösungen sehr kleine Kieselsäurekonzentration der zufließenden Lauge erreicht wird

Gleichung 27 läßt sich natürlich ebenfalls auf die Oberflächenschicht als Transportbarriere anwenden, nur muß τ_D durch τ_0 ersetzt werden.

Mit den durch Lösung von Gleichung 27 temperaturabhängig errechneten L_{\max} -Werten kann dann die Glasauflösung unter Berücksichtigung der Langzeitrates in einem offenen porösen Medium berechnet werden:

$$r_{L_{\max}}(T) = \frac{K_{SiO_2}(T)}{FS} \cdot \rho_{Lsg} \cdot F_{adv}(L_{\max}) + r_{\infty}(T) \quad (28a)$$

Zu einem äquivalenten Ergebnis führt Gleichung 5a für L_{\max} . Mit Gleichung 25a ergäbe sich dann aus Gl 28 durch Ersetzen von L_{\max} für ein vorgegebenes $L=d_{Ri}$ (Bedingung $d_{Ri} < L_{\max}$) die Glaskorrosionsrate unter Bedingungen eines Si-gesättigten Ringspalts im HAW-Bohrloch.

$$r_{Ri}(T) = \frac{K_{SiO_2}(T)}{FS} \cdot \rho_{Lsg} \cdot F_{adv}(d_{Ri}) + r_{\infty}(T) \quad (28b)$$

Um das Verhalten von Glas als Barriere bewerten zu können, können Gl. 28a u.b in fraktionelle Korrosionsraten (Anteil aufgelösten Glases pro Zeiteinheit, bezogen auf ursprüngliche Glasmenge) umgewandelt werden. Hierbei ist es wichtig, nicht nur eine Glaskokille, sondern alle, oder zumindest eine größere Zahl NB von korrodierenden Kokillen innerhalb eines Bohrlochs als Referenz zu berücksichtigen:

$$FR_{Ri}(T) = \frac{\frac{K_{SiO_2}(T)}{FS \cdot NB} \cdot \rho_{Lsg} \cdot \phi \cdot v_{adv} \cdot Q_{Ri} + r_{\infty}(T) \cdot S_{tot}}{Wt_{Gl}} \quad (29)$$

Zwei Fälle können unterschieden werden: Bei kleinen Laugenflußraten dominiert der letzte Term, die Langzeitrates, und dann ist die fraktionelle Rate unabhängig von Laugenfluß und NB.

Die absolute Menge an Glas, die pro Bohrloch aufgelöst werden kann, ist dann aber direkt proportional zu NB. Umgekehrt sieht es bei großen Fließgeschwindigkeiten der Lauge aus. Hier ist dann die absolute Menge an aufgelöstem Glas unabhängig von der Zahl der pro Bohrloch korrodierenden Glasblöcke, die fraktionelle Rate nimmt deshalb mit NB ab.

Wichtig zur Formulierung des Quellterms sind auch additive Freisetzungsterme AF. Hierzu gehört z.B. die bereits weiter oben diskutierte Auflösung von Phasenausscheidungen im Glas, die Bildung einer Ionenaustauschschicht und die Menge an Glas, die aufgelöst werden muß um in einem begrenzenden Volumenelement neben dem Glas Si-Sättigung zu erreichen.

Für die Si-Sättigung im Ringspalt ergibt sich folgender additiver Beitrag pro Glaskokille:

$$AF_{Ri} = \frac{K_{SiO_2} \cdot Q_{Ri} \cdot L_{kok} \cdot \phi \cdot \rho_{Lsg}}{FS \cdot Wt_{Gl}} \quad (30a)$$

und für Si-Sättigung im nicht mit Glas gefüllten Leervolumen (ca. 20 l) einer Kokille zusätzlich

$$AF_{leer} = \frac{K_{SiO_2} \cdot V_{leer} \cdot \rho_{Lsg}}{FS \cdot Wt_{Gl}} \quad (30b)$$

für Phasenausscheidungen gilt

$$AF_{Ph} = \frac{d_{Ph} \cdot S_{tot}}{V_{Gl}} \quad (30c)$$

Um den Beitrag (additiv oder als Rate) der Wasserdiffusion in die Glasstruktur, zusammen mit der darauf folgenden Hydratation des Glasnetzwerks und der Freisetzung von Alkaliionen abschätzen zu können, muß zunächst die Rate der Wasserdiffusion ins Glas in fraktionellen Einheiten (Freisetzung löslicher Elemente) für eine vorgegebene Diffusionstiefe $d_{H_2O_diff}$ beschrieben werden:

$$FR_{H_2O_diff}(T) = \frac{D_{Gl}(T) \cdot S_{tot}}{d_{H_2O_diff} \cdot V_{Gl}} \quad (31)$$

Eine maximale Diffusionstiefe $d_{H_2O_max}$ ergibt sich dort, wo die Funktion

$$Func = FR_{Ri}(T) - FR_{H2O_diff}(T) \quad (32)$$

Null wird. Ein additiver Freisetzunganteil ergibt sich dann als

$$AF_{H2O_diff} = \frac{d_{H2O_max} \cdot S_{tot}}{V_{Gl}} \quad (30d)$$

Anwendungsbeispiele

Für einen gegebenen Endlagerort ist die Korrosionsrate eine komplexe Funktion des konzeptuellen mechanistischen Modells, der Zeit, und der Umgebungsbedingungen (T, Porosität des Versatzes, Volumina von zutretenden Laugen, Auspreßrate der Lauge aus Bohrloch, etc.). Da Sättigungseffekte und die chemische Affinität wichtig für die zeitliche Abnahme der Korrosionsrate sind, spielen advektiver Laugentransport und Si-Diffusion/Dispersion unter bestimmten Bedingungen eine wichtige Rolle im Glaskorrosionsprozeß.

Im folgenden wird für einige Laugenzutrittsszenaria zum HAW-Bohrloch das resultierende Verhalten des Glases prognostiziert. Es sei jedoch angemerkt, daß diese Rechnungen nur illustrierenden Charakter haben, weil sich eine sinnvolle Prognose erst dann ergibt, wenn auch die das Szenario verursachenden Prozesse (Konvergenz) mit modelliert werden. Die Anwendungsbeispiele beruhen auf zwei Wasserzutrittsszenarien aus der Systemanalyse Mischkonzept [23]. In beiden Fällen ist das HAW-Glas in einem Bohrloch eingelagert, der Ringspalt ist mit porösem Salzgruß gefüllt, es tritt Lauge 1 oder 3 im Szenario (1) nur von oben hinzu, im Szenario (2) auch von unten aus einer Laugentasche mit 100 m³ Lauge hinzu. Im ersten Szenario werden von 5 m³ zutretender Lauge in einem Zeitraum von 60 Jahren nur 0.2 m³ wieder ausgepreßt. Danach wird die Endporosität in den Verschlüssen erreicht und es findet keine weitere Freisetzung kontaminierter Lauge statt. Im Szenario (2) werden hingegen 100 m³ innerhalb von 100 Jahren ausgepreßt, bevor auch hier der Strom möglicherweise kontaminierter Lauge versiegt. Es wird bei den folgenden Rechnungen unterstellt, daß die Laugemengen mit konstanter Rate durch einen Ringspalt konstanter Dimension strömen. Es

handelt sich also einmal um $0.003 \text{ m}^3/\text{a}$, das andere Mal um $1 \text{ m}^3/\text{a}$. Umgerechnet in lineare Fließraten im Ringspalt sind das $v_{\text{adv}}=0.1$ bzw. 37 m/a . In beiden Fällen verbleibt jedoch immer eine gewisse Menge an Lauge im Bohrloch. Diese hat steht zwar nicht mehr im Kontakt mit der Umgebung, es kann aber zur Langzeitkorrosion (Zehntausende von Jahren) unter statischen Bedingungen führen. Dieser Fall wird als Szenario (3) betrachtet, auch wenn er zunächst keine radiologische Konsequenzen aufweist. Es soll jedoch gezeigt werden, daß der Quellterm auch hierfür ausgelegt ist. Es ist vielleicht auch nicht mit ganz ausgeschlossen, daß es nach sehr langen Zeiträumen, z.B. durch „human intrusion“ oder tektonische Einflüsse zu einer erneuten Mobilisierung dieser möglicherweise hochkontaminierten Lauge kommen kann.

In einem offenen geochemisch/hydrologischen System (Szenario 1 und 2) hängt die Zeit zum Erreichen der Si-Sättigung von advektivem Transport (z.B. der Rate des Auspressens von Lauge aus dem Bohrloch), von Konvektions-, Diffusions- und Dispersionsprozessen im Versatz und glasspezifischen Korrosionsparametern ab. Wenn die Rate der Glaskorrosion durch Transportprozesse von aufgelöster Kieselsäure kontrolliert wird, wird Si-Sättigung unter Umständen nur in einem engen Bereich in unmittelbarer Nähe zur Glasoberfläche erreicht. Jenseits dieser Grenze ist der advektive Abtransport von Si schneller als der diffusive. Advektiver Transport und Diffusion sind parallele Reaktionen, d.h. daß der schnellere Prozeß geschwindigkeitsbestimmend ist. Basierend auf der Bilanzierung beider Prozesse kann der kritische Abstand (senkrecht zur Laugenflußrichtung) als Funktion der Temperatur mit Gleichung 27 berechnet werden. Es zeigt sich, daß in Szenario 1 und 3 Si-Sättigung immer erreicht wird. Dies gilt in Szenario 2 wegen der hohen Laugenflußraten nur mit gewissen Einschränkungen. Die Rechenergebnisse zeigen (Abbildung 16 a und b) daß Si-Sättigung bei Temperaturen unterhalb 100°C nicht mehr im ganzen Bereich der 6 cm Ringspalt erreicht werden würde. Der Grund sind die bei diesen Temperaturen im Vergleich zum schnellen Laugenfluß kleinen Korrosionsraten. Der Abstand, in dem Sättigung erreicht wird, wird zudem durch als Transportbarriere wirkende Oberflächenschichten weiter verkleinert. Da jedoch das Szenario 2 in einem Temperaturbereich weit oberhalb von 100°C stattfinden würde, kann man auch bei diesem Szenario davon ausgehen, daß Si-Sättigung erreicht wird. Dabei wird Si-Sättigung in Lösung 3 weniger leicht erreicht, so daß selbst bei 140°C Si-Sättigung nicht im ganzen Ringspalt erreicht werden kann.

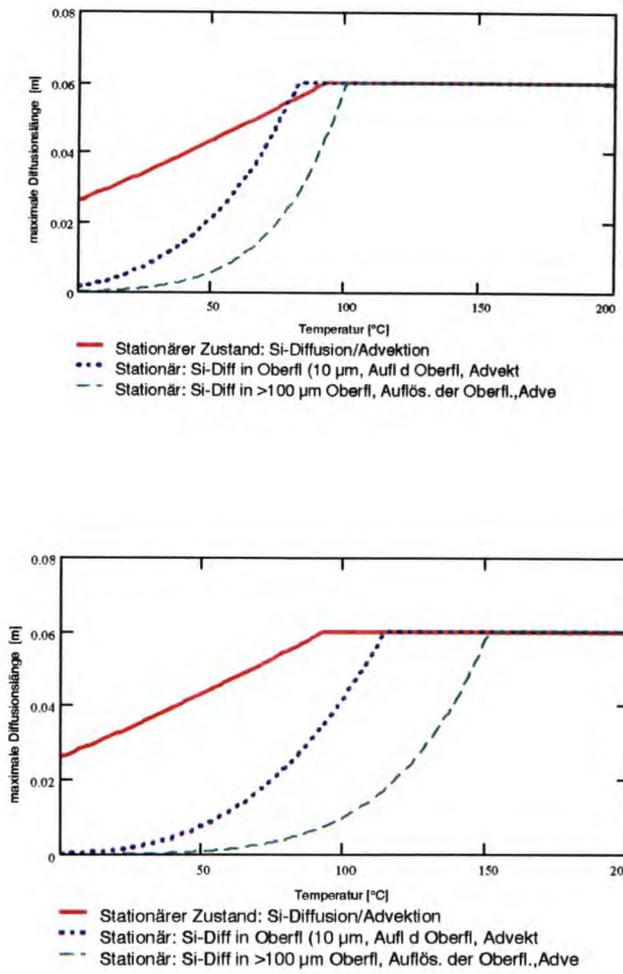


Abbildung 16: Maximaler Abstand vom Glas R7T7, bei dem Si-Sättigung erreicht werden kann: Szenario: 1 m³/a Laugenfluß, oben: Lauge 1, unten Lauge 3. Effekt von Oberflächenschichten im Vergleich zur Diffusion im porösen Medium

Der im jeweiligen Szenario temperaturabhängig waltende Korrosionsmechanismus läßt sich aus den mit Gleichungen 20-22 berechneten Zeiträumen zum Erreichen der Si-Sättigung im Vergleich zur Laugenresidenzzeit (Gleichung 24) ablesen. Ergebnisse für Szenario 1 und 2 bei Zufluß von Lauge 3 sind in den Abbildungen 17 zusammengefaßt. Dort wo die Kurven für reine Oberflächenreaktion oder Diffusion im versetzten Ringspalt oberhalb der Wasseraustauschzeit liegen, wird Si-Sättigung im Ringspalt nicht erreicht. Dies entspricht der Information aus Abbildung 16. Selbst wenn es sich um eine reine Oberflächenreaktion ohne Transportbehinderung handeln würde, würde Si-Sättigung im Szenario 1 selbst bei tiefsten Temperaturen erreicht werden.

Diffusion aufgelöster Kieselsäure im Porenraum des versetzten Ringspalts oder in der Oberflächenschicht spielt als kontrollierender Mechanismus keine Rolle. Der advective Transport gelöster Glasbestandteile ist jedoch nur solange geschwindigkeitsbestimmend, wie die daraus resultierende Korrosionsrate des Glases größer als die Langzeitrage ist (Parallelreaktionen, Abbildung 1). In Abbildung 17 gilt dies nur bis zum Schnittpunkt der Kurve für die Langzeitrage mit der Kurve für die Wasseraustauschzeit. In Szenario 1 dominiert die Langzeitrage bereits oberhalb von 22°C, (im statischen Szenario 3 sogar im ganzen Temperaturbereich), aber bei schnell fließenden Laugen (Szenario 2) ist die Langzeitrage fast ohne Bedeutung. Wenn es sich um eine reine Oberflächenreaktion handeln würde (rote Kurve) würde Si-Sättigung in Szenario 2 bei Temperaturen oberhalb von etwa 80°C erreicht. Infolge der Behinderung des Transports gelöster Kieselsäure in Oberflächenschicht und Ringspalt findet Si-Sättigung jedoch erst bei 150°C statt. Deutlich wird in den Kurven auch, daß die Barrierenfunktion der Oberflächenschicht durch die Auflösungsrate eben dieser Schicht begrenzt wird. Wasserdiffusion im trockenen Glas spielt als möglicher Langzeitkorrosionsmechanismus bei schnellen Laugenflußraten keine Rolle (die Kurve liegt oberhalb der Wasseraustauschzeit), und bei langsamem Laugenfluß nur dann, wenn die Temperatur hoch ist (bei einer Schichtdicke von 10 µm muß es mindestens 113°C. sein. Die Korrosionsrate ist aber immer kleiner als die Langzeitrage, und ist deshalb wahrscheinlich für eine konservative Abschätzung von Maximalwerten der Glasalteration im Quellterm ohne Bedeutung. Aus gleichem Grunde spielt auch Konvektion keine Rolle.

Fraktionelle Langzeitkorrosionsraten sind in Abbildung 18 für den Zutritt von Lauge 1 und 3 für die Szenaria 1 und 2 bei Unterstellung verschiedener Korrosionsmechanismen dargestellt. Szenario 3 ist quasi mit Szenario 1 identisch (außer im Bereich irrelevant kleiner Temperaturen) und braucht deshalb nicht gesondert dargestellt werden. Die höchsten Korrosionsraten werden in Szenario 2 erwartet, hier jedoch deutlich abhängig von der Zahl der betrachteten Glasblöcke. Wenn man aus Gründen konservativer Vereinfachungen unterstellen muß, daß eine Große Anzahl von Blöcken (NB) im HAW-Bohrloch gleichzeitig korrodiert, dann gleichen sich alle Szenarien und Laugen an die Langzeitrage an. Wenn man andererseits nur eine oder wenige Glasblöcke zu betrachten hätte, dann ist es insbesondere bei hohen Laugenflußraten wichtig zu wissen, welche Schutzrolle die Oberflächenschicht hat. Aber selbst im Falle, daß man der Oberflächenschicht überhaupt keine Schutzfunktion zuspricht und vollständige konvektive Durchmischung unterstellt (eine konservative Vereinfachung angesichts unsicherer experimenteller Daten) ist die Korrosionsrate selbst im Falle von Szenario 2 noch relativ

langsam (verglichen mit dem bisher in deutschen Sicherheitsanalysen verwendeten Quellterm). Da man davon ausgehen kann, daß hohe Flußraten kaum mehr als 100 Jahre aufrechterhalten werden können, ergibt sich eine maximale Glaskorrosion im Fall des Zutritts von Lauge 3 in diesem Zeitraum von etwa 30% einer Glaskokille (oder 3% von 10 Kokillen), es können also bei der Unterstellung des Szenario 2 im schlimmsten Fall die Radionuklidinventare von etwa 150

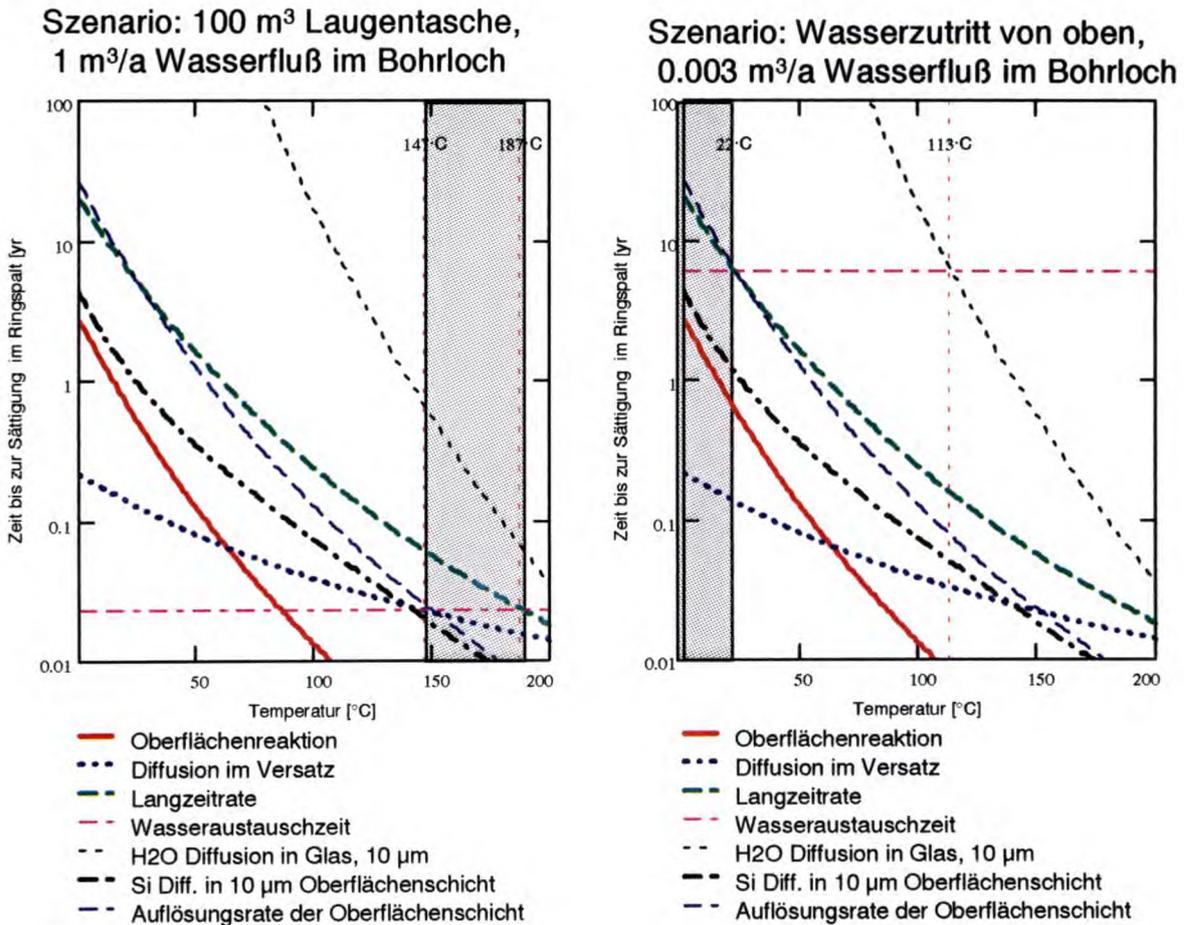
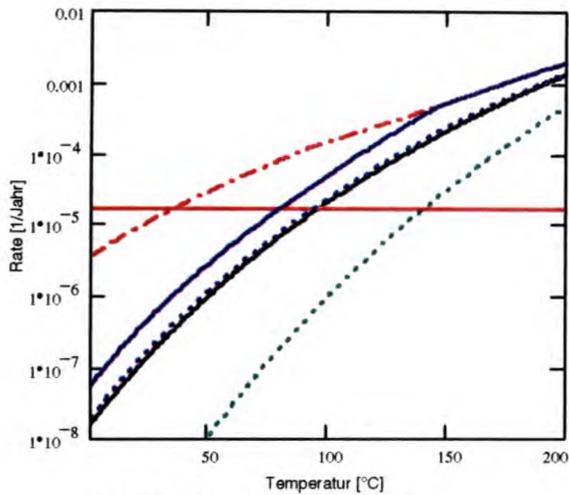


Abbildung 17: Zeiträume zum Erreichen von Si-Sättigung im Ringspalt bei Szenario 1 (rechte Abbildung) und 2 (links). Zur Erklärung s. Text

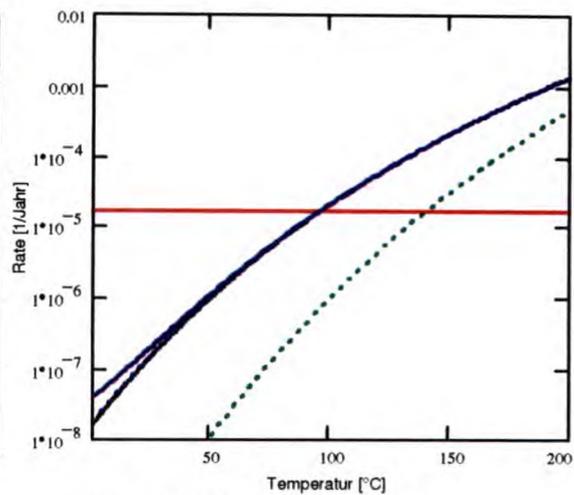
kg Glas mobilisiert werden (Bei Unterstellung des Fehlens jeglicher Rückhaltermechanismen wie der Bildung von sekundären Radionuklidphasen etc. Im Falle von Szenario 1 liegen die entsprechenden Werte bei einer Kokille fast 10 mal niedriger, bei 10 Kokillen verschwindet aber der Unterschied.

Szenario: 100 m³ Laugentasche,
1 m³/a Wasserfluß im Bohrloch
Lauge 1



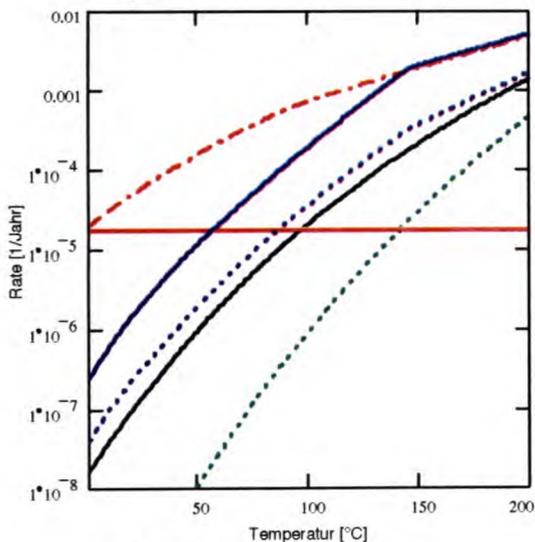
- H₂O-Diffusion in Glas: 10 µm
- Langzeitrate
- - - Effekt von Si(aq) Diffusion in Ringspalt
- Stahlsorption
- Effekt d. Oberfl. (1 Glasblock)
- ... Effekt der Oberfl. (10 Blöcke)

Szenario: Wasserzutritt von oben,
0.003 m³/a Wasserfluß im Bohrloch
Lauge 1



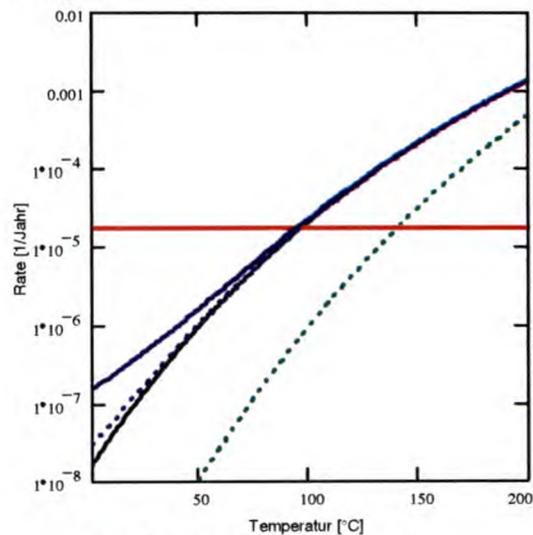
- H₂O-Diffusion in Glas: 10 µm
- Langzeitrate
- - - Effekt von Si(aq) Diffusion in Ringspalt
- Stahlsorption
- Effekt d. Oberfl. (1 Glasblock)
- ... Effekt der Oberfl. (10 Blöcke)

Szenario: 100 m³ Laugentasche,
1 m³/a Wasserfluß im Bohrloch
Lauge 3



- H₂O-Diffusion in Glas: 10 µm
- Langzeitrate
- - - Effekt von Si(aq) Diffusion in Ringspalt
- Stahlsorption
- Effekt d. Oberfl. (1 Glasblock)
- ... Effekt der Oberfl. (10 Blöcke)

Szenario: Wasserzutritt von oben,
0.003 m³/a Wasserfluß im Bohrloch
Lauge 3



- H₂O-Diffusion in Glas: 10 µm
- Langzeitrate
- - - Effekt von Si(aq) Diffusion in Ringspalt
- Stahlsorption
- Effekt d. Oberfl. (1 Glasblock)
- ... Effekt der Oberfl. (10 Blöcke)

Abbildung 18: Vergleich fraktionelle Korrosionsraten als Funktion von Szenario, Lauge, und Mechanismus

Im Falle des Szenario 3 werden wesentlich größere Umsätze erreicht, allerdings erst nach sehr langen Zeiten. Es würde bei einer Langzeittemperatur von etwa 50°C ungefähr 1 Mio Jahre dauern, bis eine Glaskokille vollständig durchkorrodiert wäre. Hier muß allerdings noch eine Einschränkung gemacht werden: Durch Korrosion des Edelstahlbehälters entstehen Korrosionsprodukte (z.B. Magnetit, vielleicht auch Fe-Silicate), die aufgelöstes Si binden können und dadurch, wie in einem Pumpmechanismus die Rate der Glaskorrosion beschleunigen können. In Abbildung 18 sind deshalb entsprechende Kurven eingetragen, berechnet für den hypothetischen Fall, daß Si in äquimolarem Verhältnis in die Behälterkorrosionsprodukte eingebaut würde. Die zur Berechnung der Rate des Si-Konsums nötigen Korrosionsraten des Behältermaterials und die nötigen Oberflächen (gleichzeitige Korrosion des Behälters von innen und außen.) sind in Tabelle V enthalten.

Die additiven Beiträge zur Glaskorrosion sind in Abbildung 19 zusammengefaßt.

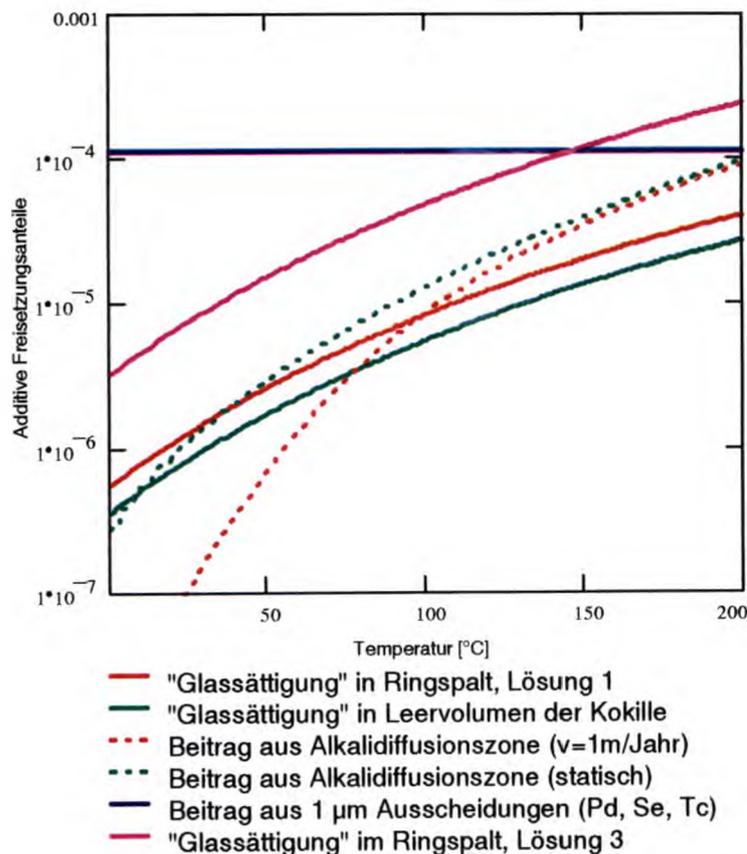


Abbildung 19: Additive Beiträge zum Quellterm (gemäß Gleichungen 30 a-d)

Die Betrachteten additiven Beiträge sind klein im Vergleich zu den in Abbildung 18 betrachteten zeitabhängigen Freisetzungsmengen. Eine Ausnahme bilden unter Umständen Phasenausscheidungen. Eine Verbesserung des Quellterms im Hinblick auf das zu prognostizierende Verhalten von Phasenausscheidungen wäre wünschenswert. Wasserdiffusion und zugehöriger Ionenaustausch liefern nur kleine Beiträge zur Glaskorrosion.

Schlußfolgerungen

Die Quelltermentwicklung kann heute schon in weiten Bereichen auf einem klaren Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen aufbauen. Kurzzeitphänomene, wie die Auflösung von Ausscheidungen im Glas, der Prozeß des Erreichens der Si-Sättigung oder der anfängliche Ionenaustausch können durch additive Terme als instantane Freisetzung simuliert werden. Es wird eine ausgeprägte Abhängigkeit des Korrosionsverhaltens vom Wasserzutrittsszenario und von der Art der zutretenden Lauge erwartet. Die größten Unsicherheiten resultieren aus dem Langzeitkorrosionsprozeß. Hier sind die Unsicherheiten in den letzten 10 Jahren nicht wesentlich reduziert worden. Deshalb wird der experimentell beobachtete Trend ständig abnehmender Korrosionsraten nicht auf lange Zeiten außerhalb der Meßerfahrung extrapoliert, sondern es wird mit einer bei einer gegebenen Temperatur konstanten Langzeitrate als experimentell verifizierte Obergrenze extrapoliert. Der beobachtete Trend zu kleineren Langzeitraten ist in diesem Sinne ein Hinweis auf die Konservativität des gewählten Ansatzes. Laugenart, Dispersions-, Diffusions- und Konvektionsphänomene sind nur bei schnellen Laugenströmen ($>1 \text{ m}^3/\text{a}$) und tiefen ($<150^\circ\text{C}$) Temperaturen wichtig. Bei hohen Temperaturen und/oder kleinen Raten des Laugenflusses, ebenso wie in statischen Korrosionstests domiert die nur temperaturabhängige Langzeitrate das Geschehen.

Anhang

Diskussion des Modells PREDIVER der CEA

Si-Transport durch wachsende Oberflächenschicht als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Glasauflösung.

In den letzten Jahren ist von der CEA in Frankreich ein Modell der Glasauflösung (PREDIVER) parametrisiert worden, in dem Langzeitkorrosionsraten sowohl von natürlichen Analoga (Basaltgläser) und von radioaktiven Abfallgläsern durch Diffusionsprozesse aufgelöster Kieselsäure erklärt werden. Das konzeptionelle Modell ist nicht neu und in der Tat leitet es sich direkt von dem von der Reaktionsaffinität abhängigen Geschwindigkeitsgesetz ab, daß unter bestimmten Randbedingungen Transportprozesse durch die sich an der Oberfläche niederschlagenden festen Korrosionsprodukte hindurch geschwindigkeitskontrollierend werden können. Das Neue im CEA-Modell PREDIVER ist die Anwendung auf die Langzeitkorrosion, während es bisher nur als ein Kurzeiteffekt angesehen wurde. Es handelt sich um die Neuauflage einer alten Diskussion um die Frage, ob die Oberflächenschichten auf Gläsern eine Schutzschicht darstellen, ähnlich etwa Oxidschichten auf einigen unedlen Metallen.

Das Konzept wurde in Referenz 1 und 2 entwickelt. Hier finden wir einen Fit experimenteller Ergebnisse sowohl von statischen Batch Auslaugversuchen wie von dynamischen Versuchen (Glaskorrosion in fließendem Wasser) mit verschiedenen Diffusionskoeffizienten für gelöste Kieselsäure. Die Rückhaltung von Si in der Oberflächenschicht wird dabei mit einem Sorptionsgesetz beschrieben. Kennzeichen des Fits ist es, daß für jedes Experiment ein neuer Diffusionskoeffizient ermittelt wird, weder lassen sich statische und dynamische Daten mit einem einzigen Koeffizienten beschreiben, darüber hinaus sind auch zur Beschreibung von Kurz- und Langzeitdaten

verschiedene Diffusionskoeffizienten nötig. Die resultierenden kleineren Langzeitdiffusionskoeffizienten wurden durch eine Verdichtung der Schicht erklärt. Alternative Erklärungen für die Abnahme der Korrosionsraten mit der Zeit wurden nicht berücksichtigt.

Zur Bewertung der Langzeitvalidität der Annahme geschwindigkeitskontrollierender Si-Diffusionsprozesse in der Oberflächenschicht sollen im folgenden Kurz- und Langzeitprozesse getrennt betrachtet werden. "*Kurzzeit*" bedeutet in diesem Zusammenhang "*weit unterhalb der Si-Sättigung*". Als Kurzzeitphänomen kann dieser Transportprozeß unter bestimmten Bedingungen als validiert angesehen werden, weil es fast die einzige Erklärung ist, mit der abnehmende Lösungskonzentrationen löslicher Elemente (z.B. Bor) in dynamischen Auslaugtests erklärt werden können. Bei höheren Temperaturen spielt der Prozeß aber auch in statischen Auslaugversuchen eine Rolle. So kann nur dadurch erklärt werden, daß die anfänglichen Korrosionsraten in den Salzlösungen 1-3 wesentlich kleiner sind, als es für die bekannten Vorwärtsraten k_p erwartet würde (s. Statusbericht Glas 1997). Typische Diffusionskoeffizienten gelöster Kieselsäure in der Oberflächenschicht liegen bei $D=10^{-13}$ m²/s bei 90°C (s. JSS-Projekt). Anders sieht es bei den Langzeitraten aus: Um diese auch mit Transportprozessen aufgelöster Kieselsäure erklären zu können müßte etwa 100 Mal kleinere Diffusionskoeffizienten verwendet werden, als für die Kurzzeitversuche. Ein von Langzeitdaten abgeleiteter Diffusionskoeffizient von Si(aq) von 10^{-15} m²/s hat bei einem maximalen Konzentrationsgradienten von gelöster Kieselsäure durch eine Oberflächenschicht der Dicke x von $\Delta C/x=10^{-3}$ mol/l/x den gleichen Effekt wie ein Diffusionskoeffizient von $2 \cdot 10^{-20}$ m²/s für Wassermoleküle über die gleiche Distanz im Glas und einem hier maximal möglichen Konzentrationsgradienten von $\Delta C=50$ mol/l/x. Dies kommt bereits in die Nähe von Diffusionskoeffizienten von Wasser im trockenen Glas von ca. 10^{-21} m²/s bei 90°C (s. in Abbildung 10), ein Prozeß, der zur Erklärung der Glaskorrosion in Salzlösungen bei hohen Temperaturen herangezogen wurde. Somit kann man die Tatsache, daß man einige Langzeitdaten mit kleinen Diffusionskoeffizienten für Si(aq) fitten kann, nicht bereits als Validierung des Prozesses ansehen. Aber es ist nicht nur nicht bewiesen, daß Si(aq) Transport in den Oberflächenschichten die

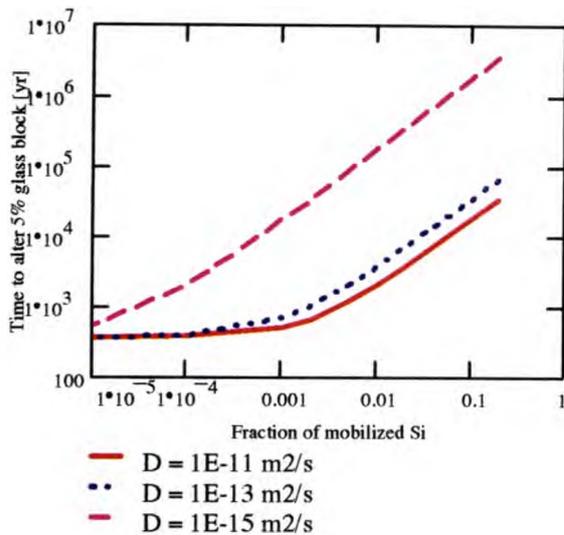
Langzeitkorrosion bestimmt, es ist auch aus zwei Gründen sehr unwahrscheinlich: (1) jede Schutzwirkung der Oberflächenschicht würde nur solange wirksam sein, wie die Langzeitintegrität der Schicht gewährleistet werden könnte und (2) kann die Korrosionsrate nur dann durch Transportprozesse durch die Schicht bestimmt werden, solange dieser Transport schneller erfolgt als die Ablösung von Si von der Außenseite der Oberflächenschicht (s. Abbildung 1). Gerade bei den angenommenen kleinen Korrosionsraten ist das kaum anzunehmen.

Sättigungseffekte in einer konservativen Beschreibung der Glaskorrosion

Das Model PREDIVER geht für statische Bedingungen davon aus, daß letztendlich die Korrosionsrate zum Stillstand kommen würde, wenn Si-Sättigung erreicht wird. Obwohl es inzwischen zum gesicherten Wissen über das Korrosionsverhalten von Gläsern gehört, daß die Korrosionsrate durch Sättigungseffekte abnimmt, muß berücksichtigt werden, daß Sättigungseffekte bei Gläsern eine andere Bedeutung haben als bei Mineralen, weil kein thermodynamisches Gleichgewicht mit der Lösung aufgebaut werden kann. Dies liegt zum einen daran, daß Glas metastabil ist im Vergleich zu einer stoichiometrischen Zahl kristalliner Verbindungen, zum anderen kann Glas nicht durch Ausfällung aus Lösungen gebildet werden. Daraus folgt, daß die Korrosionsrate prinzipiell nicht zum Stillstand kommen kann, und Langzeitumwandlungsprozesse die Regel und nicht die Ausnahme sind. Dementsprechend gibt es zwar viel Minerale, die älter als 100 Mio Jahre sind, aber kaum Gläser. Insoweit ist das Model PREDIVER nicht konservativ und kann das zu erwartende Verhalten von HAW-Gläsern unter Endlagerbedingungen leicht unterschätzen. In der Tat zeigen viele Beobachtungen von Glaskorrosionsprozessen bei großen Probenoberflächen in kleinen Lösungsvolumina, daß die Korrosion auch nach Erreichen der Si-Sättigung, wenn auch mit kleinen Korrosionsraten ständig weiterläuft. So konnte z.B. bei der Auslaugung des COGEMA-Glases R7T7 in Mg-reichen Laugen gezeigt werden, daß die Freisetzung von Bor (normiert auf die Zusammensetzung des Glases) ungefähr 10000 mal schneller war, als die von Si bei 110°C.

Ist der Modellteil „Si-Sorption“ im CEA-Modell validiert?

Es gibt viele Daten, die zeigen, daß eine große Menge an aufgelöstem Si des Glases in der Oberflächenschicht zurückgehalten wird, als Bestandteil der Gelschicht, oder von kristallinen Reaktionsprodukten. Si ist der Hauptbestandteil der Oberflächenschicht bei hohem Reaktionsumsatz, so daß man hier kaum von Sorption sprechen kann. Es wird nur eine sehr einfache Gleichung zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der Fraktion f von rückgehaltenem Si in PREDIVER verwendet $f=a+bC$. Da keine weitere Gleichung in PREDIVER die Si-Rückhaltung beschreibt, läßt sich f direkt aus der Differenz der Freisetzung eines löslichen Elements und der von Si ermitteln. In PREDIVER wird ein Wert von $f = 0.8$ als typisch für Langzeitprozesse angegeben. Andererseits bedeutet die oben zitierte 10000 fach höhere Borauslaugung gegenüber Si bei Korrosionstests in Salzlauge, daß f Werte bei hohem S/V durchaus Werte > 0.99999 annehmen können. Die Bedeutung des f -Wertes wird aus der untenstehenden Abbildung deutlich: Es wurde für verschiedene f -Werte (x -Achse als Fraktion mobilisierten Si = $1-f$) die Zeit berechnet, die nötig wäre, um 5% eines 415 kg schweren Glasblocks aufzulösen. (Randbedingungen: f -Werte zwischen $f=0.8$ und $f=0.99999$, R7T7-Glaskorrosion bei 50°C und $\text{pH } 7$, $V= 0.183 \text{ m}^3$, $S=2.86 \text{ m}^2$, Wasseraustauschrate von $10^{-4}/\text{d}$ und Diffusionskoeffizienten von $\text{Si}(\text{aq})$ von $D=10^{-11}$, 10^{-13} und $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$. Es wird deutlich, daß der gewählte Zahlenwert von f einen dramatischen Effekt auf die Korrosionsrate hat. Bei $D = 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ sind die vorausgesagten Raten der Glaskorrosion 10000 mal kleiner bei $f=0.8$ als bei $f=0.99999$. Allein hieraus folgt der Mangel an Konservativität und Realismus in PREDIVER.



Der Effekt von f beschreibt einen Pumpeneffekt: Je mehr Si in der Oberflächenschicht des Glases zurückgehalten wird, desto mehr Glas muß aufgelöst werden, um Sättigung zu erreichen.

Bibliographie

- 1 "Glass as a Waste Form and Vitrification Technology - Summary of an international Workshop", National Research Council, National Academy Press, Washington D.C. (1997)
- 2 H. C. Helgeson, W. M. Murphy and P. Aagaard, *Geochim. Cosm. Acta* **48**, 2405-2432 (1984)
- 3 T. Advocat, Thèse du doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1991
- 4 B. Grambow, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **44**, 15-27. (1985)
- 5 B. Grambow, W. Lutze, L. Kahl, H. Geckeis, E. Bohnert, A. Loida, P. Dressler, R. Pejsa, Commission of the European Union : EU 17114 EN (1997)
- 6 B. Grambow, W. Lutze, R. Müller; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **257**, 143 (1992)
- 7 F. Delage, D. Ghaleb, J.L. Dussossy, O. Chevallier, E. Vernaz, *J. Nucl. Mater.*, 1992, **190** 191-197
- 8 F. Delage, These du doctorat, Université Montpellier II (1992)

- 9 L. Werme et al., J. Mater. Res. 5 (1990) 1130-1146
- 10 S. Ricol, Thèse du doctorat (1995)
- 11 Grambow und Strachan, Mat.Res. Soc. Symp. Proc. (1983)
- 12 Robinson und Stokes, „Elektrolyte Solutions“ (1959), Academic Press, New York
- 13 Lapham K.E., J.R. Holloway and J.R. Delaney "Diffusion of H₂O and D₂O in obsidian at elevated Temperatures", Journal of Non-Crystalline Solids, **67**, 179-191 (1984).
- 14 White A.F., "Weathering Characteristics of Natural Glass and Influences on Associated Water Chemistry"; Journal of Non-Crystalline Solids, **67**, 225-244 (1984).
- 15 Federman A.N., "Hydration of Abyssal Tephra Glass"; Journal of Non-Crystalline Solids, **67**, 323-332 (1984).
- 16 W.A. Lanford, C. Burman, Mat. Sci. Res. (Adv. Mater. Cahr. 2) 19 pp 203-8 (1985)
- 17 Doremus, R.H. "Chemical Durability of Glass", In Treatise on Materials Science and Technology **17**, eds. M. Tomozawa and R.H. Doremus, Academic Press, New York, pp. 41-69 (1979)
- 18 Tomozawa H, M. Tomozawa; "Diffusion of Water into a Borosilicate Glass"; J. Non-Crystalline Solids **109** pp. 311-317 (1989)
- 19 James J. Mazer et al., Obsidians and Tektites: Natural Analogues for Water Diffusion in Nuclear Waste Glasses, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **257** (1991)
- 20 I. Tovenà, Thèse de doctorat, Université Montpellier (1994)
- 21 B.Luckscheiter, pers. Mitteilung (1996)
- 22 W. Murphy, Oelkers, Lichtner, Chem Geology (1989)
- 23 D. Buhman, A. Nies, R. Storck, Systemanalyse Mischkonzept, Technischer Anhang 7 (PTE, Juli 1991)