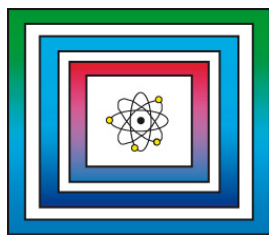


F+E Endlagerung

9Y2013020000

Mineralogisch- mikrostrukturelle Untersuchungen der Auswirkungen von Aufheizprozessen auf Tonsteine



Zwischenbericht

Hannover, April 2021

BUNDESANSTALT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN UND
ROHSTOFFE HANNOVER

F+E Endlagerung

Einfluss geologischer Prozesse auf die Barriereigenschaften von
Tonsteinsformationen (BASTION)

Mineralogisch-mikrostrukturelle Untersuchungen der Auswirkungen
von Aufheizprozessen auf Tonsteine

Zwischenbericht

Autor:	Kneuker, Tilo
Auftraggeber:	Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi)
Auftragsnummer:	9Y2013020000
Datum:	26.04.2021
Geschäftszeichen:	B3.2/B50112-46/2021-0001/001
Gesamtblattzahl:	59

Im Auftrag:

gez. G. Enste

Direktor und Professor G. Enste
Abteilungsleitung B 3 und Projektleitung Endlagerung

Inhaltsverzeichnis	Seite
Verkürzte Zusammenfassung	4
1 Einleitung/Zielstellung	5
2 Thermische Einflüsse auf die Struktur und die Zusammensetzung von Tonsteinen	6
2.1 Einleitung	6
2.2 Laborexperimente zum Einfluss von Temperaturerhöhungen	9
2.3 Natürliche Analoga zur Temperatureinwirkung auf Tonsteine	10
2.4 In-situ-Aufheizexperimente	13
2.4.1 HE-Experiment	13
2.4.2 HE-D-Experiment	14
2.4.3 FE-Experiment	15
3 Methodik der durchgeführten Untersuchungen	15
3.1 Probenahme und Probenlagerung	15
3.2 Auflicht- und Durchlichtmikroskopie	16
3.3 Rasterelektronenmikroskopie mit integriertem EDX-System	16
3.4 Mineralogisch-geochemische Analysen	17
3.5 Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalysen	18
3.6 Aufheizapparatur mit Hochdruckreaktor	18
4 Ergebnisse zum thermischen Einfluss auf Tonsteinproben	20
4.1 Ergebnisse der Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalysen	20
4.1.1 Charakterisierung des Probenmaterials	20
4.1.2 Am Probenmaterial beobachtete Reaktionen und Umwandlungen	22
4.1.3 Fazit der thermischen Analysen	27
4.2 Ergebnisse der Aufheizexperimente im Hochdruckreaktor	28
4.2.1 Charakterisierung des Probenmaterials	28
4.2.2 Experimentdurchführung	30
4.2.3 Untersuchungen der Probenkörper nach den Experimenten	31
4.2.3.1 Trockenes Ausgangsmaterial vor der Versuchsdurchführung	33

Seite

4.2.3.2	Trockene Probenserie unter einem Druck von 200 bar für 65 min und für 7 Tage	34
4.2.3.3	Feuchtes Ausgangsmaterial vor der Versuchsdurchführung	34
4.2.3.4	Feuchte Probenserie nach einer Druckbeaufschlagung mit 200 bar für 65 min und für 7 Tage	35
4.2.3.5	Trockene Probenserie unter einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 80 °C und 120 °C für 7 Tage	36
4.2.3.6	Trockene Probenserie unter einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 160 °C und 200 °C für 7 Tage	38
4.2.3.7	Feuchte Probenserie nach einer Druckbeaufschlagung mit 200 bar und einer Temperatur von 80 °C und 120 °C für 7 Tage	38
4.2.3.8	Feuchte Probenserie nach einer Druckbeaufschlagung mit 200 bar und einer Temperatur von 160 °C und 200 °C für 7 Tage	40
4.2.4	Fazit der Aufheizexperimente im Hochdruckreaktor	41
5	Zusammenfassung und Ausblick	44
	Literaturverzeichnis	47
	Abkürzungsverzeichnis	53
	Tabellenverzeichnis	56
	Abbildungsverzeichnis	57

Verkürzte Zusammenfassung

Autor:	Kneucker, Tilo
Titel:	Mineralogisch-mikrostrukturelle Untersuchungen der Auswirkungen von Aufheizprozessen auf Tonsteine
Schlagwörter:	Endlagerwirtsgestein, Experimente, Gesteinscharakterisierung, Mikrostruktur, thermischer Einfluss, Tonstein

Im Rahmen des Projektes BASTION werden strukturgeologische, mikrostrukturelle, mineralogische sowie geochemische Untersuchungen an Tonsteinen durchgeführt. Ziel dieser Arbeiten ist es, die Auswirkungen von verschiedenen Prozessen wie Deformation und Aufheizung auf Tonsteine im Detail zu untersuchen. Nach StandAG (2017, Anlage 8 zu § 24 Abs. 5) und BMU (2020) dürfen sich durch Temperaturänderungen infolge der Abfalleinlagerung keine Änderungen der Gesteinseigenschaften sowie Änderungen der thermo-mechanischen Gebirgsspannungen ergeben, die zu einem Integritätsverlust, z. B. durch Festigkeitsverlust oder der Bildung von Sekundärpermeabilitäten, im Endlagerbereich führen. Des Weiteren sind gemäß StandAG (2017) thermisch induzierte Mineralumwandlungen im Wirtsgestein zu betrachten.

Der vorliegende Zwischenbericht konzentriert sich auf die durchgeführten Arbeiten im Arbeitspaket BASTION zur Erfassung des thermischen Einflusses auf Tonsteine. Den Schwerpunkt bilden dabei thermische Analysen zur generellen Erfassung von thermisch bedingten Reaktionen in Tonsteinproben über einen größeren Temperaturbereich sowie die Ergebnisse erster gezielter Aufheiz-Experimente im Hochdruckreaktor. Diese Analysen dienen einer Einschätzung der im Tonstein bei Erhitzung ablaufenden Prozesse, die im Mikrogefüge dokumentiert sind, sowie zur Abschätzung der Wärmebeständigkeit des in den untersuchten Tonproben aus verschiedenen Standorten vorkommenden Stoffbestandes.

In Kombination mit Untersuchungen an natürlichen Analoga erlaubt die gewählte Methodenkombination eine Charakterisierung der Auswirkungen von Deformation und Aufheizung auf Tonsteine, unter besonderer Berücksichtigung der Analyse der entsprechenden endlagerrelevanten Prozesse im Tonstein. Die hier vorgestellten Untersuchungsergebnisse repräsentieren einen Zwischenstand und werden durch weiterführende Analysen ergänzt.

1 Einleitung/Zielstellung

Im Hinblick auf die Einlagerung radioaktiven Abfalls besitzen Tonsteine eine Reihe von günstigen Eigenschaften. Tonsteine weisen eine niedrige Permeabilität auf, der Transportmechanismus wird hauptsächlich durch molekulare Diffusion bestimmt (Pearson et al. 2003). Die zeitabhängige Verschließung von künstlichen und natürlichen Rissen kann auf die Quellfähigkeit bestimmter Tonminerale zurückgeführt werden. Zudem haben Tonminerale, bedingt durch die sehr hohe spezifische Oberfläche, eine gute Sorptionskapazität, wodurch der Transport der meisten Radionuklide deutlich verlangsamt wird (Bonin 1998). Ungünstig sind jedoch die geringe Wärmeleitfähigkeit und eine im Vergleich mit anderen Wirtsgesteinstypen nur relativ geringe maximal mögliche Temperaturbelastung von Tonstein (Bräuer et al. 2011). Zudem sind zahlreiche Gesteinseigenschaften, bedingt durch den sedimentären, lagigen Aufbau der Tonmineral-Schichten, anisotrop ausgebildet und müssen im Hinblick auf die räumliche Charakterisierbarkeit der geologischen Barriere (StandAG 2017, Anlage 3 zu § 24 Abs. 3) bewertet werden. Tonsteine bestehen i. d. R. nicht nur aus sehr feinkörnigen Tonmineralen, sondern aus einer Vielzahl von Komponenten, was die Charakterisierung der Gesteine sowie die Analyse der endlagerrelevanten Prozesse erschwert.

Wichtige Einflussfaktoren auf die Barriereigenschaften einer Wirtsgesteinsformation sind die natürliche Deformation durch geologische Prozesse sowie artifizielle Deformation im Rahmen der Streckenauffahrung. Neben den Auswirkungen der Deformation auf die Integrität eines potentiellen einschlusswirksamen Gebirgsbereiches ist auch das Verhalten des Wirtsgesteins bei Erhitzung von Bedeutung. Nach StandAG Anlage 8 zu § 24 Abs. 5 (2017) sollen „die von Temperaturänderungen infolge der Einlagerung der radioaktiven Abfälle betroffenen Gesteinsformationen so beschaffen sein, dass dadurch bedingte Änderungen der Gesteinseigenschaften sowie thermo-mechanische Gebirgsspannungen nicht zu einem Festigkeitsverlust und der Bildung von Sekundärpermeabilitäten im Endlagerbereich führen“. Des Weiteren ist gemäß StandAG (2017) die Temperaturstabilität des Wirtsgesteins hinsichtlich Mineralumwandlungen zu betrachten. Gemäß BMU (2020) ist hinsichtlich der Integrität des einschlusswirksamen Gebirgsbereichs zu prüfen und darzustellen, dass durch die Temperaturentwicklung die Barrierewirkung des ewG nicht erheblich beeinträchtigt wird. Aufgrund von noch ausstehenden Forschungsarbeiten wurde die Auslegungstemperatur an der Außenfläche der Behälter nach § 27 Absatz 4 StandAG (2017) in den verschiedenen Endlagersystemen vorsorglich auf 100 °C festgelegt. Bei dieser Temperatur ist eine negative Beeinflussung des Barrieregesteins durch den geringen Temperatureintrag unwahrscheinlich. Unabhängig davon ist die maximale Temperatur, die keine unzulässige Beeinflussung der Barriereintegrität zur Folge hat, wirtsgesteinsspezifisch noch zu ermitteln.

Der vorliegende Zwischenbericht stellt die im Zeitraum September 2014 bis September 2019 im Rahmen des BASTION-Projektes durchgeführten experimentellen Untersuchungen im Hochdruckreaktor zum thermischen Einfluss bei konstantem Druck und Volumen auf das Mikrogefüge von Tonstein im trockenem sowie wässrigem System und die dabei gewonnenen Ergebnisse dar. Der Schwerpunkt der stofflich-strukturellen Arbeiten liegt auf makro- bzw. mikrostrukturellen Beobachtungen, kombiniert mit ergänzenden, z. T. ortsaufgelösten mineralogisch-geochemischen Untersuchungen. Mittels am Ausgangsmaterial durchgeführter Thermogravimetrie und durchgeführten Differenz-Thermoanalysen wurden thermische Reaktionen und Umwandlungen, die auf unterschiedliche Anteile an temperaturinstabilen Mineralen und variierende bzw. unterschiedlich gebundene Wassergehalte zurückzuführen sind, während der Aufheizung erfasst. Die hier vorgestellten Untersuchungsergebnisse repräsentieren einen Zwischenstand und werden im Projekt BASTION fortlaufend durch weiterführende Analysen ergänzt.

2 Thermische Einflüsse auf die Struktur und die Zusammensetzung von Tonsteinen

2.1 Einleitung

Ein Teil des radioaktiven Abfalls gibt seine Zerfallsenergie in Form von Wärme ab. Ein Endlager soll die eingelagerten Radionuklide dauerhaft von der Biosphäre abschirmen. Bei der Bewertung thermisch induzierter Veränderungen ist zwischen (1) den Auswirkungen des gebirgsmechanischen Spannungszustands im ewG und des umgebenden Gebirges einerseits und (2) den mineralogischen Veränderungen des Wirtsgesteins andererseits zu unterscheiden (EL-KOM 2016; BGR 2016; BGR, in Vorbereitung). Nach Jentzsch (2002) sind die wesentlichen Materialparameter zur Beantwortung von Fragestellung (1), neben der spezifischen Wärmekapazität und der spezifischen Wärmeleitfähigkeit, die elastischen Module, die Viskosität/Plastizität sowie die Dichte und die Bruchfestigkeit. Dabei muss berücksichtigt werden, dass zahlreiche petrophysikalische Parameter eine Temperaturabhängigkeit aufweisen (BGR 2016). Die Temperaturerhöhung führt zu einer Erhöhung der Druckspannungen und zur Expansion des Gebirges, insbesondere im Nahfeld des Einlagerungsbereichs. Als Reaktion auf diese Ausdehnung kann es weiter entfernt von der Wärmequelle zu einer Absenkung der Druckspannungen bis hin zur Entstehung von Zugspannungen kommen. Thermo-mechanisch induzierte Spannungen können daher zu einer Auflockerung des Gebirges und zur Erhöhung der Gebirgsdurchlässigkeit führen.

Nach BGR (2016) ist der Kenntnisstand über die Temperaturverträglichkeit von Tonstein (einschließlich Bentonit) in vielen Bereichen als mäßig, in einigen Fragestellungen als gut

einzuordnen. Deshalb ergibt sich die Notwendigkeit, den Einfluss erhöhter Temperaturen auf die Wirtsgesteinsformation zu untersuchen. Dabei ist innerhalb des Nachweiszeitraums von 1 Mio. Jahren zu beachten, dass das Wirtsgestein nur in einem vergleichsweise kurzen Zeitraum einer erhöhten Temperatur ausgesetzt sein wird. Studien haben gezeigt, dass relevante Temperaturfeldänderungen nach einigen Jahrhunderten abklingen (Jobmann et al. 2017; Alfarra et al. 2020a, 2020b). Mögliche Auswirkungen einer Temperaturerhöhung auf Tonstein wurden z. B. in NAGRA (2002) zusammengefasst:

- Reaktionen mit im Tonstein vorhandenem organischen Material können zur Freisetzung von Kohlenwasserstoffen und zu einer Veränderung der Porenwasserchemie führen.
- Die Illitisierung von Smektit-Lagen in Smektit-Illit-Wechselagerungen und eventuelle Zementation mit SiO_2 führt zu einem teilweisen Verlust der Quelfähigkeit und einer zunehmenden Versprödung.
- Eine thermisch induzierte Beschleunigung von Oxidationsreaktionen (wie der Eisensulfid-Oxidation innerhalb der Auflockerungszone) könnte Mineralneubildungen sowie eine Veränderung der Porenwasserchemie ermöglichen.
- Erhöhung des Porenwasserdrucks und der Gebirgsspannung durch die Temperaturzunahme.

Mengel (2006) fasste Beobachtungen an Bohrkernen natürlich versenkter und diagenetisch überprägter Tonsteine zusammen. Tonminerale mit quelfähigen Schichten (wie z. B. Smektit) treten mit dem Einsetzen diagenetischer Prozesse während der Versenkung gegenüber Illit und Chlorit immer mehr zurück (Abb. 1). Smektit bildet ab einer Versenkungstemperatur von ca. 60 °C erste Smektit-Illit-Wechselagerungsschichten (Mengel 2006). Smektit wird anschließend über die Zwischenstufe von Smektit-Illit-Wechselagerungsmineralen mit höherem Ordnungsgrad (bei Temperaturen zwischen 80 °C bis 110 °C) in Illit-dominierte Wechselagerungen umgewandelt (Pearson & Small 1988). Der Anteil an Illit in den Smektit-Illit-Wechselagerungsmineralen scheint bei Temperaturen von 120 °C bis 140 °C einen Gehalt von 80 % nicht zu überschreiten (Mengel 2006). Mullis et al. (2002) geben für den Übergang von Diagenese zur Anchimetamorphose eine Temperatur von 240 ± 15 °C an. Bei diesen Temperaturen sind kaum noch quelfähige Anteile in den Tonsteinen vorhanden (Abb. 1). Für die letzte Phase der Versenkungs-Diagenese sind Mineralvergesellschaftungen von Illit, Chlorit und Feldspat typisch, die sich auf Kosten von Smektit, Kaolinit und Zeolith gebildet haben (Velde 1995). Bei noch höheren Temperaturen kann es zur Lösung und anschließenden Wiederausfällung von SiO_2 kommen, was zur Bildung von Quarz- und Opalzementen führt, die eine Versprödung des Gesteins fördern und das Selbstverschließungsvermögen herabsetzen können.

Voraussetzungen für die oben genannten natürlichen Prozesse sind hinreichend hohe Temperaturen über genügend lange Zeiträume sowie ein ausreichend hohes Kalium-Angebot für den Prozess der Illitisierung. Das Kalium kann z. B. durch die diagenetisch bedingte Albitisierung von Kalifeldspat bereitgestellt werden (Pearson & Small 1988). Nach NAGRA (2002) ist wegen der im Vergleich zur geologischen Versenkung sehr geringen Zeitdauer des durch den radioaktiven Abfall induzierten Wärmepulses nicht mit einer merklichen Änderung der reaktionsfähigen Bestandteile des Opalinuston zu rechnen. Zu berücksichtigen ist, dass im schweizer Endlagerkonzept die Temperatur des Wärmepulses (ca. 85 °C) nicht oberhalb der Temperatur liegen darf, welche der Opalinuston im Verlauf seiner Versenkungsgeschichte bereits erfahren hat. In Deutschland wurde die zu betrachtende maximale Temperatur an der Behälteroberfläche, wie oben erwähnt, aus Vorsorgegründen auf 100 °C festgelegt.

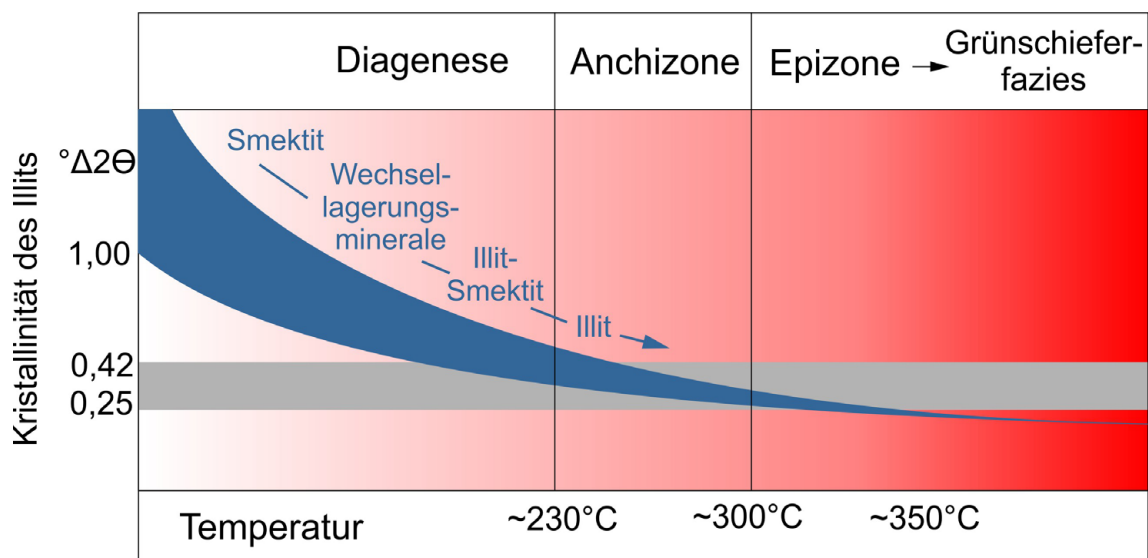


Abb. 1 Mineralogische Veränderungen in Tonsteinen mit steigender thermischer Überprägung. Quellfähige Tonminerale (Smektite) werden zunehmend durch nicht-quellfähige Tonminerale wie Illit ersetzt. Angaben zur Illit-Kristallinität nach Kübler et al. (1979). Aus: ENSI (2010).

Der größte Einfluss der Temperaturzunahme besteht nach NAGRA (2002) in der vorübergehenden Erhöhung des Porenwasserdrucks und der Gebirgsspannung im Wirtsgestein. Numerische Rechnungen haben ergeben, dass der maximal zu erwartende Porenwasser-Überdruck rund 7 MPa beträgt. Bei einer nach NAGRA (2002) in der vorgesehenen Endlagertiefe vorhandenen effektiven Totalspannung von ca. 8 MPa wird dies außerhalb der Auflockerungszone nicht zur Bildung von thermisch induzierten Rissen bzw. Sekundärpermeabilitäten führen.

2.2 **Laborexperimente zum Einfluss von Temperaturerhöhungen**

Befunde aus laborativen Untersuchungen zur Temperaturbeständigkeit von Tonstein existieren nur untergeordnet. Hauptsächlich konzentrierten sich Laborarbeiten, die den thermischen Einfluss berücksichtigen, auf die Bestimmung von physikalischen Parametern wie die im Tonstein anisotropen, thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Weitergehende Laborexperimente wurden u. a. von Zhang et al. (2007a) sowie Zhang (2011) an Opalinuston-Proben aus Mont Terri durchgeführt.

Ein Anstieg der Temperatur von 90 °C auf 120 °C erhöhte den von Zhang et al. (2007a) experimentell bestimmten Porenwasserdruck auf Maximalwerte von bis zu 14 MPa bei einem von außen aufgebrachten Manteldruck von 15 MPa. Die Temperaturerhöhung führte bei den untersuchten Tonsteinproben zudem zu einem beschleunigten Kriechverhalten, wenn diese nicht zuvor signifikant entsättigt wurden. Unter undrainierten Bedingungen führt die Temperaturerhöhung somit zu einem verstärkt duktileren Verhalten. Bei erhöhten Temperaturen von über 70 °C wird das mechanische Verhalten von plastischer Deformation dominiert (Zhang et al. 2007a).

Deformationsversuche bei einer isotropen Spannung von 3 MPa zeigten ab einer Temperatur von 116 °C eine Reduzierung der Festigkeit auf 5 MPa, im Gegensatz zu einer Festigkeit von 20 MPa bei Raumtemperatur (hier $T = 20\text{ °C}$). Diese im Prüfkörpermaßstab erfasste Festigkeitsverminderung lässt sich nach Zhang et al. (2007a) mit der Zunahme des thermisch induzierten Porendrucks erklären, die bei Überschreitung des angelegten Manteldruckes möglicherweise zu einer beschleunigten Bildung von Zugrissen führen kann. Weitergehende mikrostrukturelle Untersuchungen wurden nicht durchgeführt.

Weitere Langzeit-Laborversuche an Callovo-Oxfordium-Tonsteinen von Zhang (2011) zeigten, dass eine Temperaturbehandlung von 50 °C, 100 °C sowie 150 °C an mechanisch vorgeschädigten Proben die potentielle Versiegelung von Rissen (bei einem Manteldruck zwischen 2 - 3,5 MPa über einen Zeitraum von 1,5 Jahren) nicht wesentlich hemmt (Zhang 2011). Bei anschließenden Durchfluss-Messungen kam es zu einer merklichen Abnahme der Wasser-Permeabilität in den untersuchten Proben, die von Zhang (2011) hauptsächlich auf Prozesse wie wasserinduzierte Quellung, Trocknungs-Befeuchtungs-Zerfall und möglicherweise auch Verklumpung der Fließpfade zurückgeführt wurde. Die Wasserpermeabilität der vorerhitzten Tonproben sank innerhalb von 1,5 Jahren von 10^{-17} m^2 auf 10^{-19} m^2 , was vergleichbar mit ungestörtem Tonstein ist.

Für den Vergleich von Gesteinsproben vor und nach der Erhitzung im Rahmen des HE-In-situ-Experiments im Felslabor Mont Terri (siehe Kap. 2.4.1) wurden in Göbel et al. (2006) die geochemische und mineralogische Zusammensetzung, die Korngrößenverteilung, die Wasseraufnahmekapazität, die spezifische BET-Oberfläche, Dichte, Porosität sowie die

Kationenaustauschkapazität bestimmt. Aufgrund der relativ geringen Temperaturbelastung im Wirtsgestein (ca. 40 °C), bedingt durch die Versuchsanordnung des HE-Experiments, wurde von Göbel et al. (2006) jedoch keine Änderung in den oben genannten Parametern beobachtet. Schwankungen in den Datensätzen wurden von den Autoren auf lithologische Variationen innerhalb der tonigen Fazies des Opalinustons zurückgeführt.

2.3 Natürliche Analoga zur Temperatureinwirkung auf Tonsteine

Mann (1987) sowie Littke et al. (1988) untersuchten bituminöse Tonsteine aus Bohrungen im Bereich der thermischen Anomalie des Vlothoer Massives östlich von Osnabrück. Eine Zunahme der Vitrit-Reflexivität R_o von 0,48 % auf 1,45 % zeigt die Zunahme der thermischen Reife der untersuchten Posidonienschiefer-Proben in Richtung des Zentrums des Vlotho-Massives. Für das Bramscher-Vlothoer Massiv wird angenommen, dass die für geologische Zeiträume relativ kurzzeitige, 1 Mio. bis 2 Mio. Jahre währende Erhitzung durch die Intrusion Temperaturen von durchschnittlich 200 °C bis 300 °C in den umgebenden mesozoischen Gesteinen bedingt hat (Büchner 1986). Sowohl Mann (1987) als auch Littke et al. (1988) beschrieben mikrostrukturelle Änderungen im Gefüge der untersuchten Tonsteinproben. Bei den thermisch reiferen Proben wird ein Verlust der sedimentären Lamination beobachtet, die makroskopisch erfassbare Risshäufigkeit scheint hingegen zuzunehmen. Teilweise sind die Risse mit Calcit oder bituminösem Material gefüllt. Littke et al. (1988) beschrieben mit zunehmender Reifung eine Schwarzfärbung des Gesteins, allerdings bei einer überwiegend gleichbleibenden Mineralzusammensetzung. In Proben aus Bohrungen mit geringerer Vitritreflexion R_o sind die Kohlenwasserstoff-generierenden Liptinite (Alginite und Bitumite) strukturell erhalten. Proben mit erhöhter Vitritreflexion R_o zeigen hingegen sekundäre Liptinite anstelle von primären Alginiten und Bitumiten, was für eine höhere organische Reifung des Materials spricht. Die an diesen Proben beobachteten Makro- und Mikrorisse stehen nach Littke et al. (1988) im Zusammenhang mit einer thermisch induzierten Druckerhöhung sowie einem Volumenzuwachs des Porenfluids im Posidonienschiefer. Risse dienen möglicherweise als bevorzugte Migrationspfade für Öl und Gas, wovon höhere Bitumenanteile in den teilweise mit Calcit ausgefüllten Bruchstrukturen zeugen.

Hueckel & Pellegrini (2002) beschrieben ein weiteres natürliches Analogon für Aufheizung von Tonstein in der westlichen Toskana in Italien. Nahe der Ortschaft Orciatico ist eine regional begrenzte Magma-Intrusion in einem pliozänen Ton aufgeschlossen. Die metamorphe Reaktionszone umfasst einen Bereich von bis zu 15 m um den Magmenkörper (Abb. 2). Der Intrusionskörper besteht aus einem Alkali-Trachyt (Sealgit). Nach Benvegna et al. (1988) fand die Platznahme der Intrusion vor ca. 4 Ma statt, die Dauer der Abkühlphase wird auf einige 1000 Jahre geschätzt. Die Intrusions-Temperatur betrug ungefähr 800 °C.

Die laterale Variation in der Mächtigkeit der thermisch beeinflussten Zone schwankt von 2 m seitwärts auf bis zu 6 - 15 m im Hangenden der Intrusion. In der thermisch beeinflussten Zone ist eine metamorphe Überprägung des ehemals plastischen Tons zu beobachten: es hat sich ein grauer, verhärteter Tonstein mit schuppigem Gefüge („scaly clay“) gebildet, der als Thermantit bezeichnet wird.

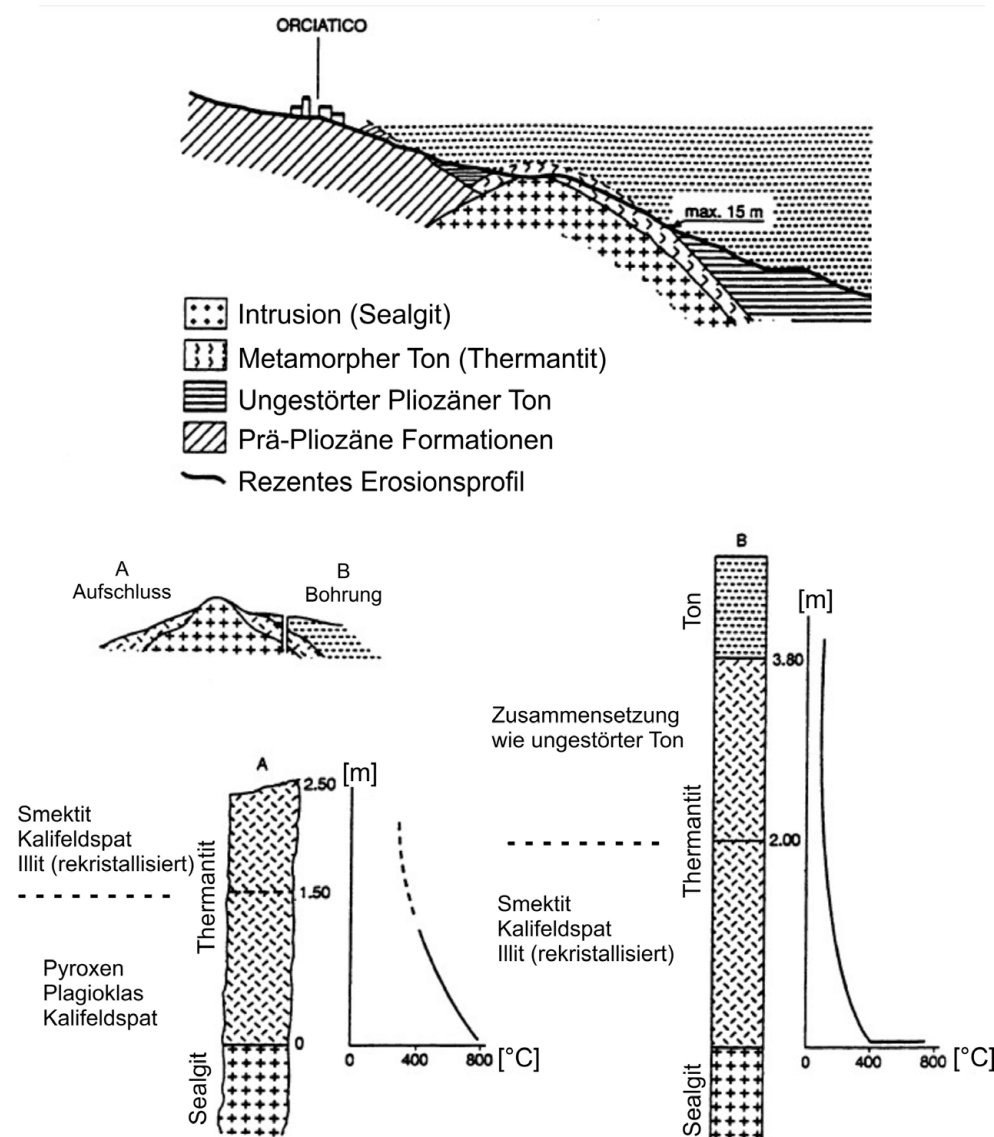


Abb. 2: Geologie des natürlichen Analogons zur Temperaturbeeinflussung von Tonsteinen bei Orciatico, Italien. Geologischer Profilschnitt sowie geologische Profile bei den Lokationen A (Aufschluss) und B (Bohrung). Bei den Profilen erfolgen die Angaben zum Kontakt des metamorph beeinflussten Tonsteins (Thermantit) zu dem magmatischen Gestein (Sealgit) in Metern. Aus: Benvegna et al. (1988).

Die Untersuchungen von Leoni et al. (1986), Benvegna et al. (1988) sowie Hueckel & Pellegrini (2002) belegen, dass der Orciatico-Magmatit die umgebenden tonigen Sedimente physikalisch, chemisch und mineralogisch in einem begrenzten Bereich beeinflusst hat. Physikalisch wurde in der thermisch beeinflussten Zone ein Verlust der Plastizität beobachtet. Die Versprödung führte zur Bildung eines diffusen Systems von Mikrorissen, welches die Permeabilität der tonigen Gesteine erhöhte und möglicherweise eine Lösungszufuhr für die beobachteten Mineralneubildungen ermöglichte (Leoni et al. 1986). Mineralogische Veränderungen betreffen hauptsächlich die Umwandlung von Tonmineralen (Illit, Vermiculit, Chlorit und Smektit-Illit-Wechselagerungen) sowie die Neubildung von Smektit und Feldspat. Bei der Übertragung dieses Analogons auf die Endlagerung radioaktiver Abfallstoffe muss beachtet werden, dass die sehr hohen Temperaturen sowie die relativ oberflächennahe, hydrothermale Zirkulation in einem Endlager nicht gegeben sein werden.

Techer et al. (2006) untersuchten die Auswirkungen der Intrusion eines 1,1 m mächtigen Basalt-Ganges auf Tonsteine am Perthus-Pass am südlichen Rand des französischen Massif Central. Kalium-Argon-Datierungen an verschiedenen Basalt-Gängen der Region ergaben Intrusionsalter von 1,4 bis 2,5 Ma (Gillot et al. 1972). In einer Entfernung von > 1,5 m von dem Intrusionskontakt, bei einer Paläotemperatur von 100 °C bis 150 °C, weist die mineralogische Zusammensetzung des toarcischen Tonsteins keinen signifikanten Unterschied zum unbeeinflussten Bereich auf. In geringerer Entfernung zum Basalt-Gang (bei Paläotemperaturen von 150 °C bis 300 °C) wurde eine schrittweise Lösung von Chlorit und Kaolinit beobachtet, der Gehalt der Smektit-Illit-Wechselagerungen mit erhöhtem Anteil an Illit-Lagen nimmt zu. Zudem kommt es zu einer fast vollständigen Decarbonatisierung. An Fluid-Gesteins-Interaktionen im Zusammenhang mit der Intrusion wurden von Techer et al. (2006) die Ausfällung von Palagonit (basaltisches Gesteinsglas) sowie von Carbonaten beschrieben. Im unmittelbaren Bereich des Intrusionskontaktes wurde ein 30 cm mächtiges Rissnetzwerk beobachtet, das zur Bildung einer Griffelschieferung („pencil cleavage“) führte. Diese strukturellen Diskontinuitäten in der thermisch beeinflussten Zone haben eine Paläo-Fluidzirkulation ermöglicht. Analysen der Strontiumisotope ergaben Hinweise auf eine möglicherweise meteorische Quelle dieser zirkulierenden Fluide (Techer et al. 2006).

Genser (1963) beschreibt einen der seltenen Aufschlüsse des direkten Kontaktes von Vulkangestein zu thermisch überprägtem Opalinuston in Deutschland. Der (inzwischen nicht mehr erhaltene) Aufschluss befand sich in einer ehemaligen Tongrube am Südhang des Schönberges, 1 km westlich von Wittnau (Baden). Der vulkanische Gang zählt zu den zahlreichen Vorkommen von tertiären Eruptivgesteinen am südlichen Oberrheingraben. Das stark zersetzte, basische Gestein dieses ca. 30 cm breiten und relativ steil stehenden Ganges erlaubt nach Genser (1963) keine genauere petrographische Bestimmung. Der im Vergleich zum stark pyrihaltigen, schwarzgrauen Opalinuston etwas hellere Gang streicht mit 115° NW/SE und fällt mit ca. 75° nach Norden hin ein.

An der Grenze des Ganges zum umgebenden Opalinuston wird von Genser (1963) eine makroskopisch sichtbare Kontaktzone beschrieben. In einer Breite von 8 bis 10 cm ist zu beiden Seiten der Gangfüllung im Opalinuston eine enggescharte, gut ausgeprägte Klüftung zu beobachten. Durch die thermische Einwirkung des Ganges wurde das umgebende Tonstein auf einer Breite von 10 - 15 cm zu einem dunkelschwarzen, spröden Gestein umgewandelt, das zudem von einer Vielzahl kleiner, mineralgefüllter Klüfte durchzogen wird. Bei der weißen Kluffüllung handelt es sich vermutlich um Calcit. In dem durch die thermische Belastung stark verhärteten Opalinuston fällt nach Genser (1963) zudem eine ockerbraune bis rostbraune Färbung der zahlreichen Kluffbestege auf, zusammen mit den mineralisierten Klüften ein Hinweis auf eine mögliche Paläo-Fluidzirkulation. Die Orientierung des Ganges und der begleitenden Klüfte ist deckungsgleich mit in der Region häufig anzutreffenden Verwerfungsrichtungen; solch eine Störungszone könnte dem basischen Eruptivgesteinen als Aufstiegsbahn gedient haben.

2.4 In-situ-Aufheizexperimente

Bei den großräumigen In-situ-Langzeit-Erhiterversuchen steht meist die Demonstration der technischen Machbarkeit bzw. Umsetzbarkeit von Teilbereichen des jeweiligen Endlagerkonzeptes im Mittelpunkt, die damit verbundene Entwicklung neuer Technologien und Verfahren sowie die Möglichkeit, vorhandene thermisch-hydraulisch-mechanisch gekoppelte Rechenmodelle zu verifizieren und zu kalibrieren. Alle größeren In-situ-Aufheizversuche im Felslabor Mont Terri wurden bislang innerhalb der tonigen Fazies durchgeführt (Gens et al. 2017). Zu beachten ist, dass die Bestimmung einer Grenztemperatur nicht Bestandteil der bereits durchgeführten, der aktuellen oder der geplanten In-situ-Experimente im Ton bzw. Tonstein war bzw. ist (BGR, in Vorbereitung).

2.4.1 HE-Experiment

Das HE-Experiment im Felslabor Mont Terri bestand aus einem 7,5 m tiefen, vertikalen Bohrloch mit 30 cm Durchmesser, in das ein Heizelement eingebracht wurde (Gens et al. 2017). Der Zwischenraum wurde mit einer geotechnischen Barriere, bestehend aus ringförmigen Bentonit-Blöcken, geschlossen. Mittels einer Vielzahl von Sensoren wurden die eingetragene Wärmeenergie, die Temperatursausbreitung, die Änderung der Porenwasserdrücke, der räumliche Versatz sowie die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit gemessen (Göbel et al. 2006). Die Oberflächentemperatur des Heizelements von 100 °C wurde über 18 Monate gehalten. In der Bentonit-Barriere betrug die Temperatur dementsprechend knapp 100 °C, im Wirtsgestein jedoch nicht mehr als 40 °C. Aufgrund der geringen Temperatur wurden keine auf die thermische Beeinflussung zurückzuführenden Änderungen (mineralogisch sowie mikrostrukturell) im tonigen Wirtsgestein beobachtet.

Die gemessenen Porendrücke zeigten einen Druckaufbau kurz nach dem Start der Aufheizphase an. Danach trat ein gradueller Druckabfall über die zwei Jahre Versuchslaufzeit auf, gefolgt von einem abrupten Abfall des Porendrucks nach Beendigung des Versuchs. Inklinometer registrierten einen akkumulierten Versatz von maximal 5,5 mm, gemessen einige Tage nach dem Ende der Aufheizphase. Danach waren die Versatz-Werte leicht rückläufig (Göbel et al. 2006). Problematisch während der Versuchsdurchführung war das korrosive Milieu im Wirtsgestein, vermutlich hervorgerufen durch saline Porenwässer, was ein Grund für das häufige Sensor-Versagen war (Jockwer et al., 2007).

2.4.2 HE-D-Experiment

Das HE-D-Experiment im Opalinuston in Mont Terri wurde gemeinsam von der ANDRA, der GRS und DBETec durchgeführt (Kull et al. 2006; Gens et al. 2017, Wileveau & Rothfuchs, 2007). Im Rahmen des Experimentes wurde ein elektrisch betriebenes Heizelement in ein 14 m langes Bohrloch mit 30 cm Durchmesser eingebracht. Die Temperatur, der Porenwasserdruck sowie die Versatzbeträge wurden mit über 80 zuvor in Bohrlöchern eingebrachten Sensoren erfasst. Die Leistung des Heizelements wurde stufenweise von 650 Watt in den ersten drei Monaten auf 1950 Watt in den folgenden 8 Monaten erhöht. Die Temperatur betrug am Kontakt zwischen Gestein und Heizelement in den ersten drei Monaten ca. 15 °C bis 43 °C und 100 °C in den darauffolgenden 8 Monaten. In einem Abstand von 0,8 m - 1,4 m vom Heizelement wurden Temperaturen von 45 °C bis 55 °C gemessen, in einer Entfernung von 3,0 m - 3,5 m vom Heizelement erfassten die Sensoren Temperaturen von 22 °C bis 28 °C. Die Porenwasserdrücke wurden mit Hilfe eines Mini-Packer-Systems erfasst. Der initiale Porenwasserdruck im Testfeld schwankte zwischen 0,2 MPa und 1,2 MPa (Gens et al. 2017). Kurz nach der Erhöhung der Leistung auf 1950 Watt wurde ein maximaler Wert von 2,3 MPa bis 4,0 MPa gemessen. Dies wird von Zhang et al. (2007b) auf die verstärkte Mobilisation von Porenwasser bei den erhöhten Temperaturen zurückgeführt. Die Stetigkeit der Druckänderungen sowie der relativ gleichbleibende, hohe Level der Porenwasserdrücke werden von Kull et al. (2006) als Indikatoren dafür herangezogen, dass weder die Erhitzung noch die anschließende Abkühlung eine ausgeprägte thermisch induzierte Rissbildung im Tonstein verursachte.

Makroskopische Untersuchungen an Bohrkernen im Umfeld der Erhitzerzone (zwischen 7,5 m und 8 m Bohrlochteufe) haben keine erhöhte Bruchhäufigkeit in diesem Bereich ergeben (Badertscher et al. 2006). Untersuchungen an drei Dünnschliffen aus diesem Bereich zeigen einige Mikrorisse parallel zur sedimentären Schichtung, die von Badertscher et al. (2006) jedoch nicht auf die thermische Beanspruchung zurückgeführt werden, sondern von den Autoren mit der Beanspruchung beim Bohren erklärt werden.

2.4.3 FE-Experiment

Seit 2011 wird das FE-Experiment („Fullscale-Experiment“) im Felslabor Mont Terri vorbereitet und durchgeführt (Müller et al. 2017). Es soll eine Strecken-Einlagerung nach schweizerischem Endlager-Konzept im Maßstab 1:1 so realistisch wie möglich simulieren. Die zeitliche Entwicklung der thermisch-hydraulisch-mechanisch gekoppelten Prozesse wird mit über 600 Sensoren erfasst (Messung von Temperatur, Druck, Versatz, Feuchtigkeit und Gaszusammensetzung). Nach der Auffahrung einer Einlagerungsstrecke mit 50 m Länge und 3 m Durchmesser (FE-Nische) wurden drei elektrisch betriebene Heizelemente auf Bentonitblöcken installiert. Diese simulierten Einlagerungs-Behälter besitzen jeweils eine Leistung von 1350 W, dies entspricht einer Temperatur von 130 °C bis 150 °C an der Behälteroberfläche und einer Temperatur von 60 °C bis 80 °C im Tonstein (Müller et al. 2017). Der Raum zwischen den Heizelementen und dem Opalinuston wurde mit Bentonitgranulat mittels einer eigens dafür entwickelten Maschine aufgefüllt. Ein 5 m langes Verschlussbauwerk bestehend aus 35 m³ Beton dichtet die Einlagerungsstrecke zum Felslabor hin ab. Nach Start der Heiz-Phase im Dezember 2014 erfolgte eine natürliche Aufsättigung des Bentonits vom Wirtsgestein in Richtung Heizelement. Auf eine künstliche Aufsättigung wurde bei der Durchführung des FE-Experiments verzichtet. Erste Beobachtungen belegen, dass die vorherrschende Temperaturverteilung hauptsächlich von dem Aufsättigungsgrad der zu Beginn relativ trockenen und daher schlecht wärmeleitenden Bentonit-Barriere beeinflusst wird. Erste Temperaturmessungen zeigen zudem eine gute Übereinstimmung mit begleitend durchgeführten numerischen Simulationen. Der Versuch mit den begleitenden Langzeitmessungen soll einen Zeitraum von mindestens 10 Jahren umfassen.

3 Methodik der durchgeführten Untersuchungen

3.1 *Probenahme und Probenlagerung*

Bei den im Rahmen dieses Zwischenberichtes untersuchten Tonsteinproben handelt es sich um Kernproben aus Bohrungen. Das untersuchte Probenmaterial stammt aus dem Felslabor Mont Terri (Opalinuston, Schweiz), Unterkreide-Tonstein aus der Bohrung Frielingen-9 (NW von Hannover) sowie Callovo-Oxfordium Tonstein aus dem UTL Meuse/Haute Marne (Tab. 1). Sämtliches, zumeist senkrecht zur Schichtung orientiertes Probenmaterial wurde nach der Gewinnung in spezialbeschichteter Folie luft- und gasdicht verschweißt, um eine Alteration der Proben weitgehend zu vermeiden. Das Probenmaterial aus den verschiedenen Lokationen ist in der klimatisierten Lager- und Versuchshalle auf dem BGR-Gelände in Hannover gelagert.

Tab. 1: Probenherkunft und Untersuchungsumfang der im Rahmen des vorliegenden Zwischenberichtes untersuchten Tonsteinproben. COX = Callovo-Oxfordium-Tonstein, DTA = Differenz-Thermoanalyse, KAK = Kationenaustauschkapazität, RDA = Röntgendiffraktometrie-Analyse, RFA = Röntgenfluoreszenz-Analyse und TG = Thermogravimetrie.

Probe	Stratigraphie	Lokation	Bohrung	Teufe [m]	Bemerkung	RDA, RFA, KAK (Gesamtgestein)	Thermische Analysen (TG, DTA)	Angangsmaterial für Aufheiz-Experimente
MHM-001	COX	MHM	OHZ 3001	4,70	-	X	X	X
MHM-002	COX	MHM	OHZ 3002	1,66	-	X	X	-
MHM-006	COX	MHM	OHZ 3003	0,82	-	X	X	-
37-05	Aalenium	Mont Terri	BSO-37	6,38	tonige Fazies	X	X	-
16Mt0015	Aalenium	Mont Terri	BWS-I4	1,93	tonige Fazies	X	X	-
16Mt0020	Aalenium	Mont Terri	BWS-I4	11,43	carbonatreich-sandige Fazies	X	X	-
16Fr0012	Hauterive	Frielingen	Frielingen-9	187,92	tonig	X	X	-
16Fr0014	Barrême	Frielingen	Frielingen-9	70,56	organikreich	X	X	-
16Fr0017	Hauterive	Frielingen	Frielingen-9	98,68	carbonatreicher	X	X	-

3.2 *Auflicht- und Durchlichtmikroskopie*

Für die zielgerichtete Untersuchung der Mikrostrukturen der Tonproben wurden polierte Dick- und Anschliffe unter dem Auf- und Durchlichtmikroskop analysiert. Die Polarisationsmikroskopie wurde für allgemeine Strukturanalysen der Tonsteine im mm- bis μm -Maßstab sowie für Übersichtsaufnahmen von größeren Bereichen verwendet. Zum Einsatz kamen ein Polarisationsmikroskop Leica DM RM mit Fluoreszenzeinheit für Durch- und Auflichtverfahren sowie ein Stereo-Zoom-Mikroskop AxioZoom V16 der Firma Zeiss mit automatischer Steuerung für großmaßstäbige Proben. Der begrenzten Tiefenschärfe kann durch „stack“-Aufnahmen mit unterschiedlichem Fokus (entlang der Brennpunktachse) entgegengewirkt werden; diese können anschließend zu einem Einzelfokus-Bild zusammengesetzt werden.

3.3 *Rasterelektronenmikroskopie mit integriertem EDX-System*

In der Ton- bzw. Tonsteinforschung werden Rasterelektronenmikroskope für mikrostrukturelle Analysen, zur Erstellung von Elementverteilungsbildern sowie zur Analyse der Verteilung des Porenraums eingesetzt.

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) Quanta 600 F der Firma FEI im Niedrig-Vakuum-Modus (0,6 mbar) genutzt. Es erlaubt eine Untersuchung auch von wasserhaltigen Proben ohne vorherige Probenpräparation (Bedampfung). Das Elektronenmikroskop ist zudem mit dem EDX-Mikroanalyse-Detektorsystem Apollo XL ausgestattet. Der EDX-Detektor erfasst einen Bereich mit einem Durchmesser von ca. 5 μm . Die REM-Aufnahmen in dieser Arbeit erfolgten unter einer Beschleunigungsspannung von 20,0 kV, bei einer Spotsize von 5,0 (dimensionslos) mit Hilfe des Backscatter-Detektors.

3.4 Mineralogisch-geochemische Analysen

Der qualitative Mineralbestand der untersuchten Tonproben wurde mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie (RDA) ermittelt. Die Messungen wurden an einem PANalytical MPD Pro mit Bragg-Brentano-Geometrie und einer Kupfer-Kathode durchgeführt. Standardmäßig werden die Untersuchungen an analysefeinem (< 20 μm) Pulver (ca. 1- 2 g) durchgeführt. Die Nachweisgrenze ist phasenabhängig, sie kann zwischen 1 Gew.-% und 5 Gew.-% variieren.

Die quantitative Analyse des Elementbestandes erfolgt im wellenlängendispersiven Sequenzspektrometer (WD-RFA). Es werden 10 Hauptelemente und 31 Spurenelemente sequentiell bestimmt, die Nachweisgrenze variiert zwischen 0,1 Gew.-% und 1 Gew.-%. Vor der Analyse erfolgt die Bestimmung des Anteils an flüchtigen Bestandteilen durch Glühen von 1 g Probenmaterial bei 1030 °C für 10 Minuten in einem Muffelofen (LOI, „Loss on ignition“). Die anschließenden Messungen erfolgten an einem PANalytical Axios Spektrometer mit Rhodium-Quelle. Die Angabe der Gehalte der Hauptelemente erfolgt umgerechnet als Oxid-Verbindung in Gewichtsprozent, Spurenelemente werden in mg/kg oder ppm („parts per million“) angegeben.

Die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität (KAK) erfolgte auf der Grundlage des Verfahrens von Meier & Kahr (1999), d. h. nach Calcit-Sättigung von ca. 1 g Probenmaterial unter Nutzung eines Cu(II)Triethyltetramin-Komplexes („Cu-trien-Methode“). Die Reproduzierbarkeit für diese Methode schwankt zwischen 1 und 4 $\text{cmol}(+)^{-1}$. Die Kationenaustauschkapazität ist ein Maß für die austauschbaren Kationen im Tonstein und somit für die Zahl von negativen Bindungsplätzen auf den Tonmineraloberflächen. Zudem stellt sie ein Maß für den Anteil an quellfähigen Tonmineralen (z. B. Smektit oder Illit-Smektit Wechsellagerungen) in einer Probe dar (Frederickx 2018).

3.5 Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalysen

Physikalische und chemische Eigenschaften eines Substanzgemisches können mittels thermischer Analysen als Funktion der Temperatur bestimmt werden. Bei der Thermogravimetrie (TG) wird die Masseänderung einer Probe während eines vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programmes gemessen. Eine Änderung der Masse tritt durch thermisch bedingte Zersetzung oder durch Reaktionen der Probe mit der Gasphase auf. Bei der Differenz-Thermoanalyse (DTA) wird die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einem thermisch inerten Referenzmaterial mittels Thermoelementen gemessen. Die daraus resultierende Aufheizkurve charakterisiert qualitativ die Energieänderungen, die u. a. durch Reaktionen, Phasenumwandlungen und Aggregatzustandsänderungen hervorgerufen werden (Emmerich 2011). Man unterscheidet zwischen Reaktionen, bei denen Wärme verbraucht (endotherme Reaktion) oder freigesetzt (exotherme Reaktion) wird. Unter dem Begriff „simultane thermische Analyse“ (STA) versteht man die gleichzeitige Durchführung von DTA und TG.

Um qualitativ die Energieänderungen, die u. a. durch Mineralreaktionen, Phasenumwandlungen und Aggregatzustandsänderungen hervorgerufen werden, zu erfassen, wurden kombinierte Differenz-Thermoanalysen (DTA) und Thermogravimetrie-Messungen (TG) durchgeführt. Dies geschah unter Verwendung einer Netzsch 449 F3 Jupiter-Thermowaage, die mit einem DSC / TG-Probenhalter ausgestattet und mit einem Netzsch QMS 403 C Massenspektrometer (MS) gekoppelt ist. Diese Gerätekombination ist mit einem Hochtemperatur-Rohröfen mit SiC-Heizelementen ausgestattet und erlaubt Messungen bis zu einer Maximaltemperatur von 1450 °C. 100 mg pulverförmiges und zuvor bei 53 % relativer Luftfeuchtigkeit equilibriertes Material wurde im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen mit einer Aufheizrate von 10 K / min von der Ausgangstemperatur (25 °C) bis auf 1150 °C erhitzt.

3.6 Aufheizapparatur mit Hochdruckreaktor

Zur qualitativen Erfassung der thermischen Auswirkungen auf die Zusammensetzung und die Struktur von Tonstein wurden Aufheizversuche in Hochdruckreaktor-Systemen durchgeführt (Abb. 3). Spezielles Augenmerk wurde auf die Mikrostrukturen und mögliche Minerallösungsprozesse gelegt. Das System kam u. a. bei Schlosser (2014) und Alpermann & Ostertag-Henning (2017) zum Einsatz, jedoch mit anderer Fragestellung.

Eine präparative Herausforderung war die Herstellung von stäbchenförmigen Tonproben, die so dimensioniert sind, dass sie in die Goldkapseln eingebracht werden konnten. Dieses Vorgehen erlaubte die Beobachtung des Mikrogefüges und etwaige temperaturbedingte Änderungen im zusammenhängenden Gesteinsverband. Als Material wurde in den

methodisch orientierten Untersuchungen der Callovo-Oxfordium-Tonstein aus dem Untertagelabor Meuse/Haute-Marne (Bure) eingesetzt. Alle stäbchenförmigen Tonproben wurden so geschnitten, dass die Schichtung senkrecht zur langen Achse der Probekörper orientiert ist. Die in den Aufheizversuchen eingesetzten Goldkapseln der Firma Heraeus besitzen eine Wandstärke von 0,2 mm, einen Innendurchmesser von 4,6 mm sowie eine Länge von 50 mm. Die Goldkapseln wurden, nach gründlicher Stickstoff-Spülung, mit den gewogenen Tonproben gefüllt und anschließend mittels Zange unter Stickstoff-Atmosphäre verschlossen und verschweißt.

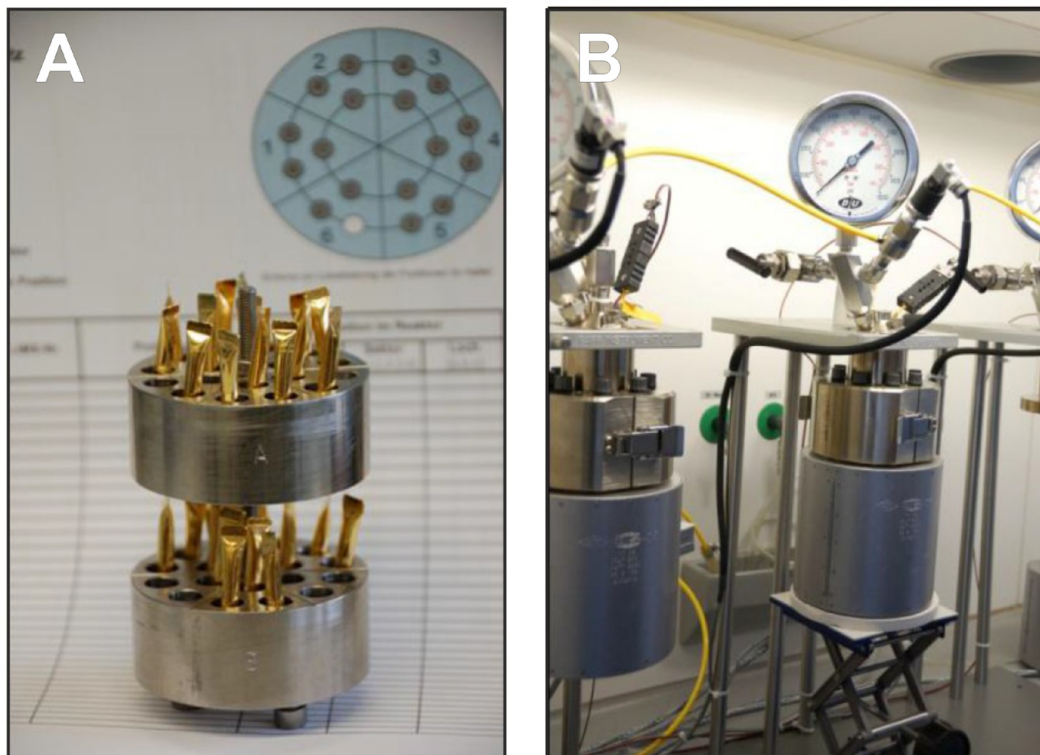


Abb. 3: (A) Goldkapseln in Halterung vor dem Experiment. (B) Hochdruckreaktoren der Firma PARR in Versuchsanordnung. Aufnahmen: C. Ostertag-Henning.

Zur Durchführung der Aufheiz-Experimente wurden die Goldkapseln in Hochdruckreaktoren der Firma PARR (AUTOKLAVE Modell 4740) eingebaut (Abb. 3). Die Druckbeaufschlagung auf die Hülle der Goldkapseln erfolgte mittels Wasser durch eine Spritzkolbenpumpe, ein elektronischer Druckaufnehmer gewährleistete eine Druckkonstanz von $\pm 0,01$ MPa im Reaktor. Die gewünschte Zieltemperatur wurde mittels eines externen Heizmantels innerhalb von 60 min erreicht. Die Temperaturkontrolle mit einer Schwankungsbreite von weniger als einem K erfolgte mittels eines Thermoelements vom Typ J. Zum Beenden der Hochdruck-Experimente wurde mittels Luft- und Wasserkühlung die Innentemperatur des Hochdruck-Reaktors innerhalb von 60 min auf Raumtemperatur gebracht.

Die in den verschiedenen Versuchsreihen variierten Einflussfaktoren sind Reaktions-temperatur, Druck ($p = 0$ bar, $p = 200$ bar), Reaktionsdauer sowie die Wassersättigung (trockenes vs. wässriges System). Nach den Experimenten im Hochdruckreaktor wurden die Goldkapseln zunächst gereinigt und abgewogen, um eine Leckage während des Experimentes durch eine Rückwaage der Goldkapseln auszuschließen. Anschließend erfolgte die mikrostrukturelle Analyse von hochpolierten Anschliffen der Probenkörper mittels Auflicht- sowie Rasterelektronenmikroskop mit integriertem EDX-System.

4 Ergebnisse zum thermischen Einfluss auf Tonsteinproben

4.1 Ergebnisse der Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalysen

4.1.1 Charakterisierung des Probenmaterials

Bei dem für die Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalysen genutzten Probenmaterial handelt es sich um Opalinuston (Aalenium) aus dem Felslabor Mont Terri (Schweiz), Unterkreide-Tonstein aus dem Barrême und Hauterive der Bohrung Frielingen-9 (NW von Hannover) sowie um Callovo-Oxfordium Tonstein (COX) aus dem UTL Meuse/Haute Marne (Tab. 2). Die mineralogische Zusammensetzung wurde mittels Röntgendiffraktometrie-Analysen am Gesamtgestein ermittelt. Als weiterer geochemischer Parameter wurde die Kationenaustauschkapazität (KAK) bestimmt (Tab. 3). Eine detaillierte Charakterisierung der aufgeführten Tonminerale, insbesondere der im Gestein vorhandenen, quellfähigen Illit-Smektit Wechsellagerungen, ist erst nach weitergehenden Diffraktometrie-Analysen der abgetrennten Tonfraktion möglich.

Die untersuchten Proben aus der norddeutschen Unterkreide weisen im Vergleich zum Callovo-Oxfordium-Tonstein aus dem Untertagelabor Meuse/Haute-Marne deutlich mehr carbonatischen Biodetritus mit Korngrößen $> 0,1$ mm auf; dieser ist meist relativ gut erhalten. Mikrofossilien, wie Coccolithen, wurden auch im Callovo-Oxfordium-Tonstein beobachtet. Diese treten jedoch eher vereinzelt im Sediment auf und sind nicht als massenhafte Anreicherungen in Horizonten zu finden. Die tonigen, und zugleich nur wenig organisches Material führenden Abschnitte in der Bohrung Frielingen-9 (z. B. das obere Unterhauterivium; Probe 16Fr0012) entsprechen in ihrer mineralogischen Zusammensetzung am ehesten der tonigen Fazies des Opalinuston im Felslabor Mont Terri (Probe 16Mt0015), was sich ebenfalls in den sehr vergleichbaren Kationenaustauschkapazitäten von ca. $12 \text{ cmol}(+)^{-1}$ widerspiegelt. In der Probe 16Mt0020 aus der carbonatreich-sandigen Fazies aus dem Felslabor Mont Terri zeigt sich der hohe Carbonatanteil hingegen an der deutlich erniedrigten Kationenaustauschkapazität von $3,0 \text{ cmol}(+)^{-1}$.

Tab. 2: Qualitative Angaben zum Mineralbestand des für die Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalysen genutzten Probenmaterials, bestimmt durch röntgendiffraktometrische Messung. Die Nachweisgrenze ist phasenabhängig, sie kann zwischen 1 bis 5 Gew.-% betragen. Die Einheit der Kationenaustauschkapazität ist $\text{cmol}(+)^{-1}$. COX = Callovo-Oxfordium-Tonstein, KAK = Kationenaustauschkapazität, + = Haupt- und Nebenbestandteil, O = Spuren, ± 0 = mit Unsicherheiten behaftet, - = nicht detektiert.

Probe	Stratigraphie	Bemerkung	Quarz	Calcit	Muskovit / Illit	Kaolinit + Chlorit	Dolomit	Pyrit	Feldspat	Siderit	Gips	KAK
MHM-001	COX	-	+	+	O	O	O	O	± 0	-	-	16,6
MHM-002	COX	-	+	+	O	O	O	O	± 0	-	-	14,9
MHM-006	COX	-	+	+	O	O	O	± 0	± 0	-	-	11,3
37-05	Aalenium	tonige Fazies	+	O	O	O	-	± 0	± 0	O	-	8,9
16Mt0015	Aalenium	tonige Fazies	+	O	O	O	-	± 0	± 0	± 0	-	11,6
16Mt0020	Aalenium	carbonatreich-sandige Fazies	+	+	O	O	-	± 0	O	O	-	3,0
16Fr0012	Hauterive	tonig	+	O	O	O	-	O	± 0	-	-	12,6
16Fr0014	Barrême	organikreich	+	+	O	O	-	O	-	-	+	6,8
16Fr0017	Hauterive	carb.-reicher	+	+	O	O	-	-	-	± 0	-	9,7

Im Opalinuston aus dem Felslabor Mont Terri sind keine dunklen, organikreichen Horizonte mit erhöhten Gehalten an organischem Kohlenstoff (> 2 Gew.-%) bekannt, wie sie für die Blättertone aus dem Barrémium (Probe 16Fr0014) oder für den Fischeschiefer aus dem Aptium der norddeutschen Unterkreide typisch sind. In den organikreichen Horizonten ist eine deutliche Pyrit-Anreicherung inkl. sekundärer Gipsbildung zu beobachten. Bei den Callovo-Oxfordium-Proben aus dem Untertagelabor Meuse/Haute-Marne ist, wie zu erwarten, nur eine geringe Variation zwischen den drei räumlich eng beieinanderliegenden Beprobungspunkten festzustellen. Im Gegensatz zu den Proben aus anderen Lokationen wurde hier Dolomit nachgewiesen (Tab. 2). Der höhere Carbonatanteil in den französischen Tonsteinen ist im Gegensatz zum Opalinuston und zu den untersuchten Proben aus der norddeutschen Unterkreide nicht primär an größere Schalenreste und Fossilfragmente gebunden, sondern tritt fein verteilt als siltige Komponente innerhalb der Matrix auf. Diese Unterschiede in der Verteilung der Carbonat-Komponente zwischen Callovo-Oxfordium-Tonstein und Opalinuston sind laut Klinkenberg et al. (2009) für ein unterschiedliches Festigkeitsverhalten der beiden Tonsteine verantwortlich.

Es muss berücksichtigt werden, dass angesichts der geringen Anzahl von beprobten Lokalitäten innerhalb der zu vergleichenden Gesteinsformationen die hier diskutierten Untersuchungsergebnisse nur eine erste Einschätzung und keine abschließende Bewertung darstellen.

4.1.2 Am Probenmaterial beobachtete Reaktionen und Umwandlungen

Die am Probenmaterial beobachteten Reaktionen und Umwandlungen während der durchgeführten Differenz-Thermoanalysen werden in Abb. 4 zusammengefasst. Eine Messkurve entspricht dabei einer Probe aus einem der drei im vorliegenden Zwischenbericht berücksichtigten Standorte. In den folgenden Abbildungen wurde zwischen Opalinuston aus dem Felslabor Mont Terri, Unterkreide der Bohrung Frielingen-9 und Callovo-Oxfordium-Tonstein aus dem UTL Meuse/Haute-Marne differenziert.

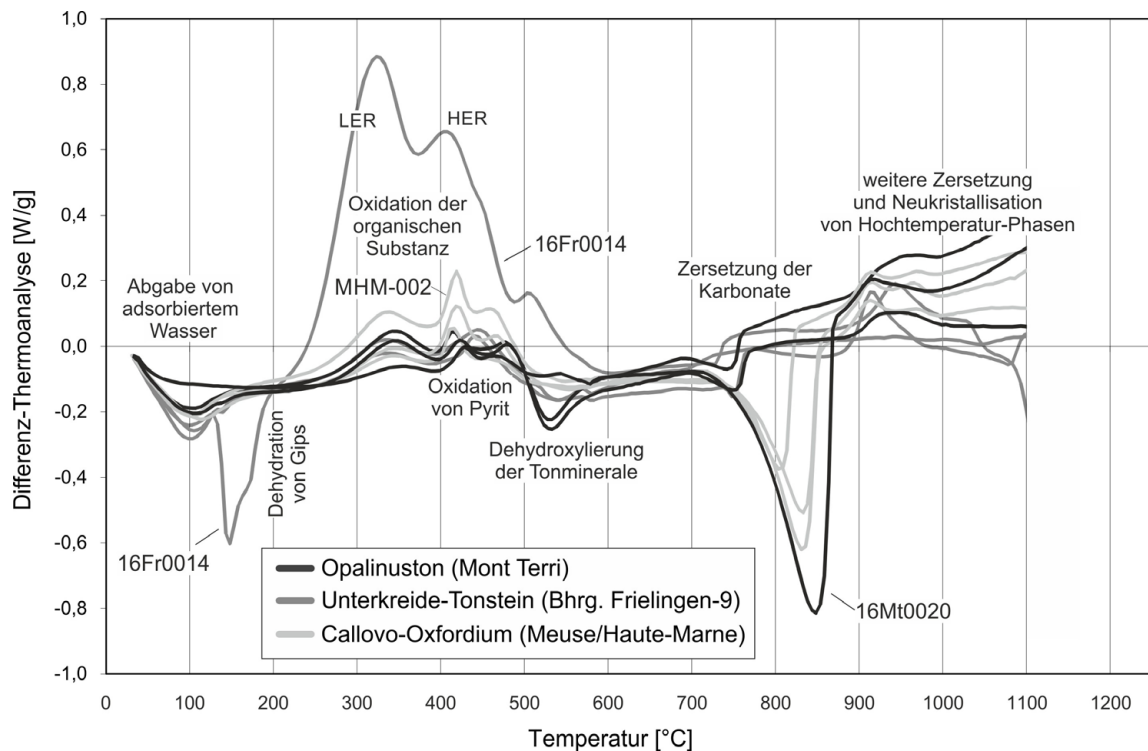


Abb. 4: Wasserabgabe und Umwandlungsreaktionen wie Oxidation und Zersetzung in den Tonproben bei steigender Temperatur (Differenz-Thermoanalyse). Energieänderungen durch exotherme Reaktionen sind im Diagramm positiv, endotherme Reaktionen negativ dargestellt. HER = „high exothermic reaction“, LER = „low exothermic reaction“.

Aus Abb. 4 wird ersichtlich, dass die Abgabe des an die Tonpartikel adsorbierten Wassers im Tonstein schon bei relativ niedrigen Temperaturen im Temperaturintervall zwischen 30 °C bis 150 °C erfolgt (vgl. BGR 2016). Diese Wasserabgabe ist in den DTA-MS Daten durch einen H₂O Peak klar belegt (Abb. 6). Die beobachtete Wasserabgabe ist abhängig von der Wasseraufnahmekapazität sowie vom Wassergehalt der Proben vor der Messung, der nicht den In-situ-Bedingungen entsprechen muss. Berücksichtigt werden muss zudem, dass mit den durchgeführten Analysen nicht zwischen freiem Porenwasser und Zwischenschicht-Kationenwasser unterschieden werden. Die entsprechende Masseänderung des Probenmaterials während der Aufheizung wird in Abb. 5 dargestellt. Die Wasserabgabe im o. g. Temperaturintervall macht bei den durchgeführten Messungen einen Masseverlust von ca. 2 bis 5 Masseprozent aus (Abb. 5). In den Daten zeigt sich ebenfalls eine unterschiedliche Wasseraufnahmekapazität der untersuchten Tonsteinproben; Proben mit einem erhöhtem Sand- oder Carbonatanteil (z. B. Probe 16Mt0020 aus der carbonatreich-sandigen Fazies des Opalinustons) neigen zu einer nur geringen Abgabe von adsorbiertem Wasser (Abb. 5).

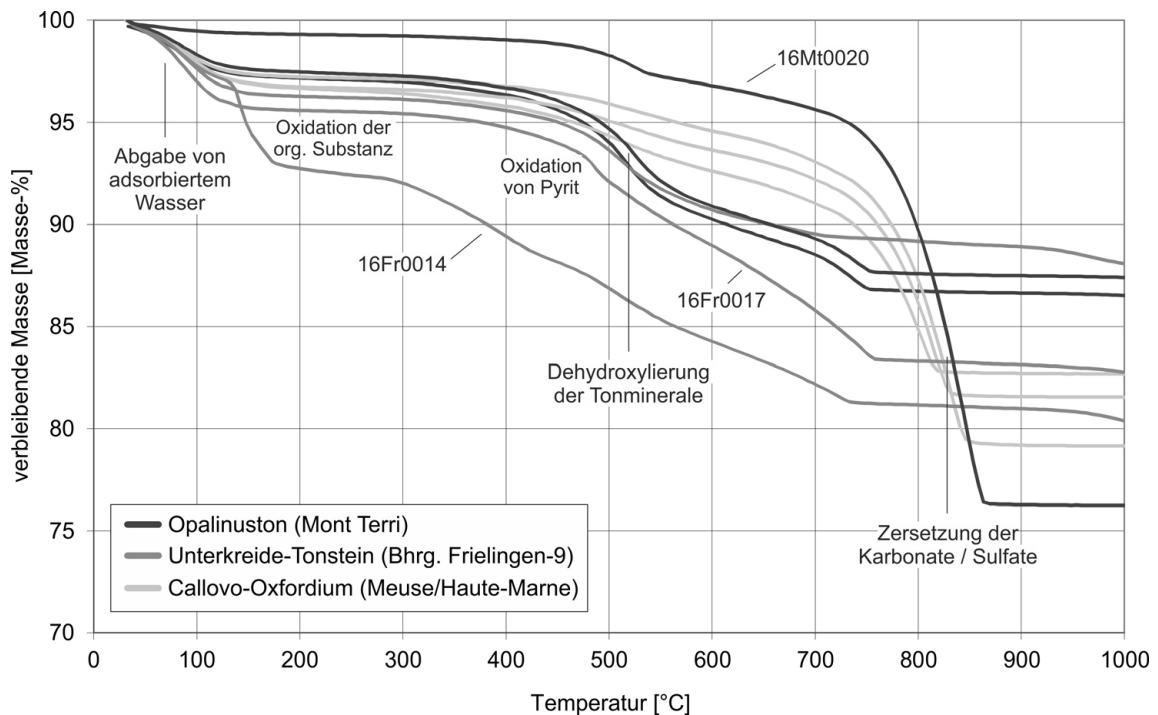


Abb. 5: Die Masseänderung der untersuchten Tonsteinproben gegen die Temperatur während fortschreitender Aufheizung (thermogravimetrische Analyse)

Im Bereich zwischen 130 °C und 190 °C wurde in einer organikreichen Probe aus der Unterkreide (Probe 16Fr0014) eine stark endotherme Reaktion beobachtet (Abb. 4), die auf die Dehydratation von Gips im analysierten Probenmaterial zurückgeführt werden kann. Geochemische und mikrostrukturelle Untersuchungen (Jahn et al. 2018) belegen, dass die Gipsbildung häufig in Zusammenhang mit den im Gestein auftretenden organikreichen Lagen auftritt (Probe 16Fr0014: 3,75 Gew-% C_{org}); das Auftreten von Gips ist auch durch die mineralogischen Analysen im vorliegenden Zwischenbericht dokumentiert (Tab. 2).

Im Temperaturbereich zwischen 250 °C bis 500 °C konnte eine Oxidationsreaktion der organischen Substanz in der Tonprobe 16Fr0014 beobachtet werden (Abb. 4, Abb. 6). Wasser kann durch die Oxidation von organischem Material freigesetzt werden, wofür allerdings eine Sauerstoffzufuhr notwendig ist. In den durchgeführten Versuchen kam es in diesem Temperaturbereich zur Bildung von gasförmigem H_2O und CO_2 , wie DTA-MS Messungen belegen. Die zwei charakteristischen Peaks in Abb. 4 und Abb. 7 bestätigen, dass es sich bei dem angetroffenen organischen Material um eine Mischung aus leichten und schwereren oxidierbaren organischen Verbindungen handelt (Satoh, 1984; Friedrich et al., 1996). Die Fläche unter den beiden Peaks repräsentiert dabei die entsprechenden Reaktionsenthalpien der LER („low exothermic reaction“) und HER („high exothermic reaction“).

Nach BGR (in Vorbereitung) findet im Temperaturbereich zwischen von 250 °C und 450 °C ebenfalls die Zersetzung der Fe- und Al-Hydroxide statt, die in Tonsteinen z. B. als Goethit auftreten können, wenn auch eher untergeordnet (< 2 Gew.-%). Allerdings wurde als Fe-Phase lediglich Siderit mit den angewandten Untersuchungsmethoden tonmineralogisch nachgewiesen (Tab. 2). Diesem Eisencarbonat ist möglicherweise ein CO₂-Peak in den DTA-MS Messungen bei einer Temperatur von ca. 490 °C zuzuordnen (Abb. 7).

Eine exotherme Oxidationsreaktion des Eisensulfid-Mineral Pyrit wurde bei ca. 400 °C beobachtet, was nicht nur in den DTA Messungen, sondern auch durch einen Schwefel-Peak in den DTA-MS Messungen der Gasbildungsprodukte dokumentiert ist (Abb. 8). Dabei ist der Schwefel-Peak in den Proben aus dem Callovo-Oxfordium-Tonstein am ausgeprägtesten.

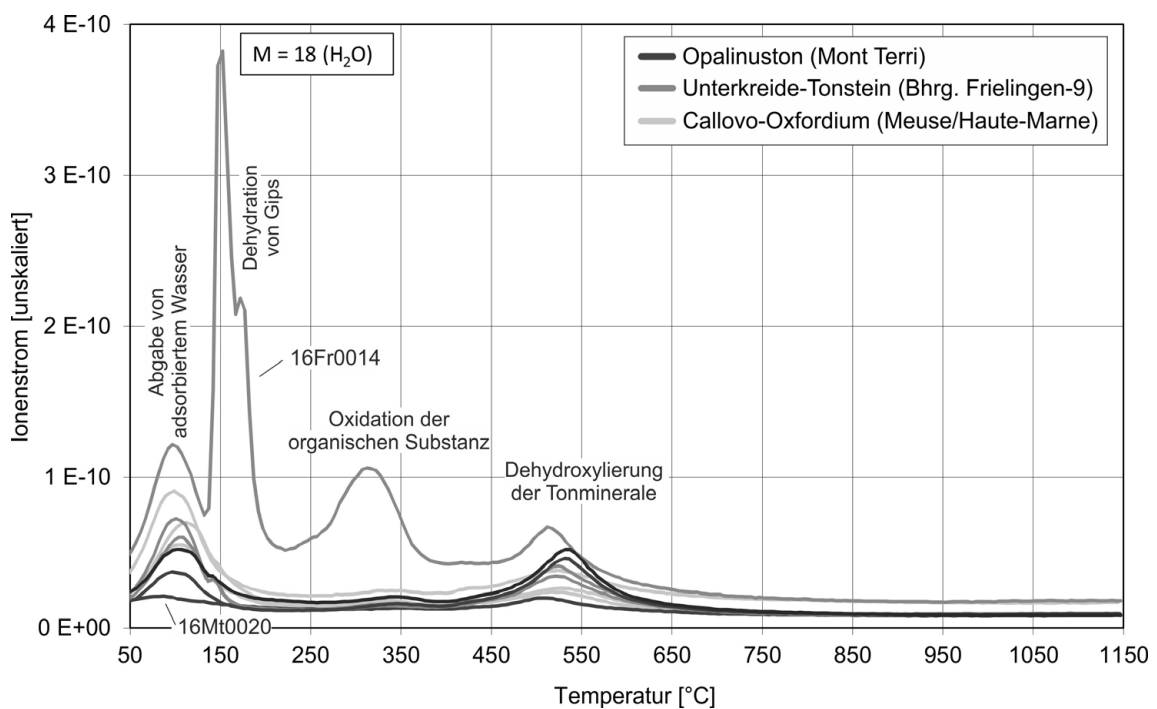


Abb. 6: Das DTA-MS Diagramm zeigt das Entweichen von H₂O (molare Masse: 18 g/mol) gegen die Temperatur während der Aufheizung der Tonsteinproben.

Bei den untersuchten Tonsteinproben erfolgt die Abgabe der Konstitutionswässer, also das in den strukturellen OH-Gruppen der entsprechenden Schichtsilikate gebundene Wasser, je nach Kristallstruktur im Temperaturbereich zwischen 550 °C bis 700 °C durch eine Dehydroxylierungsreaktion (vgl. BGR 2016; BGR, in Vorbereitung). Dies ist, ebenso wie die Abgabe des an die Tonpartikel adsorbierten Wassers bei deutlich niedrigeren Temperaturen, in den Gasbildungs-Messungen durch einen H₂O Peak belegt (Abb. 6). Interessant ist die Beobachtung, dass sich diese endotherme Dehydroxylierungsreaktion in den DTA-Daten (Abb. 4) v. a. in den Mont Terri Proben aus der tonigen Fazies

besonders deutlich zeigt. Dies kann mit dem Auftreten von unterschiedlichen Tonmineralen, die über mehrere funktionale OH-Gruppen verfügen, in dem untersuchten Probenaset erklärt werden. Die zur Verifizierung notwendige, weitergehende Charakterisierung der Tonmineralzusammensetzung ist jedoch anhand der Gesamtgesteinsanalyse (Tab. 2) nicht möglich.

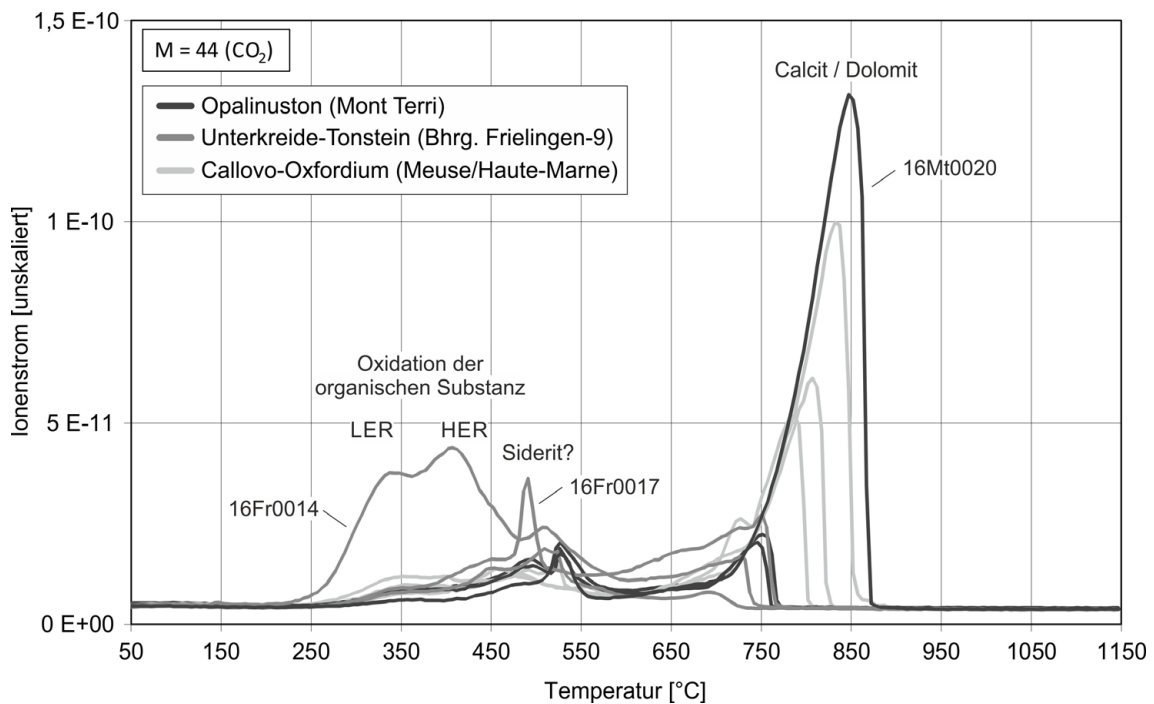


Abb. 7: Das DTA-MS Diagramm zeigt die Bildung von CO₂ (molare Masse: 44 g/mol) gegen die Temperatur während der Aufheizung der Tonsteinproben.

Bei Temperaturen von 740 °C bis 860 °C konnte die Zersetzung von Carbonat-Mineralen beobachtet werden. Im untersuchten Probenmaterial handelt es sich hauptsächlich um unterschiedliche Anteile an Calcit und/oder Dolomit, wie durch die röntgendiffraktometrisch bestimmte mineralogische Zusammensetzung belegt ist (Tab. 2). Dies korreliert mit einem teils sehr drastischen CO₂-Anstieg in den DTA-MS Messungen, der insbesondere in den Proben aus dem Callovo-Oxfordium-Tonstein und der Probe 16Mt0020 aus der carbonatreich-sandigen Fazies des Opalinuston stark ausgeprägt ist (Abb. 7). Die thermisch bedingten Carbonat-Zersetzungsreaktionen machen bei den durchgeführten Messungen, je nach initialem Carbonatgehalt der entsprechenden Tonprobe, einen teils erheblichen Masseverlust von ca. 5 bis 20 Masseprozent aus (Abb. 5).

Ab 900 °C konnte die endotherme Zersetzung der Sulfate-Mineralen (einschließlich Gips) beobachtet werden. Dies geht mit einer teilweise sehr starken SO₂-Bildung einher, wie Gasbildungsmessungen mit DTA-MS klar belegen (Abb.8). Ab 1000 °C erfolgen weitere Zersetzungsreaktionen und eine temperaturbedingte Neu- bzw. Rekristallisation von

Hochtemperatur-Phasen (hauptsächlich Aluminium- und Silizium-Phasen). In diesem Temperaturbereich wurden im untersuchten Probenmaterial sowohl endo- als auch exotherme Reaktionen beobachtet (Abb. 4). Bei einer Temperatur von 1150 °C wurden die thermischen Analysen an den Tonproben schließlich beendet.

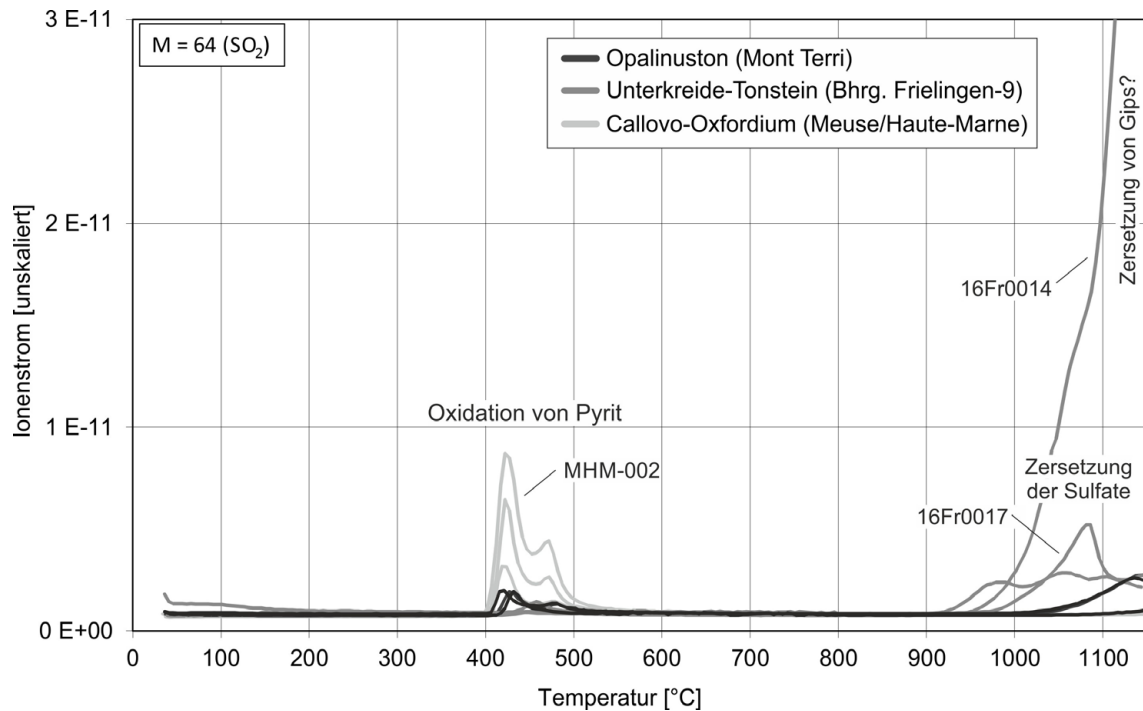


Abb. 8: Das DTA-MS Diagramm zeigt die Bildung von SO_2 (molare Masse: 64 g/mol) gegen die Temperatur während der Aufheizung der Tonsteinproben.

4.1.3 Fazit der thermischen Analysen

Insgesamt zeigen sich für die untersuchten Tonsteinproben über die gesamte betrachtete Temperaturspanne eine Vielzahl an unterschiedlich ausgeprägten thermischen Reaktionen und Umwandlungen, die u. a. auf unterschiedliche Anteile an temperaturinstabilen Mineralen und variierende bzw. unterschiedlich gebundene Wassergehalte zurückzuführen sind. Im Temperaturbereich bis 250 °C sind, basierend auf den durchgeführten DTA und TG Analysen, insbesondere die Wasserabgabe des adsorbierten Wassers, die Dehydratation von Gips sowie die beginnende Oxidation des organischen Materials als wesentliche Prozesse zu nennen. Insbesondere in den Opalinuston-Proben aus dem Felslabor Mont Terri ist auch in den thermischen Analysen die Variation der verschiedenen Faziestypen mit unterschiedlichen Mineralgehalten dokumentiert (vgl. Kneucker & Hammer 2015, Kneucker et al. 2020). Daraus ergibt sich die Notwendigkeit einer detaillierten standortbezogenen Charakterisierung des Wirtsgesteins.

Weitergehende Gasbildungsanalysen an Tonsteinen im Rahmen von Aufheizexperimenten im Hochdruckreaktor (Alpermann & Ostertag-Henning 2017; Helten & Ostertag-Henning 2019) zeigen, dass gasförmiges CO₂ auch schon bei niedrigeren Temperaturen die Menge der gebildeten Produkte dominiert. Dies deutet darauf hin, dass die Bildung von CO₂ aus Lösungs-Fällungsreaktionen zwischen Wasser und dem im Gestein vorhandenen Carbonat sowie aus organischem Material auch bei Temperaturen unter 200 °C eine Bedeutung haben kann (Alpermann & Ostertag-Henning 2017). Berücksichtigt werden muss, dass die mittels thermischer Analysen gewonnenen Daten sich auf das offene System beziehen, das im Endlagersystem v. a. an den Gesteinsoberflächen frisch aufgefahrener Bereiche und Bohrungen existiert. In geschlossenen Systemen steigen bei Aufheizung der Druck und die relative Luftfeuchte hingegen schnell an und verschieben die Desorption und die Abgabe von Kristallwasser generell zu höheren Temperaturen. Der Wissensstand dazu ist allerdings noch als lückenhaft zu bezeichnen (BGR, in Vorbereitung).

4.2 Ergebnisse der Aufheizexperimente im Hochdruckreaktor

4.2.1 Charakterisierung des Probenmaterials

Die für die Aufheiz-Versuche genutzten Probenkörper wurden aus dem Bohrkern OHZ 3001 aus einer Teufe von 4,70 m gewonnen. Die Bohrung wurde in der Galerie GRM im UTL Meuse/Haute-Marne (Frankreich) schichtungsparallel gestoßen. Das Probenmaterial wurde vor seiner Nutzung in den Aufheizexperimenten umfassend charakterisiert. Die Ergebnisse aus den makro- und mikrostrukturellen Untersuchungen der OHZ-Bohrungen finden sich in Kneucker & Hammer (2015) und werden im Folgenden kurz zusammengefasst.

In den Schliffen ist eine teils ausgeprägte Schichtung zu erkennen. Dunkelbraune, tonige Partien und hellere, tonig-siltige Lagen mit durchschnittlich 0,5 mm Mächtigkeit wechseln einander ab. Die einzelnen siltigen Partikel (Carbonat- und Quarzkörner) scheinen keine Vorzugsorientierung aufzuweisen. Muskovite und auch größere tonige Aggregate sind hingegen mit der Schichtung orientiert. Quarzkörner sind überwiegend eckig und nur selten abgerundet, einige Körner zeigen eine undulöse Auslöschung. An Eisensulfiden treten im Callovo-Oxfordium-Tonstein Pyrit und Markasit auf. Die größeren (> 0,5 mm) Eisensulfid-Partikel sind überwiegend parallel zur Schichtung, untergeordnet auch senkrecht zu ihr orientiert. Eisensulfide bis zu einer Größe von 3 mm wurden beobachtet. Sie zeichnen die ehemalige Lage von Hohlräumen, Fossilresten oder Spurenfossilien (Grabungshohlräumen) nach. In den Schliffen ist ebenfalls feinkörniger Pyrit vorhanden. Dieser tritt verteilt innerhalb der tonigen Partien auf und bildet teilweise framboidale Aggregate. Die größten beobachteten Carbonat-Komponenten stellen bis zu 5,3 mm große, längliche Bivalvenbruchstücke dar. Partikelgrenzen sind überwiegend leicht lobat

ausgebildet. Größere, gut erhaltene Fossil-Bruchstücke durchbrechen teilweise die Schichtung und stellen zusätzlich zur Schichtung mögliche Anisotropien dar.

Ergänzend zu der mikrostrukturellen Beschreibung wurden geochemische Analysen zur weiteren Charakterisierung des Materials durchgeführt. Die Analyse der geochemischen Hauptelemente erfolgte mittels Röntgenfluoreszenz-Analytik (RFA). Der SiO₂-Gehalt liegt in den untersuchten Proben im Mittel bei 44,3 Gew.-% bei einer Schwankungsbreite von 40,1 bis 47,6 Gew.-%. Der mittlere Al₂O₃-Anteil wurde mit 11,4 Gew.-% bei einer Variationsbreite von 9,5 bis 13,0 Gew.-% bestimmt (Tab. 3). Im Vergleich dazu beträgt der durchschnittliche Al₂O₃-Gehalt für die tonige Fazies des Opalinustons 19,3 Gew.-%. Die CaO-Gehalte sind relativ hoch im Vergleich zur tonigen Fazies des Opalinustons und liegen bei 14,2 Gew.-% (Variationsbreite: 10,9 bis 18,4 Gew.-%). Der mittlere Fe₂O₃-Gehalt wurde mit 4,31 Gew.-% bestimmt. Die Kationenaustauschkapazität (KAK) beträgt im Mittel 14,0 cmol(+)⁻¹ und ist etwas höher als in der tonigen Fazies in Mont Terri (Tab. 3). Der anorganische Kohlenstoffanteil wurde mittels LECO-Methode bestimmt und beträgt im Mittel 3,2 Gew.-%, dies entspricht einem (rechnerischen) CaCO₃-Gehalt von 26,5 Gew.-%. In Mont Terri wurden für die tonige Fazies CaCO₃-Werte von durchschnittlich 14,0 Gew.-% gemessen (Tab. 3). Der organische Kohlenstoffanteil der untersuchten Proben aus Meuse/Haute Marne liegt im Mittel bei 0,7 Gew.-%, der mittlere Gesamtschwefel-Gehalt wurde mit 0,9 Gew.-% bestimmt.

Die Angaben zur chemischen Zusammensetzung sind für das untersuchte Probenmaterial aus den OHZ-Bohrungen relativ einheitlich, da die Bohrungen parallel zu der Schichtung abgeteuft wurden. Das Probenset verfügt über eine hinreichende Homogenität, um Effekte aufgrund unterschiedlicher Mikrostruktur oder Zusammensetzung während der Aufheizexperimente ausschließen zu können.

Tab. 3: Gegenüberstellung der durchschnittlichen chemischen Zusammensetzung des Callovo-Oxfordium-Tonsteins aus dem UTL Meuse/Haute-Marne (n = 10) und des Opalinustons aus dem UTL Mont Terri (n = 13). MW = Mittelwert. KAK = Kationenaustauschkapazität. Die Nachweisgrenze ist elementabhängig und schwankt zwischen 0,00001 Gew.-% und ca. 1 Gew.-%.

UTL Element	UTL Meuse/Haute-Marne			UTL Mont Terri (tonige Fazies)		
	Min [Gew.-%]	MW [Gew.-%]	Max [Gew.-%]	Min [Gew.-%]	MW [Gew.-%]	Max [Gew.-%]
SiO ₂	40,9	44,3	47,6	39,7	44,2	47,4
TiO ₂	0,58	0,65	0,74	0,76	0,87	0,94
Al ₂ O ₃	9,5	11,4	13,0	17,3	19,3	20,5
Fe ₂ O ₃	3,88	4,31	4,71	5,24	5,80	6,62
MnO	0,04	0,04	0,04	0,05	0,06	0,06
MgO	2,26	2,44	2,54	2,21	2,36	2,62
CaO	10,9	14,2	18,4	4,3	7,3	12,0
Na ₂ O	0,25	0,27	0,29	0,40	0,49	0,71
K ₂ O	2,35	2,77	3,04	2,54	2,82	3,00
P ₂ O ₅	0,05	0,07	0,10	0,17	0,20	0,28
KAK	10,9	14,0	16,6	10,4	11,4	12,2
S _{ges}	0,8	0,9	1,3	0,4	0,6	0,9
C _{org}	0,6	0,7	0,9	0,8	0,9	1,0
C _{carb}	2,5	3,2	4,2	1,2	1,7	2,2
CaCO ₃	20,4	26,5	35,1	10,0	14,0	18,2

4.2.2 Experimentdurchführung

Im Rahmen der experimentellen Arbeiten wurden in enger Zusammenarbeit mit dem Fachbereich „Geochemie der Rohstoffe“ (B1.5) in der BGR mehrere Aufheiz-Experimentserien unter Nutzung von Goldkapseln in Hochdruckreaktoren durchgeführt.

Die ersten Experimentserien umfassten Untersuchungen zur Abschätzung der Auswirkungen von Druck und Feuchtigkeit auf die Tonproben. Die Temperatur wurde dabei auf Raumtemperatur (hier T = 23 °C) belassen, der Druck betrug 200 bar. Für diese Experimentserie wurden vier unterschiedlich vorbehandelte Probensets mit jeweils fünf Probenkörpern angefertigt. Alle stäbchenförmigen Proben wurden so geschnitten, dass die Schichtung senkrecht zur langen Achse der Probenkörper orientiert ist. Ein Probenset wurde ohne Vorbehandlung trocken in Epoxidharz eingebettet, um das Ausgangsmaterial zu charakterisieren sowie mögliche Artefakte bei der Probengewinnung zu identifizieren (Experimentserie 1). Zehn Tonprobenkörpern wurden in Goldkapseln gefüllt und an-

schließlich unter Stickstoff-Atmosphäre verschlossen und verschweißt. Davon wurden fünf Probenkörper „trocken“ eingeschlossen und fünf Probenkörper zusammen mit 200 µl demineralisiertem Wasser in die Goldkapseln eingebracht. Der anschließende Druck-Versuch lief bei einem Druck von $p = 200$ bar (20 MPa) und Raumtemperatur ($T = 23$ °C). Die Verweildauer im Reaktor betrug für diese druckbeaufschlagte Experimentserie 2 65 min und 7 Tage für die Experimentserie 3 (Tab. 4). Ein Druck von 200 bar entspricht dem angenommenen Gebirgsdruck in einer Teufe von ca. 800 m unter der Geländeoberkante bei einer mittleren Gesteinsdichte von $2,5$ g/cm³ (Helten & Ostertag-Henning 2019).

Eine weitere Experimentserie (Experimentserie 4) in Goldkapseln wurde schließlich unter erhöhtem Temperatureinfluss und bei einem Druck von $p = 200$ bar durchgeführt. Die variierenden Temperaturen betragen jeweils 80 °C, 120 °C, 160 °C sowie 200 °C bei einer Dauer von je 7 Tagen. Von jedem Experiment fanden zwei Durchläufe statt, einmal im ungesättigten (trockenen) Zustand sowie feucht unter Zugabe von 200 µl demineralisiertem Wasser. Von gleichartigen Probenkörpern aus Callovo-Oxfordium Tonstein wurden jeweils Doppelexperimente durchgeführt, sodass die Experimentserie aus insgesamt 6 Probenkörpern bestand. Eine Übersicht über die durchgeführten Experimentserien im Hochdruckreaktor findet sich in Tab. 4.

Nach der Versuchsdurchführung im Hochdruckreaktor wurden die Goldkapseln zunächst gereinigt und begutachtet, um ein während des Experimentes gebildetes Leck auszuschließen. Ein nasser Probenkörper desintegrierte während des Versuches oder bei der Öffnung der Probenkapsel vollständig und ging verloren. Anschließend wurden die Probenkörper zwecks Herstellung von Anschliffen in Epoxid-Harz eingebettet. Die mikrostrukturelle sowie mikrogeochemische Analyse von Anschliffen der Probenkörper erfolgte mittels Auflicht- sowie Rasterelektronenmikroskop mit integriertem EDX-System.

4.2.3 Untersuchungen der Probenkörper nach den Experimenten

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen an den Probenkörpern nach Durchführung der diversen, in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Experimentserien zusammengestellt (Tab. 4). Diese basieren auf Beobachtungen an polierten Anschliffen unter dem optischen Auflichtmikroskop sowie am Rasterelektronenmikroskop (siehe Kapitel 3).

Tab. 4: Überblick über die durchgeführten Experimentserien im Hochdruckreaktor. RT = Raumtemperatur (T = 23 °C).

Experimentserie	Trocken (ungesättigt)	Feucht (mit 200 µl H₂O)
Experimentserie 1	0 bar für 0 min, RT	0 bar für 150 min, RT
Experimentserie 2	200 bar für 65 min, RT	200 bar für 65 min, RT
Experimentserie 3	200 bar für 7 Tage, RT	200 bar für 7 Tage, RT
Experimentserie 4a	200 bar für 7 Tage, 80 °C	200 bar für 7 Tage, 80 °C
Experimentserie 4b	200 bar für 7 Tage, 120 °C	200 bar für 7 Tage, 120 °C
Experimentserie 4c	200 bar für 7 Tage, 160 °C	200 bar für 7 Tage, 160 °C
Experimentserie 4d	200 bar für 7 Tage, 200 °C	200 bar für 7 Tage, 200 °C

In Abb. 9 findet sich ein Überblick über die Anschliff-Aufnahmen der Experimentserien 1 und 2, die noch ohne Temperatureinfluss unter Raumtemperatur durchgeführt wurden und in den folgenden Kapiteln 4.2.3.1 bis 4.2.3.4 beschrieben werden.

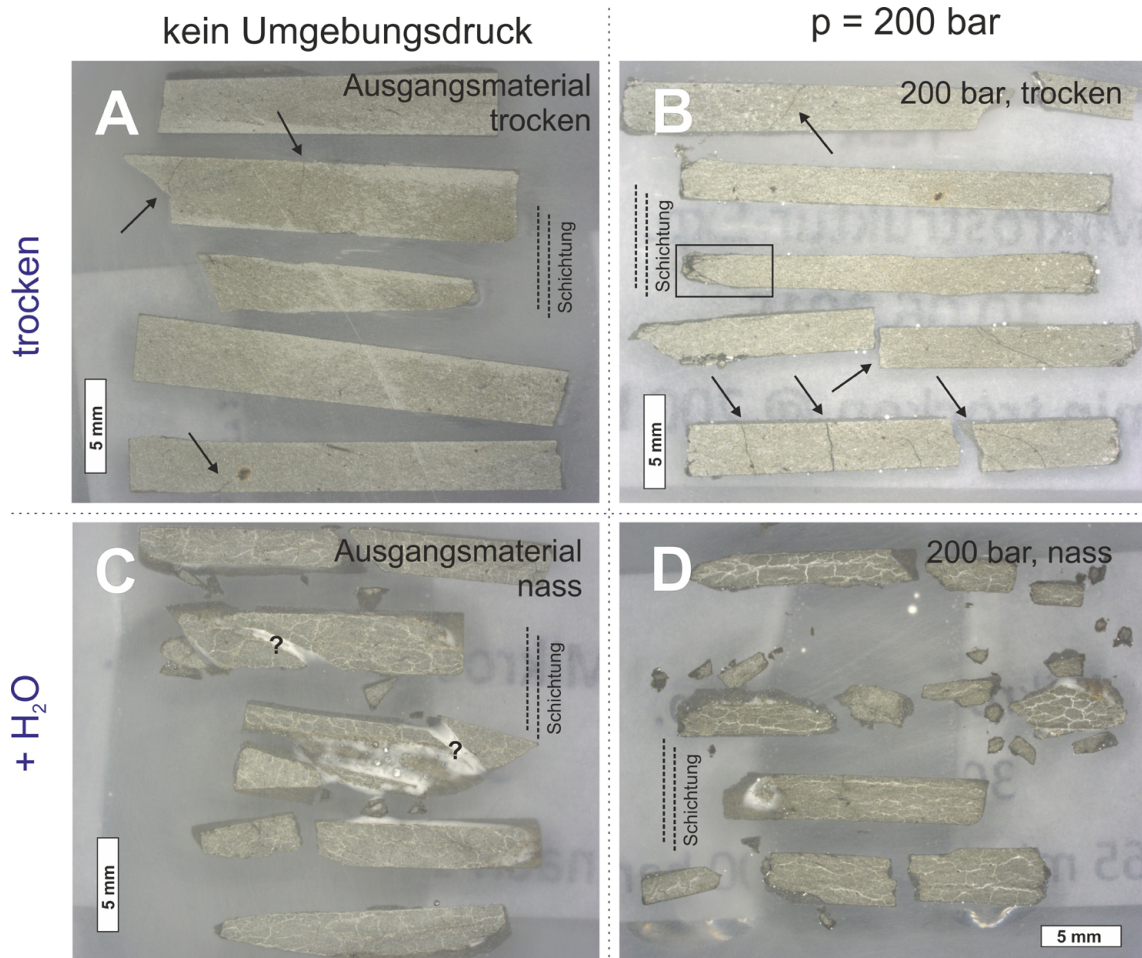


Abb. 9: Überblick über Experimentserien 1 und 2. (A) Ausgangsmaterial nach dem Einbetten. Feine, nicht durchgehende Risse (Pfeile) sind auf den Präparationsprozess zurückzuführen. (B) Versuchsmaterial nach dem Experiment mit einem Druck von 200 bar. Rissstrukturen sind deutlich ausgeprägt (Pfeile), eine Abschrägung ist an der Kante eines Probenkörpers zu erkennen (Rechteck). (C) Probenmaterial vor dem Experiment und nach Behandlung mit demineralisiertem Wasser über einen Zeitraum von 150 min. Bei den mit Fragezeichen markierten Bereichen handelt es sich vermutlich um nicht vollständig abgebundenes Epoxid-Harz. (D) Feuchtes Versuchsmaterial nach dem Experiment mit einem Druck von 200 bar. Zu erkennen sind zellenartige Strukturen, Aufnahmen deuten auf beginnende Rissbildung an diesen Stellen hin. Die Schichtung ist bei allen stäbchenförmigen Proben senkrecht zur langen Achse der Probenkörper orientiert. Alle Aufnahmen im Aufsicht mit parallelen Polarisatoren.

4.2.3.1 Trockenes Ausgangsmaterial vor der Versuchsdurchführung

Untersuchungen an Anschliffen zeigen für das ungesättigte (trockene) Ausgangsmaterial nur wenige Risse, die auf den Bohr- oder Sägeprozess während der Probenkörper-Gewinnung zurückgeführt werden können (Abb. 9A). Diese sind nicht durchgängig vorhanden und unterscheiden sich in Länge, Orientierung und Verlauf von Rissen, die auf Druckbelastung mit und ohne Feuchtigkeit zurückzuführen sind (siehe unten).

Ansonsten entspricht das Gefüge dem Callovo-Oxfordium-Tonstein wie er z. B. von Gaucher et al. (2004) beschrieben wurde. Dunkle Mineralphasen in den Auflicht-Aufnahmen entsprechen Pyrit-Aggregaten, wie sie im untersuchten Material häufig auftreten (siehe Kneucker & Hammer 2015). Quarz ist häufig kantengerundet bei einer durchschnittlichen Korngröße von 23 μm , Calcit tritt relativ häufig „patchartig“ in der Matrix auf. Die tonige Matrix besteht aus plattigen und länglichen Tonaggregaten. Pyrit tritt fein verteilt innerhalb der Matrix oder in größeren Aggregaten von bis zu 500 μm Größe auf.

4.2.3.2 Trockene Probenserie unter einem Druck von 200 bar für 65 min und für 7 Tage

Bei den Experimenten, welche unter trockenen Bedingungen bei einem Druck von 200 bar, aber ohne Temperatureinfluss durchgeführt wurden, dominieren spröde Bruchmuster. Das Probenmaterial, das für 65 min einem Druck von 200 bar in den Reaktoren ausgesetzt war, zeigt mehrere diagonale, durchgehende Rissysteme, die teilweise auffächern (Abb. 9B). Die Öffnungsweiten betragen $< 50 \mu\text{m}$ und sind somit geringer als bei den Experimenten unter Temperatureinfluss. Häufiger wurden Rissstrukturen senkrecht sowie diagonal zur langen Seite der Probenkörper sowie umbiegende Risse beobachtet. An der schmalen Seite der Probenkörper wurde die ursprünglich rechteckige Form einiger Probenkörper durch die Entstehung eines konzentrischen Rissystems abgeschrägt. Dessen Bildung kann vermutlich auf erhöhte Spannungskonzentrationen am schmalen Ende der Goldkapseln unter Druckbelastung im Reaktor zurückgeführt werden.

Bei den Experimenten, welche unter trockenen Bedingungen bei einem Druck von 200 bar über einen Zeitraum von 7 Tagen durchgeführt wurden, zeigen sich die gleichen spröden Bruchmuster. Die beobachteten Rissstrukturen sind meist linear verlaufend, suturartige Ausbuchtungen, wie bei den entsprechenden Experimenten unter Temperatureinfluss, wurden nur sehr untergeordnet beobachtet.

4.2.3.3 Feuchtes Ausgangsmaterial vor der Versuchsdurchführung

Die Probenkörper, die vor der Versuchsdurchführung für 150 min in demineralisiertem Wasser gelagert wurden, zeigen deutliche Unterschiede im Vergleich zum Gefüge der trockenen Probenkörper (Abb. 9C). Risse diagonal und senkrecht zu den langen Seiten der Probenkörper sind vorhanden, allerdings fallen in den feuchten Proben zellenartige Strukturen auf. Durch dieses Rissystem wird das Probenmaterial in gering dimensionierte Bereiche mit einem Durchmesser $< 1 \text{ mm}$ unterteilt. Entlang dieser Zonen kann eine beginnende Rissbildung beobachtet werden kann. Dieser Befund wurde in Rasterelektronenmikroskop-Untersuchungen von Anschliffen der feuchten Probenserie, die einem Druck von 200 bar in den Reaktoren ausgesetzt waren, bestätigt (siehe Abb. 10).

Die in beiden nassen Probenserien (mit und ohne Druck) beobachteten weißen Schlieren (Abb. 9C und D) sind vermutlich auf eine Wechselwirkung zwischen Einbettungsmedium (Epoxid-Harz) und den wassergesättigten Tonproben zurückzuführen. Möglicherweise führte dies zu einem schlechten Abbinden des Einbettungsmediums an diesen Stellen.

4.2.3.4 Feuchte Probenserie nach einer Druckbeaufschlagung mit 200 bar für 65 min und für 7 Tage

Die zellenartige Struktur ist in den feuchten Proben, die über einen Zeitraum von 65 min in den Reaktoren einem Druck von 200 bar ausgesetzt waren, und insbesondere in den 7-Tage-Proben, noch deutlicher zu erkennen (Abb. 9D). Die hellen Rissmuster erscheinen im Rasterelektronenmikroskop dunkel bzw. diffus grau (Abb. 10A und Abb. 10C). Innerhalb dieser Zonen sind zahlreiche eckige Calcit-Partikel sowie flockige Tonaggregate zu finden (Abb. 10D).

Die offenen Risse zeigen im Gegensatz dazu keine mineralische Füllung. EDX-Analysen weisen charakteristische Maxima auf, die auf einen erhöhten Calcit- sowie Kohlenstoff-Gehalt an diesen Stellen hindeuten. Der Kohlenstoff-Gehalt kann ggf. mit der Anwesenheit von Epoxid-Harz in dem geöffneten Hohlraum der Risse erklärt werden. Der erhöhte Calcit-Gehalt ist möglicherweise auf das „Aufflocken“ der Tonminerale zurückzuführen, im Gegensatz dazu bleibt der Anteil an Calcit-Bruchstücken in der Gesteinsmatrix gleich.

Außerdem konnte an den feuchten Proben beobachtet werden, dass die neu entstandenen Risse hauptsächlich Heterogenitäten wie größeren Calcit-Fragmenten folgen (Abb. 10B). Die Schichtung, die senkrecht zur langen Seite der Probenkörper verläuft, scheint nur eine untergeordnete Rolle in der Orientierung der Rissmuster zu spielen.

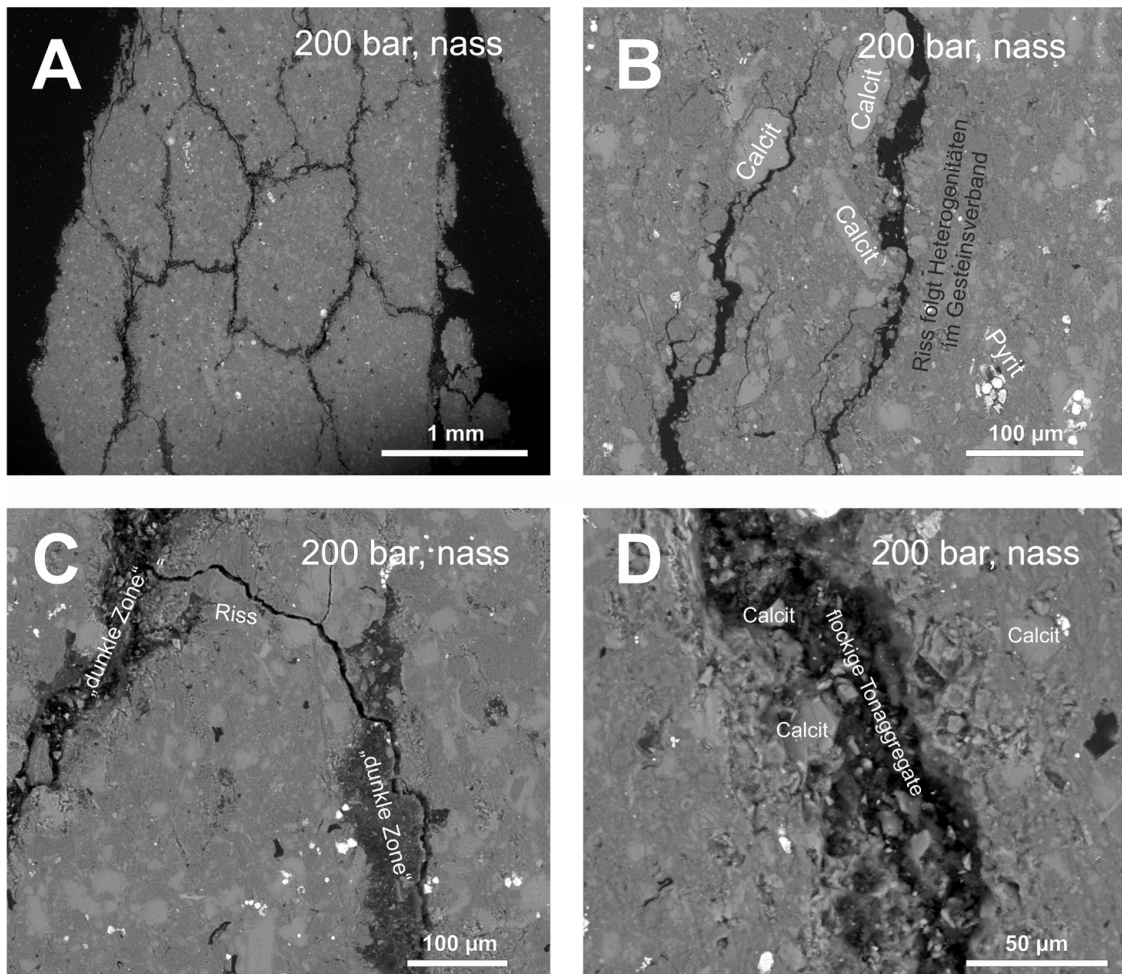


Abb. 10: Überblick über Experimentserie 3. (A) Zellenartiges Rissnetzwerk in einem Probenkörper der feuchten Probenreihe, die einem Druck von 200 bar ausgesetzt war. (B) Offene Risse folgen häufig Heterogenitäten im Gesteinsverband. (C) Dunkle Bereiche werden als Zonen beginnender Rissbildung aufgrund der Feuchtigkeitseinwirkung interpretiert. Ein offener Riss scheint die beiden dunklen Zonen in dem Bildausschnitt zu verbinden. (D) Die Detailaufnahme zeigt flockige Tonaggregate und kantige Calcit-Bruchstücke in der dunklen Zone (C). Alle Aufnahmen entstanden mit dem Rasterelektronenmikroskop und einer Spannung von 20 kV im BSE-Modus, Schichtung S_0 verläuft horizontal.

4.2.3.5 Trockene Probenreihe unter einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 80 °C und 120 °C für 7 Tage

Bei den Versuchen, die im ungesättigten (trockenen) Zustand bei relativ niedrigen Temperaturen durchgeführt wurden, wurde eine Rissbildung bevorzugt im Randbereich der Probenkörper beobachtet. Teilweise sind die Risse entlang von Korngrenzen (hauptsächlich Calcit) suturartig ausgebildet, und ein Hinweis auf Lösungsprozesse, die möglicherweise druckbedingt abgelaufen sind.

Ebenso wie in Kneucker & Hammer (2016) beschrieben, wurden Rissstrukturen senkrecht sowie diagonal zur langen Seite der Probenkörper beobachtet (Abb. 11A). Risse haben eine Öffnungsweite von ca. 10 bis 100 μm . Im Randbereich sind die Bruchmuster deutlicher ausgeprägt. Calcit-Fragmente zeigen häufig intragranulare Risse. Die Risse verlaufen teilweise gezackt bzw. treppenstufenartig, oft folgen sie Inhomogenitäten im Gesteinsverband, wie z. B. größeren Quarzkörnern oder länglichen Fossilbruchstücken.

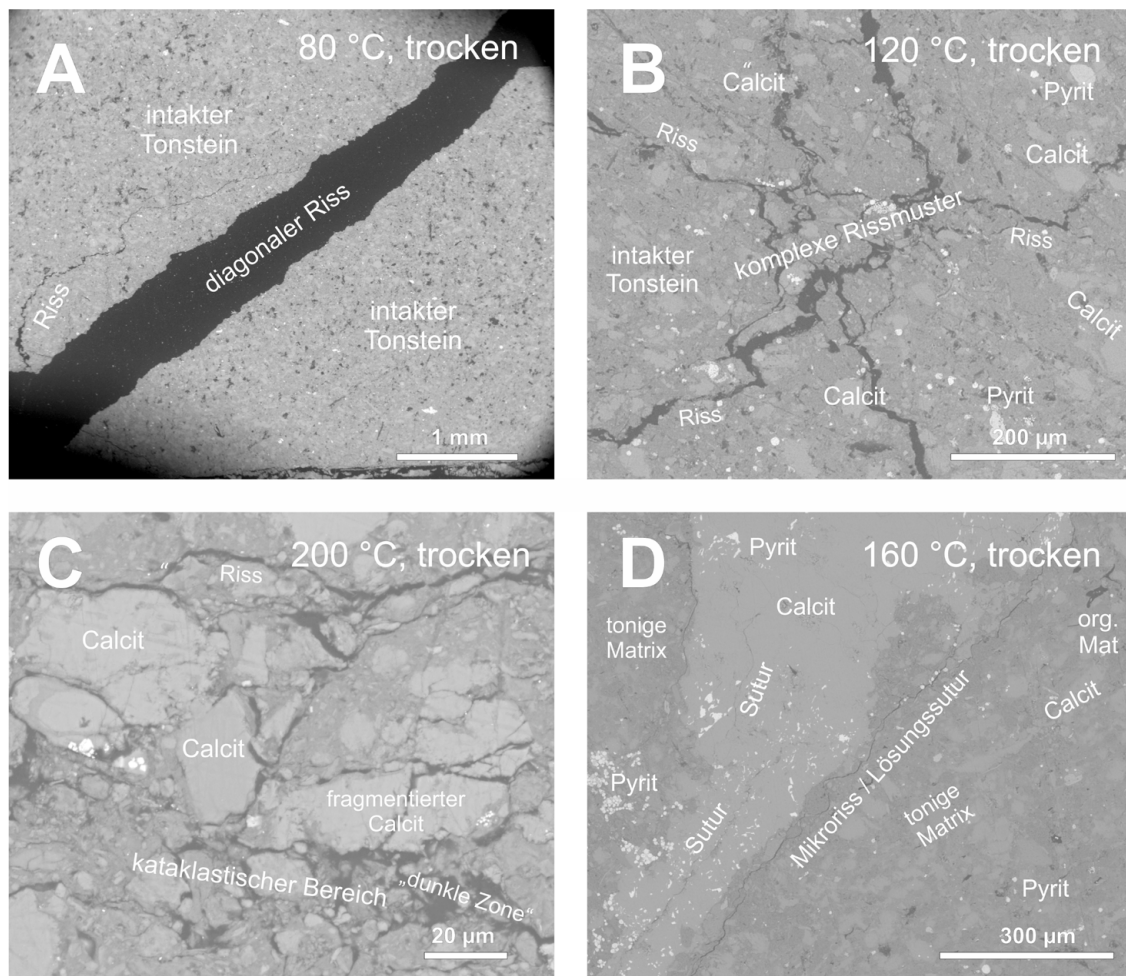


Abb. 11: Überblick über Experimentserie 4 (trocken) mit Druck- und Temperaturbeaufschlagung für 7 Tage. (A) Rissstrukturen diagonal zur langen Seite der Probenkörper wurden in der trockenen Probenserie häufig beobachtet. (B) Komplexe, gezackte Rissmuster treten ab Temperaturen von 120 °C auf. (C) Im Bereich der Bruchstrukturen kann ein aufgelockertes Gefüge entlang der Korngrenzen (Calcit zu Ton) auftreten. (D) Bei 160 °C wurden in größeren Calcit-Körnern Lösungssuturen beobachtet. Alle Aufnahmen entstanden mit dem Rasterelektronenmikroskop und einer Spannung von 20 kV im BSE-Modus, Schichtung S_0 verläuft horizontal.

4.2.3.6 Trockene Probenserie unter einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 160 °C und 200 °C für 7 Tage

Hohe Temperaturen bei trockenem Probenmaterial führen bei den entsprechenden Versuchen zu einer Bildung von zahlreichen Mikrorissen im Probenkörper. Diese sind nicht mehr auf die Randbereiche beschränkt und können teils komplexe, gezackte Rissmuster ausbilden (Abb. 11B). Ihre Häufigkeit nimmt im Vergleich zu den Versuchen bei niedrigeren Temperaturen zu. Der Rissverlauf ist teilweise buchtig bis undulierend, möglicherweise bedingt durch eine höhere Wahrscheinlichkeit von (Druck-)Lösungsprozessen bei erhöhten Temperaturen. Im Aufheizexperiment bei 160 °C wurden in größeren Calcit-Körnern Lösungssuturen beobachtet (Abb. 11D). Hier scheint es zu temperaturgestützten Lösungsprozessen gekommen zu sein.

Im Randbereich der Probenkörper tritt das ursprüngliche Mikrogefüge stärker fragmentiert auf, was (wie bei der Probenserie bei Temperaturen von 80 °C und 120 °C) auf druckbedingte Spannungskonzentrationen am Rand der Probenkörper hindeutet. Die beobachteten Rissmuster verlaufen meist senkrecht oder diagonal zur langen Achse der Probenkörper, was ebenfalls auf druckbetonte Deformation hindeutet, die jedoch, wie oben beschrieben, durch den Temperatureinfluss stärker ausgeprägt ist.

Im Bereich der Bruchstrukturen tritt bei den beobachteten Proben aus den höhertemperierten, trockenen Aufheizversuchen ein aufgelockertes Gefüge entlang der Korngrenzen auf (Abb. 11C). Die Komplexität dieser brüchigen Zonen nimmt in den durchgeführten Aufheizexperimenten zu, bis hin zur Ausbildung eines „kataklastischen Gefüges“ bei den Experimenten, die bei 200 °C durchgeführt wurden.

4.2.3.7 Feuchte Probenserie nach einer Druckbeaufschlagung mit 200 bar und einer Temperatur von 80 °C und 120 °C für 7 Tage

Die im feuchten Zustand durchgeführten Aufheizexperimente unterscheiden sich in den resultierenden Mikrogefügen deutlich von denen der trockenen Experimentserie. Bereits bei relativ niedrigen Temperaturen von weniger als 120 °C wurde die Bildung von charakteristischen, netzwerk- oder zellenartigen Strukturen beobachtet. Dabei trennen zellenartige dunkle Zonen die noch relativ intakten Bereiche des Tonsteins von einem „zersetzten“ bzw. aufgelockerten Gefüge ab (Abb. 12A).

Die intakten Zonen bilden runde bis rechteckige Bereiche mit 400 µm bis 2 mm Durchmesser. Die umgebenden, dunklen Bereiche bilden ein Netzwerk mit durchschnittlich 100 µm Mächtigkeit. Diese haben Ähnlichkeiten zu den Versuchen, die im nassen Zustand bei 200 bar, aber ohne Einfluss von Temperatur durchgeführt wurden, dort waren die Intensität und die Mächtigkeit des „zersetzten“ Gefüges jedoch nicht so hoch. Wie auch

bei der trockenen Experimentserie beobachtet, folgen Risse häufig Inhomogenitäten im Gesteinsverband (Abb. 12B). In den dunklen, netzwerkartigen Zonen wurden Bruchstücke und Fragmente (hauptsächlich spröde brechender Calcit) beobachtet, während die tonige Matrix stellenweise weggelöst scheint. Flockige Tonaggregate sind häufig zu beobachten. Das Auftreten von intragranularen Rissen und fragmentierten Bruchstücken spricht für mechanische Kornzerkleinerung, ähnlich einem kataklastischen Gefüge (Abb. 12C).

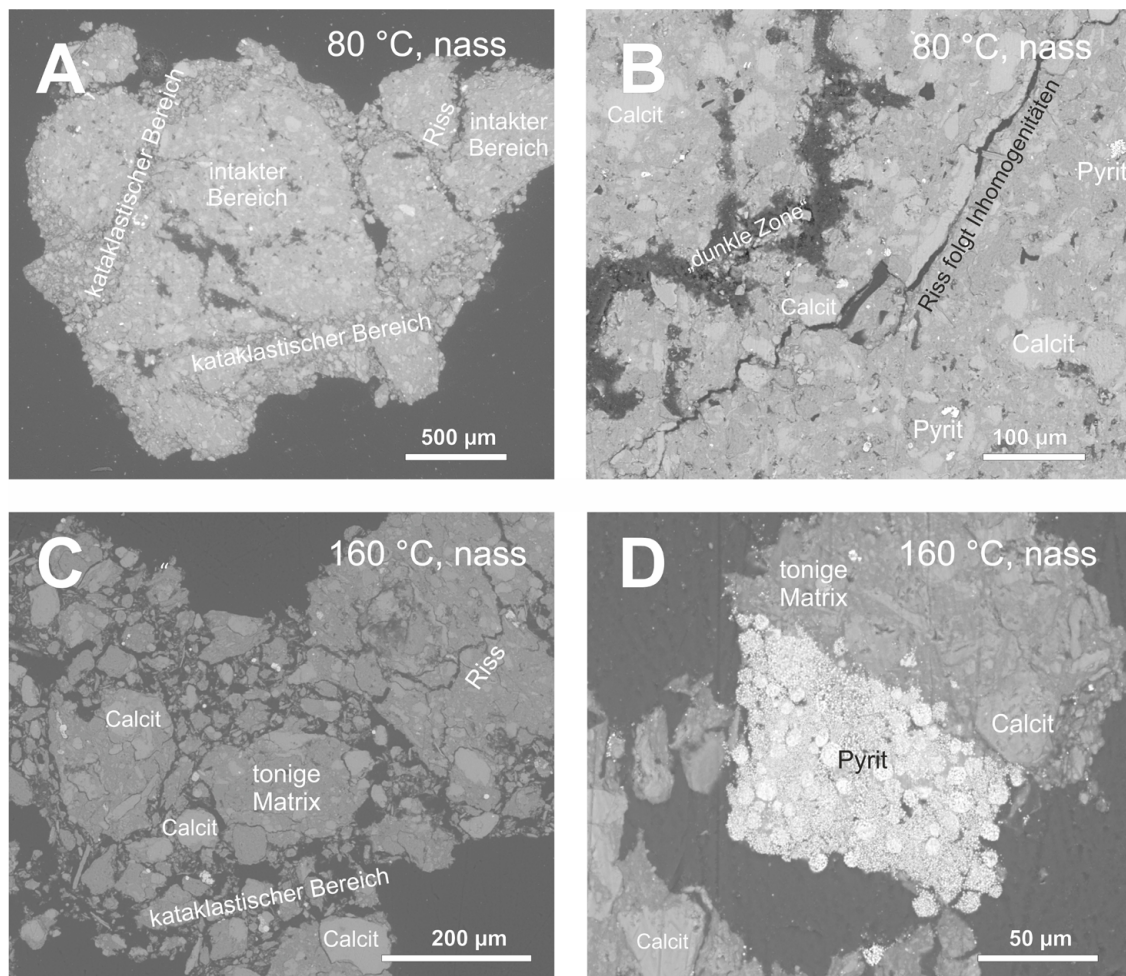


Abb. 12: Überblick über Experimentserie 4 (feucht) mit Druck- und Temperaturbeaufschlagung von 80 °C und 160 °C. (A) Die Bildung von charakteristischen, netzwerk- oder zellenartigen Strukturen konnte in der feuchten Probenserie schon bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden. (B) Risse folgen häufig Inhomogenitäten im Gesteinsverband, wie etwa länglichen Calcit-Bruchstücken. (C) Intragranulare Risse und fragmentierte Bruchstücke führten zur Bildung eines kataklastischen Gefüges in der feuchten Probenserie. (D) Pyritaggregate, die recht häufig in der Matrix auftreten, zeigen auch bei erhöhten Temperaturen keine sichtbaren Umwandlungserscheinungen. Alle Aufnahmen entstanden mit dem Rasterelektronenmikroskop und einer Spannung von 20 kV im BSE-Modus, Schichtung S_0 verläuft horizontal.

4.2.3.8 Feuchte Probenserie nach einer Druckbeaufschlagung mit 200 bar und einer Temperatur von 160 °C und 200 °C für 7 Tage

Im Vergleich zu den bei niedrigeren Temperaturen durchgeführten Aufheizexperimenten nehmen die dunklen, netzwerkartigen Bereiche bei Temperaturen von mehr als 120 °C zu. Auch nehmen die Intensität und die Mächtigkeit des „zersetzten“ zellenartigen Gefüges unter dem entsprechenden Temperatureinfluss weiter zu (Abb. 13A). Brüche und Risse sind nicht mehr so klar definiert wie bei der trockenen Experimentserie. Zahlreiche, nicht immer durchgehende Mikrorisse ziehen sich hauptsächlich entlang von Korngrenzen durch das Tonsteingefüge.

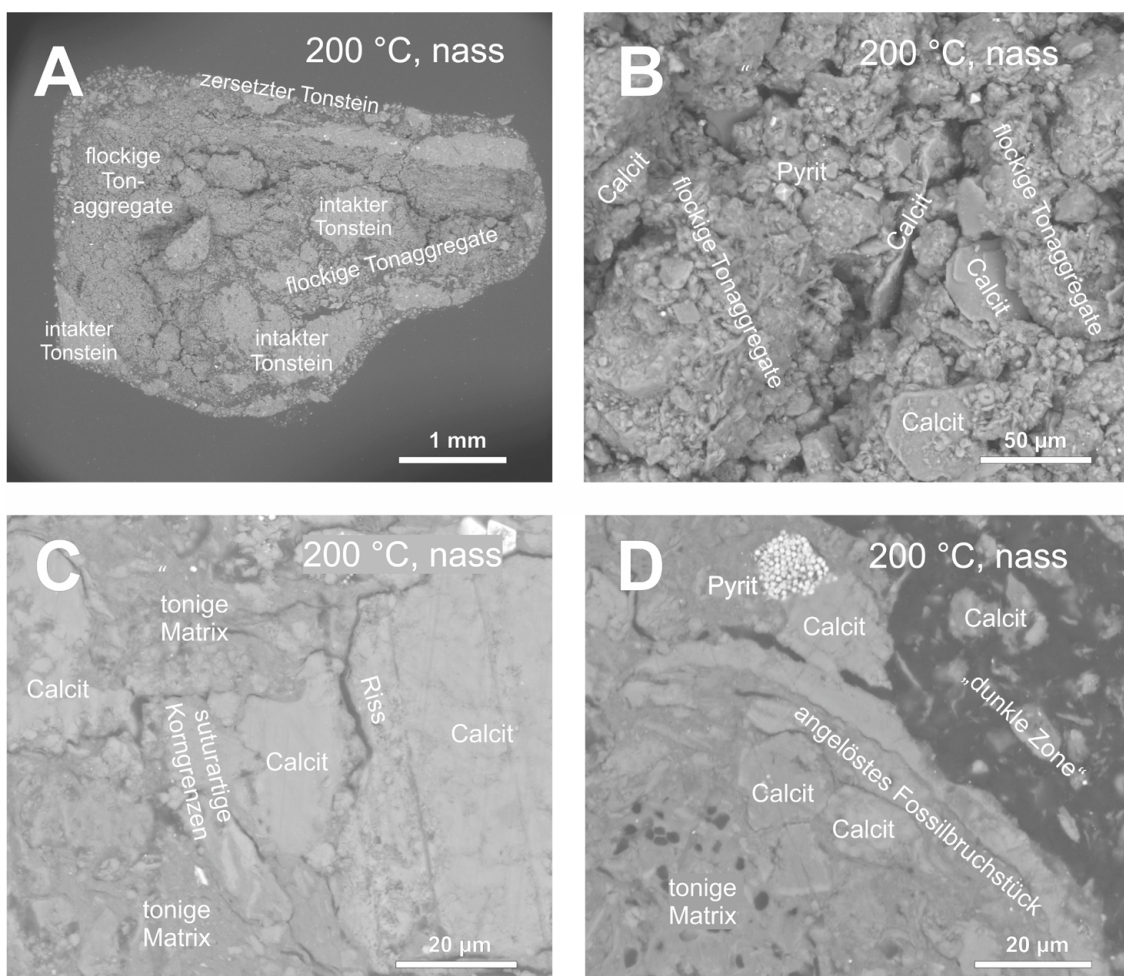


Abb. 13: Überblick über Experimentserie 4 (feucht) mit Druck- und Temperaturbeaufschlagung von 200 °C über 7 Tage. (A) Die Mächtigkeit des netzwerk- bzw. zellenartigen Gefüges nimmt unter Temperatureinfluss weiter zu. (B) Zersetzte, dunkle Bereiche bestehen überwiegend aus flockigen Tonaggregaten, Calcit-Bruchstücken und vereinzelt Pyritkörnern. (C) Calcit mit suturartigen Korngrenzen ist häufiger neben Mikrorissen im Probenmaterial anzutreffen. (D) Pyritaggregate zeigen auch bei hohen Temperaturen keine sichtbaren Umwandlungserscheinungen, im Gegensatz zu den angelösten Calcit-Bruchstücken. Alle Aufnahmen entstanden mit dem Rasterelektronenmikroskop und einer Spannung von 20 kV im BSE-Modus, Schichtung S_0 verläuft horizontal.

Calcit erscheint in den Proben aus der entsprechenden Experimentserie angelöst, suturartige Korngrenzen sind häufiger im Probenmaterial anzutreffen (Abb. 13C und D). Intakte tonige Bereiche sind ebenfalls stellenweise suturiert ausgebildet. Die zersetzten, dunklen Bereiche bestehen überwiegend aus flockigen Tonaggregaten und Calcit-Bruchstücken (Abb. 13B), dazwischen finden sich die oben genannten suturierten bzw. angelöst wirkenden Zonen. Bei den Aufheizexperimenten im nassen Zustand ist eher keine Drucklösung im Zusammenhang mit gerichtetem Stress durch die 200 bar Umschließungsdruck zu erwarten. Die Zugabe von demineralisiertem Wasser sorgt möglicherweise für eine gleichmäßigere Druckverteilung um die Probenkörper als dies bei den ungesättigten Proben der Fall ist, worauf auch die eher ungerichtet ausgeprägten Netzwerk-Strukturen hindeuten.

Pyritaggregate, die recht häufig in der Matrix auftreten, zeigen auch bei Temperaturen von 160 °C oder 200 °C keine unter dem Rasterelektronenmikroskop sichtbaren Umwandlungserscheinungen wie z. B. Oxidationssäume oder die Bildung von sekundärem Gips (Abb. 12D, Abb. 13D). Mineralneubildungen konnten anhand der durchgeführten Untersuchungen am SEM-EDX System nicht nachgewiesen werden.

4.2.4 Fazit der Aufheizexperimente im Hochdruckreaktor

Zur qualitativen Erfassung der thermischen Auswirkungen auf das Wirtsgestein Tonstein wurden experimentelle Arbeiten im Hochdruckreaktor durchgeführt. Die dafür notwendige präparative Herausforderung bei der Herstellung von stäbchenförmigen Probenkörpern (mit einer Kantenlänge von 4 mm) konnte gelöst werden. Damit konnte das Mikrogefüge nach Durchführung der Aufheiz-Experimente im zusammenhängenden Gesteinsverband analysiert werden. Die im Rahmen des BASTION-Projektes durchgeführten Experimentserien umfassen Versuche zur Abschätzung der Auswirkung von Druckänderungen ($p = 0$ bar und 200 bar) und der Wassersättigung auf das Makro- und Mikrogefüge der Tonsteinproben. Ein Druck von 200 bar entspricht dem angenommenen Gebirgsdruck in einer Teufe von ca. 800 m bei einer mittleren Gesteinsdichte von $2,5 \text{ g/cm}^3$ (z. B. Helten & Ostertag-Henning 2019). Bei der ersten Versuchsserie wurde die Temperatur auf Raumtemperatur belassen ($T = 23 \text{ °C}$). Weitere Experimentserien wurden bei einem konstanten Druck von 200 bar, variierenden Temperaturen von 80 °C, 120 °C, 160 °C sowie 200 °C und einer Zeitdauer von 7 Tagen durchgeführt, um den Einfluss der Temperatur auf das Tonsteingefüge quantifizieren zu können. Von jeder dieser Experimentserie wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt, einmal im ungesättigten (trockenen) Zustand sowie feucht unter Zugabe von 200 μl demineralisiertem Wasser. Eine Übersicht über die durchgeführten Experimentserien im Hochdruckreaktor findet sich in Tab. 4. Um die Mikrostrukturen der Tonproben weiter zu charakterisieren, wurden polierte Dick- und Anschliffe mithilfe von Auflicht- und Elektronenmikroskopie analysiert. Die Bestimmung

der beobachteten Mineralphasen erfolgte semiquantitativ mittels EDX-System am Rasterelektronenmikroskop.

Die Mikrostrukturen der trockenen und feuchten Experimentserien jeweils mit und ohne Druckbeaufschlagung von 200 bar unterscheiden sich in Bezug auf die Rissausbildung und Erhaltung bzw. Stabilität des Probenmaterials. Artefakte, die alleine auf die mechanische Druckbeaufschlagung von 200 bar zurückzuführen sind, bleiben größtenteils auf den Randbereich der Probenkörper beschränkt und sind somit relativ gut zu lokalisieren. In den durchgeführten Aufheizexperimenten zeigt sich, dass eine erhöhte Temperatur ein bruchhaftes Versagen (Mikrorissbildung) bei den trockenen Probenkörpern und die Desintegration / Lösung des ursprünglichen Gefüges bei den nassen Probenserien begünstigen kann (Abb. 14).

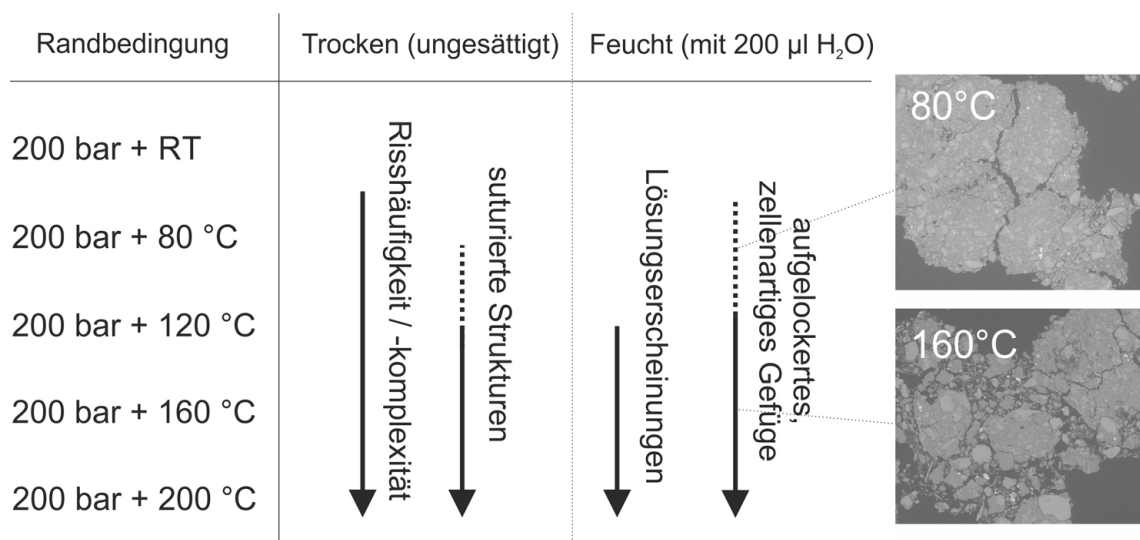


Abb. 14: Zusammenfassende Darstellung der beobachteten Mikrostrukturen in den Probenkörpern nach Durchführung der Aufheizexperimente im Hochdruckreaktor (Versuchsdauer 7 Tage). RT = Raumtemperatur (T = 23 °C).

Bei der trockenen Probenserie folgen die Mikrorisse häufig Korngrenzen und sind bei erhöhter Temperatur (ab 120 °C) teilweise suturartig ausgebildet. Die Risshäufigkeit sowie die -intensität nimmt mit zunehmender Temperatur zu. Teilweise werden die Rissmuster deutlich komplexer, die Risse spalten sich auf oder ändern ihren Verlauf. Trotz eines Überlagerungsdruckes von 200 bar überwiegen extensionale Rissstrukturen im untersuchten Probenmaterial.

Hinter der beobachteten Mikrorissbildung können mehrere Prozesse stehen. Möglicherweise ist sie auf thermische Effekte, wie eine Abgabe von adsorbiertem Wasser aus den Tonmineralen (durch DTA-Messungen in diesem Temperaturbereich belegt, s. Kap. 4.1), thermische Expansion bzw. Kontraktion oder auf Schrumpfungs- bzw. Austrocknungseffekte,

zurückzuführen. Nach BGR (2016) und BGR (in Vorbereitung) kann es in wassergesättigten und undrainierten Gesteinskörpern (d. h. das Wasser kann nicht entweichen) bei thermischer Einwirkung durchaus dazu kommen, dass ein Anstieg des Porenwasserdrucks mit entsprechendem Zug- oder Scherversagen zu beobachten ist.

Verglichen mit den trockenen Proben, die eher durch Sprödbbruch reagieren, ist der Erhaltungszustand der feuchten Proben geringer. Das Desintegrieren der feuchten Probenkörper (in Form eines aufgelockerten, netzwerk- bzw. zellenartigen Gefüges) kann u. a. mit der Abnahme der Festigkeit von Tonstein mit zunehmendem Wassergehalt erklärt werden (z. B. NAGRA 2002). Alternativ kann auch eine ungleichmäßige Spannungsrelaxation aufgrund inhomogener Benetzung durch Wasser in verschiedenen Probenbereichen eine Rolle spielen (vgl. Laurich et al. 2020). Andererseits sorgt die Zugabe von Wasser möglicherweise für eine gleichmäßigere Druckverteilung um die Probenkörper in den Goldkapseln als dies bei den ungesättigten Proben der Fall ist. Darauf würde die relativ gleichmäßige, zellenartige Struktur, die nur in den feuchten Probenserien beobachtet wurde, hindeuten.

Lösungseffekte (an Calcit- und Tonbruchstücken) nehmen bei der nassen Probenserie mit steigender Temperatur (ab 120 °C) ebenfalls zu (Abb. 14). Bei Proben aus der trockenen Experimentserie wurden suturartige Rissstrukturen und Suturen an Korngrenzen beobachtet, die möglicherweise ebenfalls auf Lösungseffekte zurückzuführen sind. Rein chemische Lösungseffekte sind allerdings unter den gewählten Versuchsbedingungen vermutlich nur untergeordnet von Bedeutung, da selbst in der feuchten Probenserie das Verhältnis von Gestein (1 – 2 g) zu Fluid (200 µl) in den Goldkapseln relativ gering ist. Druck- bzw. temperaturunterstützte Lösung fand dennoch statt, wie in entsprechenden Mikrogefügen dokumentiert ist. Pyrit scheint inert unter den gewählten Versuchsbedingungen. Dabei muss beachtet werden, dass das für die Versuche genutzte demineralisierte Wasser ein tendenziell geringes Oxidationspotential besitzt.

Im Rahmen des BGR-Arbeitspaketes „Chemische Reaktionen organischen Materials unter erhöhter Temperatur und ionisierender Strahlung in unterschiedlichen Endlager-Wirtsgesteinen“ wurde beobachtet, dass CO₂ die Menge der gebildeten gasförmigen Produkte dominiert. Messungen der stabilen Kohlenstoffisotopenzusammensetzung deuten auf eine thermisch bedingte Freisetzung aus im Gestein vorhandenen Carbonat / Kohlenstoff sowie entsprechende Lösungs-Fällungsreaktionen hin (Alpermann & Ostertag-Henning 2017; Helten & Ostertag-Henning 2019). Die z. T. sehr ähnlichen Produktverteilungen und -mengen in wässrigen und trockenen Aufheizexperimenten von Tonsteinen belegen, dass auch im trockenen System im Gestein vorhandenes, beim Aufheizen freigesetztes Wasser einen Einfluss auf die ablaufenden Prozesse ausübt (Alpermann & Ostertag-Henning 2017). Dies deckt sich gut mit der im Rahmen des vorliegenden Bereiches

gemachten mikrostrukturellen Beobachtung der Aktivität von fluid- und druckgestützten Lösungsprozessen. Weitergehende tonmineralogische Umwandlungen (z. B. die Illitisierung von smektitischen Schichten) wurden mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewandten Methoden nicht erfasst.

Eine Übertragung dieser ersten mikrostrukturellen Befunde auf In-situ-Aufheizexperimente im Untertagelabor-Maßstab unter Endlagerbedingungen wird nicht ohne weiteres möglich sein, auch in Bezug auf die Dimensionierung der Probenkörper sowie die Versuchsdauer der Experimente im Hochdruckreaktor. Die in den Experimenten angesetzte, maximale Temperatur von 200 °C wird vermutlich außerhalb der anzunehmenden Endlagerbedingungen liegen. Dabei muss zudem berücksichtigt werden, dass die in den Experimenten beobachteten Rissbildungsprozesse grundsätzlich vom Temperaturgradienten $\Delta T/\Delta t$ abhängig sind, weniger von der absoluten Temperatur (BGR, in Vorbereitung), bei den hier durchgeführten Experimenten in der Größenordnung von wenigen Grad pro Minute. Solche hohen Temperaturgradienten werden lediglich bei der Einbringung des wärmeentwickelnden radioaktiven Abfalls zu erwarten sein. Dennoch zeigen die Experimente, dass eine erhöhte Temperatur / Temperaturgradient die Mikrorissbildung bei den trockenen Probenserien und die Desintegration / Lösung des ursprünglichen Mikrogefüges und der Mineralkörner bei den entsprechend mit 200 µl demineralisiertem Wasser vorbehandelten Probenserien beschleunigen kann. Bezüglich der Übertragung auf den Untertagelabor-Maßstab weisen z. B. Gens et al. (2017) darauf hin, dass Porendruckanstiege durchaus durch Temperaturerhöhungen verursacht werden können, die thermische Expansion bzw. Kontraktion des Gesteins jedoch die wichtigste Ursache für Gesteinsverformungen und entsprechende Scherbewegungen bei entsprechenden Großversuchen darstellt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen des Projektes BASTION werden schwerpunktmäßig mikrostrukturelle, mineralogische sowie geochemische Untersuchungen von Tonsteinen mit dem Ziel durchgeführt, die Auswirkungen von Deformations- und Aufheizprozessen auf heterogen zusammengesetzte Tonsteinformationen zu klären. Anhand der Zusammenstellung von Literatur und Fallbeispielen zeigt sich das komplexe thermische Verhalten von Tonstein bei geogener sowie künstlicher Aufheizung.

Um qualitativ die Energieänderungen zu beschreiben, die u. a. durch Mineralreaktionen, Phasenumwandlungen und Aggregatzustandsänderungen während der Aufheizung hervorgerufen werden, wurden kombinierte Differenz-Thermoanalysen (DTA) und Thermogravimetrie (TG) Messungen an Tonsteinproben aus dem Felslabor Mont Terri (Opalinuston),

Unterkreide-Tonstein aus der Bohrung Frielingen-9 (NW von Hannover), sowie Callovo-Oxfordium Tonstein aus dem UTL Meuse/Haute Marne durchgeführt (siehe auch Kneucker & Hammer 2015 und Jahn et al. 2018). Im Temperaturbereich bis ca. 250 °C wurde die Abgabe von adsorbiertem Wasser, die Dehydration von Gips sowie die beginnende Oxidation der organischen Substanz als wesentliche Prozesse identifiziert. Letztere beiden Prozesse könnten insbesondere bei der thermischen Belastung von C_{org}-reichem Tonstein negative Auswirkungen haben (vgl. mit Littke et al. 1988). Weitere beobachtete Mineralreaktionen und Phasenumwandlungen, die außerhalb der anzunehmenden Endlagerbedingungen liegen, sind die Abgabe der Konstitutionswässer der Tonminerale im Temperaturbereich zwischen 550 °C bis 700 °C sowie die Zersetzung von Carbonat-Mineralen wie Calcit und/oder Dolomit bei Temperaturen von 740 °C bis 860 °C. Ab 1000 °C erfolgen weitere Zersetzungsreaktionen und eine temperaturbedingte Neu- bzw. Rekristallisation von Aluminium- und Silizium-Hochtemperaturphasen.

Die im zweiten Berichtsteil beschriebenen Aufheizexperimente an stäbchenförmigen Probenkörpern in Hochdruckreaktoren dokumentieren den Einfluss einer erhöhten Temperatur auf das Mikrogefüge. Als Ausgangsmaterial dienten Tonsteinproben aus dem UTL Meuse/Haute-Marne, die im vorliegenden Bericht und in Kneucker & Hammer (2016) vor und nach der Aufheizung makro- und mikrostrukturell charakterisiert werden. Mittels optischer Mikroskopie sowie Rasterelektronenmikroskopie an Dünn- und Anschliffen konnten das Gefüge, µm bis mm große Mikrorisse sowie Lösungssuturen innerhalb der Probenkörper charakterisiert werden. Die Aufheiz-Experimente im Hochdruckreaktor zeigen, dass Artefakte, die eindeutig auf Spannungskonzentrationen durch die Druckbeaufschlagung zurückzuführen sind, auf den Randbereich der Probenkörper beschränkt sind. Ein Einfluss der Temperatur auf das Mikrogefüge lässt sich in beiden Probenserien (trocken und unter Zugabe von 200 µl demineralisiertem Wasser) beobachten. Trotz eines simulierten Überlagerungsdrucks von 200 bar (entspricht einem angenommenen Gebirgsdruck in einer Teufe von ca. 800 m) überwiegen in der trockenen Probenserie extensionale Rissstrukturen. Möglicherweise kann dies mit thermischer Expansion bzw. Kontraktion oder der Abscheidung von adsorbiertem Wasser und thermisch bedingten Porendruckanstiegen erklärt werden. In der trockenen Probenserie nimmt die Häufigkeit und Intensität bzw. Komplexität der beobachteten Bruchmuster mit steigender Temperatur zu. Die Risse folgen bevorzugt Inhomogenitäten im Gesteinsverband wie länglichen Fossilbruchstücken oder größeren Quarzkörnern. Bei der nassen Probenserie nimmt die Anzahl an Mikrorissen mit steigender Temperatur ebenfalls zu, diese verknüpfen sich zu einem netzwerkartigen, aufgelockerten Gefüge. Suturierte Rissstrukturen wurden häufiger beobachtet. Zudem treten Lösungseffekte an Calcit-Körnern und Tonbruchstücken beginnend ab 120 °C auf, für diesen Prozess gibt es auch Belege in den Analysen der entsprechenden Gasbildungsprodukte (Alpermann & Ostertag-Henning 2017).

Eine Übertragung der mikrostrukturellen Befunde auf In-situ-Aufheizexperimente im Untertagelabor-Maßstab unter Endlagerbedingungen wird aus den in Kapitel 4.2 genannten Gründen nicht ohne weiteres möglich sein. Bezüglich der Nennung von Temperaturen muss zudem beachtet werden, dass thermisch induzierte Rissbildung im Tonstein weniger von absoluten Temperaturen abhängig ist, als vielmehr vom Temperaturgradienten $\Delta T/\Delta t$ (BGR, in Vorbereitung). Dennoch zeigt sich, dass eine erhöhte Temperatur / ein erhöhter Temperaturgradient grundsätzlich die Mikrorissbildung und die Desintegration / Lösung des ursprünglichen Mikrogefüges und der Mineralkörner beschleunigen kann, unter den gewählten Versuchsbedingungen beginnend ab 120 °C – 160 °C.

Die im vorliegenden Zwischenbericht vorgestellten Untersuchungsergebnisse werden im Rahmen des AP BASTION fortlaufend durch weiterführende Untersuchungen ergänzt. Weitergehende Analysen zur Homogenität/Inhomogenität verschiedener Tonsteinformationen in Deutschland und der Schweiz sollen das mineralogisch-geochemische Gesamtbild der verschiedenen Probenlokationen verbessern. Zudem ist geplant, die Aufheizexperimente in Zusammenarbeit mit dem Fachbereich „Geochemie der Rohstoffe“ weiterzuführen, um den thermischen Einfluss auf das Mikrogefüge und die mineralogische Zusammensetzung von Tonstein weiter zu quantifizieren. Basierend auf den bisherigen Erfahrungen sollen dabei Aufheizexperimente an zylinderförmigen Probenkörpern (z. B. Bohrloch-Plugs) mit einem im Vergleich zur ersten Experimentserie vergrößerten Durchmesser von ca. 20 – 25 mm durchgeführt werden, um mögliche präparative Artefakte oder künstliche Alterationserscheinungen weiter zu reduzieren.

Literaturverzeichnis

- Alfarra, A., Bertrams, N., Bollingerfehr, W., Eickemeier, R., Flügge, J., Frenzel, B., Maßmann, J., Mayer, K.-M., Mönig, J., Mrugalla, S., Müller-Hoeppe, N., Reinhold, K., Rübel, A., Schubarth-Engelschall, N., Simo, E., Thiedau, J., Thiemeyer, T., Weber, J.R. & Wolf, J. (2020a): Grundlagen zur Bewertung eines Endlagersystems in einer Tongesteinsformation größerer Mächtigkeit (T1) – Ergebnisse aus dem Vorhaben RESUS. BGE TECHNOLOGY GmbH, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit gGmbH, Bericht: 187 S.; Peine.
- Alfarra, A., Bertrams, N., Bollingerfehr, W., Eickemeier, R., Flügge, J., Frenzel, B., Maßmann, J., Mayer, K.-M., Mönig, J., Mrugalla, S., Müller-Hoeppe, N., Reinhold, K., Rübel, A., Schubarth-Engelschall, N., Simo, E., Thiedau, J., Thiemeyer, T., Weber, J.R. & Wolf, J. (2020b): Grundlagen zur Bewertung eines Endlagersystems in einer Tongesteinsformation geringerer Mächtigkeit (T2) – Ergebnisse aus dem Vorhaben RESUS. BGE TECHNOLOGY GmbH, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit gGmbH, Bericht: 186 S.; Peine.
- Alpermann, T. & Ostertag-Henning, C. (2017): Thermochemische Reaktionen organischen Materials in wässrigen Systemen mit Mineralen und Gesteinen. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Zwischenbericht: 60 S.; Hannover.
- Badertscher, N., Masset, O., Meier, O. & Nussbaum, C. (2006): HE-D experiment – Macro and Microstructural observations of drillcores extracted from the heater zone. Mont Terri Project, Technical Note, TN 2006-08: 48 S.; Wabern/Schweiz.
- Benvegna, F., Brondi, A. & Polizzano, C. (1988): Natural Analogues and evidence of long term isolation capacity of clays occurring in Italy. Commission of the European Communities, CEC Report EUR 11896: 116 S.; Brüssel, Luxemburg.
- BGR (2016): Beratung der Endlagerkommission 9S2014010000. Antworten der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe zum Pflichtenheft „Literaturstudie Wärmeentwicklung-Gesteinsverträglichkeit“. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Bericht: 67 S.; Hannover.
- BGR (in Vorbereitung): Wärmeinduzierte Prozesse und Temperaturverträglichkeit potenzieller Endlagerwirtsgesteine und geotechnischer Barrieren. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Berichtsentwurf: 100 S.; Hannover.

- BMU (2020): Verordnung über Anforderungen an die Durchführung der vorläufigen Sicherheitsuntersuchungen im Standortauswahlverfahren für die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle (Endlagersicherheitsuntersuchungsverordnung – EndlSiUntV) vom 6. Oktober 2020 (BGBl. I S. 2094). Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU).
- Bräuer, V. (2011): Die Geowissenschaften als Schlüssel zur sicheren Endlagerung radioaktiver Abfälle. *Gmit – Geowissenschaftliche Mitteilungen*, 43: 6–14.
- Büchner, M. (1986). Geothermisch bedingte Veränderungen in Rhät- und Jura-Gesteinen des Unteren Weserberglandes als Folge des Vlothoer Glutflußmassivs. *Ber. Naturwiss. Verein Bielefeld und Umgebung*, 28: 109–138.
- EL-KOM (2016): Verantwortung für die Zukunft. Ein faires und transparentes Verfahren für die Auswahl eines nationalen Endlagerstandortes. Kommission Lagerung hoch radioaktiver Abfallstoffe, Abschlussbericht K-Drs. 268: 683 S.; Berlin.
- Emmerich, K. (2011): Thermal analysis in the characterization and processing of industrial minerals. European Mineralogical Union (EMU), *Notes in Mineralogy* 9, Chapter 5: 129–170; London/United Kingdom.
- ENSI (2010): Sicherheitstechnisches Gutachten zum Vorschlag geologischer Standortgebiete – Sachplan geologische Tiefenlager, Etappe 1. Eidgenössisches Nuklearinspektorat (ENSI), ENSI 33/070: 196 S.; Brugg/Schweiz.
- Frederickx, L., Honty, M., Craen, M. D., Dohrmann, R., & Elsen, J. (2018): Relating the Cation Exchange Properties of the Boom Clay (Belgium) to Mineralogy and Pore-Water Chemistry. *Clays and Clay Minerals*, 66: 449–465.
- Friedrich, A., Grunewald, K., Klinnert, S., & Bechmann, W. (1996): Thermogravimetric and differential thermal analytical investigations on sewage farm soils. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 46: 1589–1597.
- Gaucher, E., Robelin, C., Matray, J. M., Negrel, G., Gros, Y., Heitz, J. F., Vinsot, A., Rebours, H., Cassagnabère, A. & Bouchet, A. (2004): ANDRA underground research laboratory: Interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian-Oxfordian formation by investigative drilling. *Physics and chemistry of the Earth*, 29: 55–77.

- Gens, A., Wieczorek, K., Gaus, I., Garitte, B., Mayor, J. C., Schuster, K., Armand, G., Garcia-Sineriz, J. L. & Trick, T. (2017): Performance of the Opalinus Clay under thermal loading: experimental results from Mont Terri rock laboratory (Switzerland). *Swiss Journal of Geosciences*, 110: 269–286.
- Genser, H. (1963): Ein Basaltgang im Opalinuston am Schönberg bei Freiburg im Breisgau. *Berichte der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. Br.* 53: 143–148.
- Gillot, P.Y., Bellon, H. & Pantaloni, A. (1972): Chronométrie de quelques intrusions volcaniques du Sud du plateau du Larzac. *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 274: 2855–2858.
- Göbel, I., Alheid, H.-J., Jockwer, N., Mayor, J. C., Garcia-Sineriz, J. L., Alonso, E., Weber, H. P., Plötze, M., Klubertanz, G. & Ammon, C. (2006): Heater Experiment (HE). Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Final Technical Report: 106 S.; Hannover.
- GRS (2019): Untersuchungen zu den „maximalen physikalisch möglichen Temperaturen“ gemäß § 27 StandAG im Hinblick auf die Grenztemperatur an der Außenfläche von Abfallbehältern – Vorhaben 4717E03241. Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH. Ressortforschungsberichte zur Sicherheit der nuklearen Entsorgung. Bundesamt für kerntechnische Entsorgungssicherheit: 370 S.; urn:nbn:de:0221-2019111520402.
- Helten, O. & Ostertag-Henning, C. (2019): Gasbildung aus verschiedenen Wirtsgesteinen – Zwischenbericht MS09. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Zwischenbericht: 60 S.; Hannover.
- Hueckel, T. & Pellegrini, R. (2002): Reactive plasticity for clays: application to a natural analog of long-term geomechanical effects of nuclear waste disposal. *Engineering Geology*, 64: 195–215.
- Jahn, S., Hammer, J. & Kneuker, T. (2018): Mineralogisch-geochemische und mikrostrukturelle Variabilität der norddeutschen Unterkreide-Tonsteine: neue Daten aus der Umgebung von Hannover. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Zwischenbericht: 259 S., Hannover.
- Jentzsch, G. (2002): Temperaturverträglichkeit der Gesteine - Neigung zur Ausbildung von Wasserwegsamkeiten. Institut für Geowissenschaften, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Bericht: 28 S.; Jena.

- Jobmann, M., Bebiolka, A., Burlaka, V., Herold, P., Jahn, S., Lommerzheim, A., Maßmann, J., Meleshyn, A., Mrugalla, S., Reinhold, K., Rübel, A., Stark, L. & Ziefle, G. (2017): Safety assessment methodology for a German high-level waste repository in clay formations. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 9, 5: S. 856 - 876. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jrmge.2017.05.007>
- Jockwer, N., Wieczorek, K. & Fernandez, A.M. (2007): Measurements of gas generation, water content and change in the water distribution in a heater experiment in the underground laboratory Mont Terri. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32: 530–537.
- Klinkenberg, M., Kaufhold, S., Dohrmann, R. & Siegesmund, S. (2009): Influence of carbonate microfibrils on the failure strength of claystones. *Engineering geology*, 107: 42–54.
- Kneuker, T. & Hammer, J. (2015): Mikrostrukturelle und geochemische Untersuchungen von Tonsteinen – Methodenentwicklung und erste Ergebnisse. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Zwischenbericht: 120 S.; Hannover.
- Kneuker, T. & Hammer, J. (2016): Mikrostruktur, Mineralogie und Geochemie von natürlich deformiertem bzw. aufgeheiztem Tonstein – Einfluss geologischer Prozesse auf die Barriereigenschaften von Tongesteinsformationen. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Zwischenbericht: 71 S.; Hannover.
- Kneuker, T., Hammer, J. & Dohrmann, R. (2020): PE Experiment: Microstructural and mineralogical-geochemical investigations on selected core samples from prospecting boreholes BPE-1, BPE-2 and BPE-3. Mont Terri Project, Technical Note, TN 2018-12: 83 S.; Wabern/Schweiz.
- Kübler, B., Pittion, J.-L., Héroux, Y., Charollais, J. J. & Weidmann, M. (1979): Sur le pouvoir réflecteur de la vitrinite dans quelques roches du Jura, de la Molasse et des nappes préalpines, helvétiques et penniques (Suisse occidentale et Haute-Savoie). *Eclogae Geologicae Helvetiae*, 72: 347–371.
- Kull, H., Jockwer, N., Zhang, C. L., Wileveau, Y. & Pepa, S. (2007): Measurement of thermally induced pore-water pressure increase and gas migration in the Opalinus Clay at Mont Terri. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32: 937–946.
- Laurich, B., Fourrière, A. & Gräsle, W. (2020): LT-A Experiment: How fracture wetting leads to closure. Technical Note 2020-29, 13 S.; Wabern/Schweiz.

- Leoni, L. Polizzano, C. & Sartori, F. (1986): Nuclear repositories in clays: the Orciatice metamorphic aureole analogy. *Applied Clay Science*, 1: 385–408.
- Littke, R., Baker, D. R. & Leythaeuser, D. (1988): Microscopic and sedimentologic evidence for the generation and migration of hydrocarbons in Toarcian source rocks of different maturities. *Organic Geochemistry*, 13: 549–559.
- Mann, U. (1987): Veränderung von Mineralmatrix und Porosität eines Erdölmuttergesteins durch einen Intrusivkörper (Lias epsilon 2–3: Hilsmulde, NW-Deutschland). *Facies*, 17: 181–188.
- Meier, L. P. & Kahr, G. (1999): Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. *Clays and clay minerals*, 47: 386–388.
- Mengel, K. (2006): Einfluss der Temperaturerhöhung auf die mineralogischen und anorganisch-chemischen Eigenschaften von Kreide-Tonformationen (Apt). Abschlussbericht: 61 S.; Clausthal-Zellerfeld.
- Müller, H. R., Garitte, B., Vogt, T., Köhler, S., Sakaki, T., Weber, H., Spillmann, T., Hertrich, M., Becker, J. K., Giroud, N., Cloet, V., Diomidis, N. & Vietor, T. (2018): Implementation of the full-scale emplacement (FE) experiment at the Mont Terri rock laboratory. *Swiss Journal of Geosciences* 110, 287–306.
- Mullis J., Rahn M. K., Schwer P., De Capitani C., Stern W. B. & Frey M. (2002): Correlation of fluid inclusion temperatures with illite „crystallinity“ data and clay mineral chemistry in sedimentary rocks from the external part of the Central Alps. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 82: 325–340.
- NAGRA (2002): Projekt Opalinuston: Synthese der geowissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse. Entsorgungsnachweis für abgebrannte Brennelemente, verglaste hochaktive sowie langlebige mittelaktive Abfälle. NAGRA, Nagra Techn. Ber., NTB 02-03: 659 S.; Wettingen/Schweiz.
- Pearson, M.J. & Small, J.S. (1988): Illite-Smectite diagenesis and palaeotemperatures in northern North Sea quaternary to mesozoic shale sequences. *Clay Minerals*, 23: 109–132, London.

- Pearson, F. J., Arcos, D., Bath, A., Boisson, J.-Y., Fernández, A. M., Gäbler, H.-E., Gaucher, E., Gautschi, A., Griffault, L., Hernán, P. & Weber, H. N. (Hrsg.) (2003): Mont Terri Project – Geochemistry of Water in the Opalinus Clay Formation at the Mont Terri Rock Laboratory. Berichte des BWG, Serie Geologie 5: 319 S.; Bern/Schweiz.
- Satoh, T. (1984): Organo-mineral complex status in soils. I. Thermal analytical characteristics of humus in the soils. Soil science and plant nutrition, 30: 1–12.
- Schlosser, J. (2014): Mineralogical changes in organic-rich Posidonia Shale comparing natural with experimental maturation. Ernst-Moritz-Arndt Universität, Masterarbeit: 68 S.; Greifswald.
- StandAG (2017): Gesetz zur Suche und Auswahl eines Standortes für ein Endlager für hochradioaktive Abfälle. Standortauswahlgesetz vom 5. Mai 2017 (BGBl. I S. 1074), das zuletzt durch Artikel 1 des Gesetzes vom 7. Dezember 2020 (BGBl. I S. 2760) geändert worden ist (Standortauswahlgesetz - StandAG).
- Techer, I., Rousset, D., Clauer, N., Lancelot, J., & Boisson, J. Y. (2006): Chemical and isotopic characterization of water-rock interactions in shales induced by the intrusion of a basaltic dike: A natural analogue for radioactive waste disposal. Applied geochemistry, 21: 203–222.
- Velde, B. (1995): Origin and Mineralogy of clays. Clays and the environment: 336 S; Berlin/Heidelberg.
- Wileveau Y. & Rothfuchs, T. (2007): THM behaviour of host rock (HE-D) Experiment: Study of Thermal effects on Opalinus Clay. Mont Terri Project, Technical Report, TR 2006-01: 111 S.; Wabern/Schweiz.
- Zhang, C.-L., Rothfuchs, T., Su, K. & Hoteit, N. (2007a): Experimental study of the thermo-hydro-mechanical behaviour of indurated clays. Physics and Chemistry of the Earth, 32: 957–965.
- Zhang, C. L., Rothfuchs, T., Jockwer, N., Wieczorek, K., Dittrich, J., Mueller, J., Hartwig, L. & Komischke, M. (2007b): Thermal effects on the Opalinus Clay. A joint Heating Experiment of ANDRA and GRS at the Mont Terri URL (HE-D Project). Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS), Final report, GRS-224: 196 S.; Braunschweig.
- Zhang, C.-L. (2011): Experimental evidence for self-sealing of fractures in clay-stone. Physics and Chemistry of the Earth, 36: 1972–1980.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erklärung
ANDRA	Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs, Nationale Agentur für das Management radioaktiver Abfälle, Châtenay-Malabry (Frankreich)
AP	Arbeitspaket
BASTION	F+E Projekt der BGR: Einfluss geologischer Prozesse auf die Barriereigenschaften von Tongesteinsformationen
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit
BSE	Zurückgestreute Elektronen („backscattered electrons“)
C _{carb}	anorganischer Kohlenstoff
C _{ges}	gesamter Kohlenstoffanteil
C _{org}	organischer Kohlenstoff
COX	Callovo-Oxfordium-Tonstein
DBETec	Deutsche Gesellschaft zum Bau und Betrieb von Endlagern für Abfallstoffe mbH, Peine
DTA	Differenz-Thermoanalyse
DTA-MS	Differenz-Thermoanalyse mit gekoppeltem Massenspektrometer
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EL-KOM	Endlagerkommission
EndlSiUntV	Endlagersicherheitsuntersuchungsverordnung
ENSI	Eidgenössische Nuklearsicherheitsinspektorat, Brugg (Schweiz)
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
F+E	Forschung und Entwicklung

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erklärung
FE	Fullscale Experiment, Felslabor Mont Terri
Gew.-%	Gewichtsprozent
GRS	Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit gGmbH
HE	Heater Experiment, Felslabor Mont Terri
HER	„high exothermic reaction“
KAK	Kationenaustauschkapazität
LECO	Methode zur Bestimmung des Kohlenstoff- und Schwefel-Gehaltes
LER	„low exothermic reaction“
LOI	Glühverlust, „Loss on ignition“
MS	Massenspektrometer
NAGRA	Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle, Wetingen (Schweiz)
OPA	Opalinuston
RDA	Röntgendiffraktometrie-Analyse
REM (SEM)	Rasterelektronenmikroskop („Scanning Electron Microscope“)
RFA	Röntgenfluoreszenz-Analyse
R ₀	Reflexionsvermögen in Öl (z. B. Vitrinitreflexion)
RT	Raumtemperatur
S ₀	sedimentäre Schichtung
S _{ges}	gesamter Schwefelanteil
STA	simultane thermische Analyse

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erklärung
StandAG	Standortauswahlgesetz
TG	Thermogravimetrie
UTL (URL)	Untertagelabor („Underground Research Laboratory“)

Tabellenverzeichnis	Seite
Tab. 1: Probenherkunft und Untersuchungsumfang der im Rahmen des vorliegenden Zwischenberichtes untersuchten Tonsteinproben. COX = Callovo-Oxfordium-Tonstein, DTA = Differenz-Thermoanalyse, KAK = Kationenaustauschkapazität, RDA = Röntgendiffraktometrie-Analyse, RFA = Röntgenfluoreszenz-Analyse und TG = Thermogravimetrie.	16
Tab. 2: Qualitative Angaben zum Mineralbestand des für die Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalysen genutzten Probenmaterials, bestimmt durch röntgendiffraktometrische Messung. Die Nachweisgrenze ist phasenabhängig, sie kann zwischen 1 bis 5 Gew.-% betragen. Die Einheit der Kationenaustauschkapazität ist $\text{cmol}(+)^{-1}$. COX = Callovo-Oxfordium-Tonstein, KAK = Kationenaustauschkapazität, + = Haupt- und Nebenbestandteil, O = Spuren, $\pm O$ = mit Unsicherheiten behaftet, - = nicht detektiert.	21
Tab. 3: Gegenüberstellung der durchschnittlichen chemischen Zusammensetzung des Callovo-Oxfordium-Tonsteins aus dem UTL Meuse/Haute-Marne (n = 10) und des Opalinustons aus dem UTL Mont Terri (n = 13). MW = Mittelwert. KAK = Kationenaustauschkapazität. Die Nachweisgrenze ist elementabhängig und schwankt zwischen 0,00001 Gew.-% und ca. 1 Gew.-%.	30
Tab. 4: Überblick über die durchgeführten Experimentserien im Hochdruckreaktor. RT = Raumtemperatur (T = 23 °C).	32

Abbildungsverzeichnis	Seite
Abb. 1 Mineralogische Veränderungen in Tonsteinen mit steigender thermischer Überprägung. Quellfähige Tonminerale (Smektite) werden zunehmend durch nicht-quellfähige Tonminerale wie Illit ersetzt. Angaben zur Illit-Kristallinität nach Kübler et al. (1979). Aus: ENSI (2010). ...	8
Abb. 2: Geologie des natürlichen Analogons zur Temperaturbeeinflussung von Tonsteinen bei Orciatico, Italien. Geologischer Profilschnitt sowie geologische Profile bei den Lokationen A (Aufschluss) und B (Bohrung). Bei den Profilen erfolgen die Angaben zum Kontakt des metamorph beeinflussten Tonsteins (Thermantit) zu dem magmatischen Gestein (Sealgit) in Metern. Aus: Benvegna et al. (1988). ...	11
Abb. 3: (A) Goldkapseln in Halterung vor dem Experiment. (B) Hochdruckreaktoren der Firma PARR in Versuchsanordnung. Aufnahmen: C. Ostertag-Henning.	19
Abb. 4: Wasserabgabe und Umwandlungsreaktionen wie Oxidation und Zersetzung in den Tonproben bei steigender Temperatur (Differenz-Thermoanalyse). Energieänderungen durch exotherme Reaktionen sind im Diagramm positiv, endotherme Reaktionen negativ dargestellt. HER = „high exothermic reaction“, LER = „low exothermic reaction“.	23
Abb. 5: Die Masseänderung der untersuchten Tonsteinproben gegen die Temperatur während fortschreitender Aufheizung (thermogravimetrische Analyse)	24
Abb. 6: Das DTA-MS Diagramm zeigt das Entweichen von H ₂ O (molare Masse: 18 g/mol) gegen die Temperatur während der Aufheizung der Tonsteinproben.	25
Abb. 7: Das DTA-MS Diagramm zeigt die Bildung von CO ₂ (molare Masse: 44 g/mol) gegen die Temperatur während der Aufheizung der Tonsteinproben.	26
Abb. 8: Das DTA-MS Diagramm zeigt die Bildung von SO ₂ (molare Masse: 64 g/mol) gegen die Temperatur während der Aufheizung der Tonsteinproben.	27

Abbildungsverzeichnis	Seite
<p>Abb. 9: Überblick über Experimentserien 1 und 2. (A) Ausgangsmaterial nach dem Einbetten. Feine, nicht durchgehende Risse (Pfeile) sind auf den Präparationsprozess zurückzuführen. (B) Versuchsmaterial nach dem Experiment mit einem Druck von 200 bar. Rissstrukturen sind deutlich ausgeprägt (Pfeile), eine Abschrägung ist an der Kante eines Probenkörpers zu erkennen (Rechteck). (C) Probenmaterial vor dem Experiment und nach Behandlung mit demineralisiertem Wasser über einen Zeitraum von 150 min. Bei den mit Fragezeichen markierten Bereichen handelt es sich vermutlich um nicht vollständig abgebundenes Epoxid-Harz. (D) Feuchtes Versuchsmaterial nach dem Experiment mit einem Druck von 200 bar. Zu erkennen sind zellenartige Strukturen, Aufnahmen deuten auf beginnende Rissbildung an diesen Stellen hin. Die Schichtung ist bei allen stäbchenförmigen Proben senkrecht zur langen Achse der Probenkörper orientiert. Alle Aufnahmen im Auflicht mit parallelen Polarisatoren.</p>	33
<p>Abb. 10: Überblick über Experimentserie 3. (A) Zellenartiges Rissnetzwerk in einem Probenkörper der feuchten Probenserie, die einem Druck von 200 bar ausgesetzt war. (B) Offene Risse folgen häufig Heterogenitäten im Gesteinsverband. (C) Dunkle Bereiche werden als Zonen beginnender Rissbildung aufgrund der Feuchtigkeitseinwirkung interpretiert. Ein offener Riss scheint die beiden dunklen Zonen in dem Bildausschnitt zu verbinden. (D) Die Detailaufnahme zeigt flockige Tonaggregate und kantige Calcit-Bruchstücke in der dunklen Zone (C). Alle Aufnahmen entstanden mit dem Rasterelektronenmikroskop und einer Spannung von 20 kV im BSE-Modus, Schichtung S_0 verläuft horizontal.</p>	36
<p>Abb. 11: Überblick über Experimentserie 4 (trocken) mit Druck- und Temperaturbeaufschlagung für 7 Tage. (A) Rissstrukturen diagonal zur langen Seite der Probenkörper wurden in der trockenen Probenserie häufig beobachtet. (B) Komplexe, gezackte Rissmuster treten ab Temperaturen von 120 °C auf. (C) Im Bereich der Bruchstrukturen kann ein aufgelockertes Gefüge entlang der Korngrenzen (Calcit zu Ton) auftreten. (D) Bei 160 °C wurden in größeren Calcit-Körnern Lösungssuturen beobachtet. Alle Aufnahmen entstanden mit dem Rasterelektronenmikroskop und einer Spannung von 20 kV im BSE-Modus, Schichtung S_0 verläuft horizontal.</p>	37

Abbildungsverzeichnis	Seite
Abb. 12: Überblick über Experimentserie 4 (feucht) mit Druck- und Temperaturbeaufschlagung von 80 °C und 160 °C. (A) Die Bildung von charakteristischen, netzwerk- oder zellenartigen Strukturen konnte in der feuchten Probenserie schon bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden. (B) Risse folgen häufig Inhomogenitäten im Gesteinsverband, wie etwa länglichen Calcit-Bruchstücken. (C) Intragranulare Risse und fragmentierte Bruchstücke führten zur Bildung eines kataklastischen Gefüges in der feuchten Probenserie. (D) Pyritaggregate, die recht häufig in der Matrix auftreten, zeigen auch bei erhöhten Temperaturen keine sichtbaren Umwandlungserscheinungen. Alle Aufnahmen entstanden mit dem Rasterelektronenmikroskop und einer Spannung von 20 kV im BSE-Modus, Schichtung S_0 verläuft horizontal.	39
Abb. 13: Überblick über Experimentserie 4 (feucht) mit Druck- und Temperaturbeaufschlagung von 200 °C über 7 Tage. (A) Die Mächtigkeit des netzwerk- bzw. zellenartigen Gefüges nimmt unter Temperatureinfluss weiter zu. (B) Zersetzte, dunkle Bereiche bestehen überwiegend aus flockigen Tonaggregaten, Calcit-Bruchstücken und vereinzelt Pyritkörnern. (C) Calcit mit suturartigen Korngrenzen ist häufiger neben Mikrorissen im Probenmaterial anzutreffen. (D) Pyritaggregate zeigen auch bei hohen Temperaturen keine sichtbaren Umwandlungserscheinungen, im Gegensatz zu den angelösten Calcit-Bruchstücken. Alle Aufnahmen entstanden mit dem Rasterelektronenmikroskop und einer Spannung von 20 kV im BSE-Modus, Schichtung S_0 verläuft horizontal.	40
Abb. 14: Zusammenfassende Darstellung der beobachteten Mikrostrukturen in den Probenkörpern nach Durchführung der Aufheizexperimente im Hochdruckreaktor (Versuchsdauer 7 Tage). RT = Raumtemperatur (T = 23 °C).	42