

Radionuklidsorption an tertiären Tonen

Von Jean-Frank WAGNER und Kurt A. CZURDA*)

Mit 11 Abbildungen und 2 Tabellen

Kurzfassung

Die Sorptionskapazität verschiedener Tone für häufig in radioaktivem Abfall vorkommende Metalle (Co, Cs, Sr und Zn) wurde statisch (Schüttelversuch) und dynamisch (Diffusions- bzw. Durchströmungsversuch mit einem Konzentrations- bzw. hydraulischen Gradienten als treibende Kraft) untersucht. Das Sorptionsvermögen nahm generell mit steigendem pH der Lösung zu. Eine Abnahme der Sorptionskapazität konnte in der Reihe $Zn > Cs \geq Co > Sr$ beim Schüttelversuch und in der Reihe $Cs > Zn > Sr > Co$ beim Durchströmungsversuch beobachtet werden. Tonmergelgesteine wiesen eine deutlich höhere Sorptions- bzw. Retentionskapazität auf als reine Tone. Die Sorptionskapazität wird durch Lösungsparameter wie Radionuklidkonzentration, pH, Salzkonzentration usw. sowie durch Gesteinseigenschaften wie Mineralgehalt (z. B. Gehalt an quellfähigen Tonmineralen und Karbonaten), Gehalt an organischen Bestandteilen, pH-Wert der Porenlösung, Schichtung, usw. bestimmt. Eine dritte sehr wichtige Einflußgröße ist die Kontaktzeit zwischen Ton und Lösung. Die Adsorptionsisothermen deuten auf zwei verschiedene Adsorptionsmechanismen hin: Eine sehr schnelle Adsorption (nur wenige Minuten) an den äußeren Oberflächen der Tonminerale und ein langsamer Sorptionsprozeß (einige Wochen und länger) als Folge der Diffusion von Metallkationen in die Tonzwischen-schichten.

Abstract

The sorption capacity of different clay types for some metals (Co, Cs, Sr and Zn), occurring as common radionuclides in radioactive waste deposits, has been analysed by the static method (batch technique) and the dynamic method (diffusion resp. percolation tests, in which the driving force is a concentration resp. a hydraulic gradient). Sorption capacity generally increased with an increasing pH of solution. A decrease of sorption capacity was observed in the order $Zn > Cs \geq Co > Sr$ for the batch and $Cs > Zn > Sr > Co$ for the percolation tests. Clay marls showed a distinctly higher sorption resp. retention capacity as pure clays. Sorption capacity depends on solution parameters like type and concentration of radionuclide, pH, salt concentration, etc. and on rock parameters like mineral content (e. g. swelling clay minerals and carbonates), organic compounds, rock pH, microfabric, etc. A third parameter of great influence is the contact time between clay and solution. The adsorption isotherms reflect two different adsorption mechanisms: a very

*) Anschrift der Verfasser: Dr. Jean-Frank WAGNER und Prof. Dr. Kurt A. CZURDA, Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität (TH) Karlsruhe, Kaiserstraße 12, D-7500 Karlsruhe 1, BRD.

rapid adsorption (a few minutes) on the external surfaces of clay minerals and a slow adsorption process (weeks and longer), due to the diffusion of metal ions into the interlattice of clay minerals.

1. Einführung

Die Lagerung von radioaktivem Abfall erfordert sowohl technische als auch geologische Barrieren. Als generelle Barriere eignen sich Tongesteine, da diese durch hervorragende Sorptionseigenschaften gekennzeichnet sind. Die Migration von toxischen Lösungen in Tongesteinen wird durch Transportmechanismen, bei denen ein hydraulischer Gradient (Konvektion und Dispersion) und/oder ein Konzentrationsgefälle (Diffusion) als treibende Kraft wirken, hervorgerufen. Beide Transportprozesse werden von Retentionsmechanismen wie Physisorption, Chemisorption, Ionenaustausch, Fällungs- und Mitfällungsreaktionen überlagert. Diese Vorgänge werden in der vorliegenden Arbeit zusammenfassend als Sorption bezeichnet.

Das Migrationsverhalten verschiedener Nuklide (Co-60, Cs-137, Sr-90 und Zn-65) in verschiedenen Tongesteinen wurde anhand von Schüttel- und Durchströmungsversuchen mit dem Ziel untersucht, einen Deponiestandort für schwach- und mittelfradioaktiven Abfall zu erkunden. Bei beiden Versuchsverfahren wurden Metallchlorid-Lösungen, in welche die Radionuklide als Tracer hinzugefügt wurden, benutzt. Daten für Tone aus dem Alpen Molassebecken wurden teils aus CZURDA et al. (1987), teils aus BARTL & RASHIDCHI (1987), für Tone aus dem Wiener Becken aus BARTL (1988) entnommen. Daten über Diffusionsversuche sind in dieser Arbeit nicht enthalten, können aber in WAGNER (1988) und BARTL & CZURDA (1990) nachgeschlagen werden.

2. Beschreibung der untersuchten tertiären Tone

Die untersuchten Tontypen sind plastische bis schwach konsolidierte tertiäre Tone, die sich hauptsächlich im Karbonatgehalt und in der tonmineralogischen Zusammensetzung unterscheiden. Sie stammen aus sechs Lokalitäten des Oberrheingrabens, des Österreichischen Molassebeckens und des Inneralpinen Wiener Beckens (Zentraleuropäisches Tertiär; Abb. 1).

Zwei dieser Tongesteine sind „reine“, karbonatfreie Tone:

- * Eisenberger Ton: Ein vermutlich Eozäner Ton aus dem Eisenberger Becken (westlicher Rand des Oberrheingrabens; BRD), der in der keramischen Industrie wegen seines hohen Kaolinitgehaltes verwendet wird.
- * Hinterschlagener Ton: Ein Miozäner (vermutlich Pannonien) Ton aus der Kohleführenden Süßwasserserie des Alpen Molassebeckens (Hinterschlagen-Ampflwang, Oberösterreich). Bezüglich der Korngröße ist dieser „Ton“ als Silt anzusprechen.

Die anderen vier Tongesteine weisen einen Karbonatgehalt zwischen 18 und 30 Prozent auf und sind demzufolge als Tonmergel zu bezeichnen:

- * „Badener Tegel“: Ein mariner Ton des Mittleren Miozäns (Badenien) des Wiener Beckens, entnommen aus einer Tongrube der Stratotyplokalität in Baden-Soos (Niederösterreich).
- * Sarmat Tonmergel: Dieser Ton stammt aus derselben Tongrube wie der „Badener Tegel“. Er wird dem Sarmatien zugerechnet und liegt unmittelbar im Hangenden des Badenien Tons.

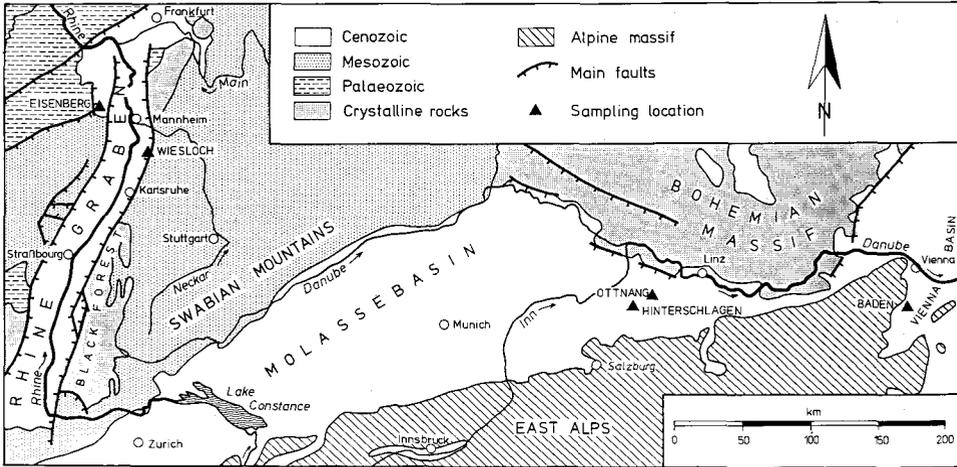


Abb. 1: Probenlokaltäten und geologische Skizze von Zentraleuropa.

- * „Ottnanger Schlier“: Ein mariner Ton aus dem Ottnangien (Stratotyplokalität: „Ottnanger Schanz“) des Alpenin Molassebeckens (Oberösterreich).
 - * Wieslocher Tonmergel: Ein Oligozäner (Rupelien) Ton aus dem Rheingraben in der Nähe von Wiesloch (BRD). Dieser Ton findet in der Ziegelindustrie Verwendung.
- Die sechs Tone stammen aus drei verschiedenen Stufen des Tertiärs (Tab. 1).

EPOCHE	STUFE		UNTERSUCHTER TON
	Europa allgemein	Molasse/Wiener Becken	
MIOZÄN	Messinien	Pontien	Hinterschlagener Ton Sarmat Ton (Baden)
	Tortonien	Pannonien	
	Serravallien	Sarmatien	
	Langhien	Badenien	"Badener Tegel"
	Burdigalien	Karpatien	"Ottnanger Schlier"
		Ottnangien	
	Aquitaniern	Eggenburgien	
	OLIGOZÄN	Chattien	Egerien
Rupelien			Wieslocher Tonmergel
Latdorfien			
EOZÄN			? Eisenberger Ton

Tab. 1: Alter der untersuchten Tone. Stratigraphische Gliederung nach RÖGL (1980) und BRINKMANN (1986).

Die mineralogische Zusammensetzung (Abb. 2) der Süßwassertone (Eisenberg und Hinterschlagen) und der marinen Tone unterscheidet sich nur wenig. Die marinen Tone haben einen gewissen Karbonatgehalt, die Süßwassertone sind grundsätzlich karbonatfrei. Der Quarzgehalt schwankt zwischen 10 und 30 Prozent. Der Feldspatgehalt beträgt etwa 5 Prozent (mit Ausnahme des Tons von Hinterschlagen mit etwa 12 Prozent). Die wichtigsten Tonmineralbestandteile sind Illit und/oder Chlorit (Baden und Hinterschlagen). Smektit treten in fünf Tonen in nennenswerten Anteilen auf (8-15 Prozent). Der Eisenberger Ton, ein Ton mit sehr hohem Kaolinitgehalt, enthält keinerlei quellfähige Tonmineralphasen.

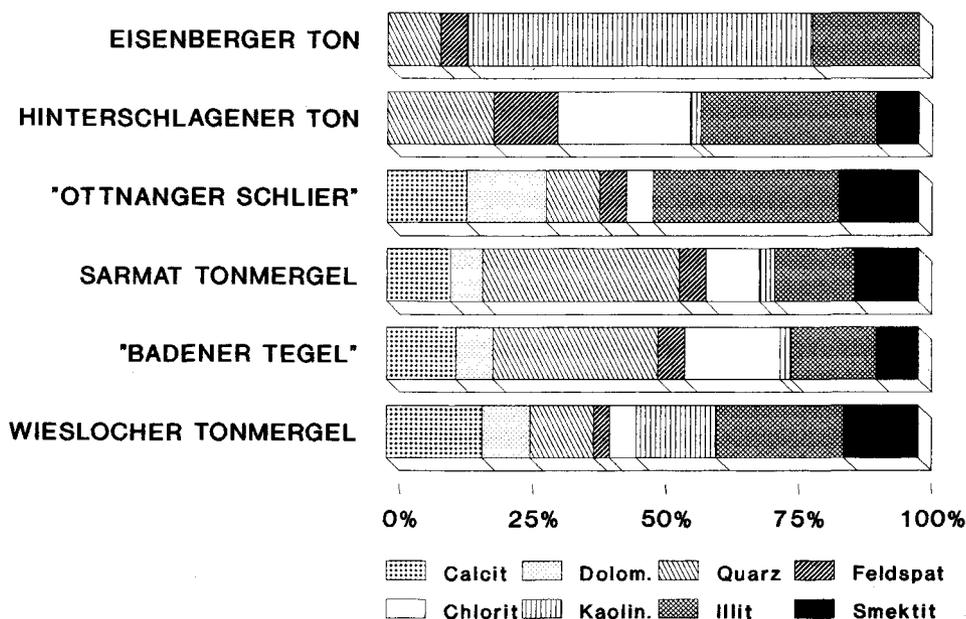


Abb. 2: Mineralogische Zusammensetzung (halbquantitativ) der untersuchten Tone.

Der Eisenberger Ton ist außerordentlich feinkörnig (85 Prozent $< 2 \mu\text{m}$; Abb. 3). Das Gestein aus Wiesloch ist ein siltiger Ton (55 Prozent $< 2 \mu\text{m}$), die anderen vier Tone sind fast reine Schluffe. Trotzdem ist die Durchlässigkeit der Tonmergel von Wiesloch, Ottnang und Baden deutlich niedriger als bei dem sehr feinen Eisenberger Ton und dem Hinterschlagener Silt (Tab. 2).

Tab. 2: Durchlässigkeitsbeiwerte der untersuchten Tone.

„Badener Tegel“	$2,5^* 10^{-10} \text{ m/s}$
Eisenberger Ton	$3,5^* 10^{-10} \text{ m/s}$
Hinterschlagener Schluff	$4,5^* 10^{-9} \text{ m/s}$
„Ottnanger Schlier“	$1,0^* 10^{-10} \text{ m/s}$
Wieslocher Tonmergel	$6,5^* 10^{-11} \text{ m/s}$

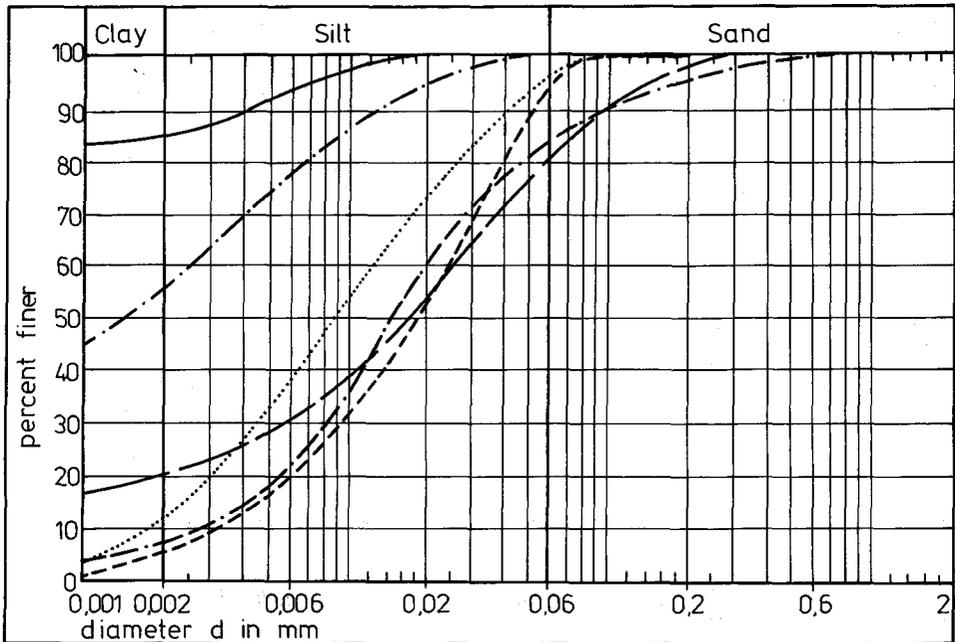


Abb. 3: Korngrößenverteilung der untersuchten Tone.

3. Ermittlung der Sorptionskapazität (Retardationsfaktor)

Die Sorptionskapazität von porösen Medien wird allgemein durch den sogenannten Retentions- bzw. Retardationsfaktor R ausgedrückt. Der Retardationsfaktor kann im Labor durch drei verschiedene Methoden bestimmt werden (WAGNER 1989a).

3.1. Schüttelversuch

Beim Schüttelversuch (statischer Batchversuch) wird eine abgewogene Menge Tonmehl in einer genau abgemessenen Nuklidlösung während einer gegebenen Zeitdauer geschüttelt. Die Sorptionskapazität wird durch den Verteilungskoeffizient K_d ausgedrückt, der sich aus dem Verhältnis der pro Masse Ton sorbierten Metallkonzentration C_s und der Konzentration der Gleichgewichtslösung C_L ermitteln läßt:

$$K_d = C_s / C_L \quad (1)$$

Der Retardationsfaktor ergibt sich dann aus:

$$R = 1 + \epsilon K_d / n \quad (2)$$

Mit ϵ wird die Feuchtraumdichte, mit n die Porosität bezeichnet. Diese lineare Beziehung ist nur für sehr niedrigkonzentrierte Lösungen gültig. Abb. 4 zeigt, daß die Adsorp-

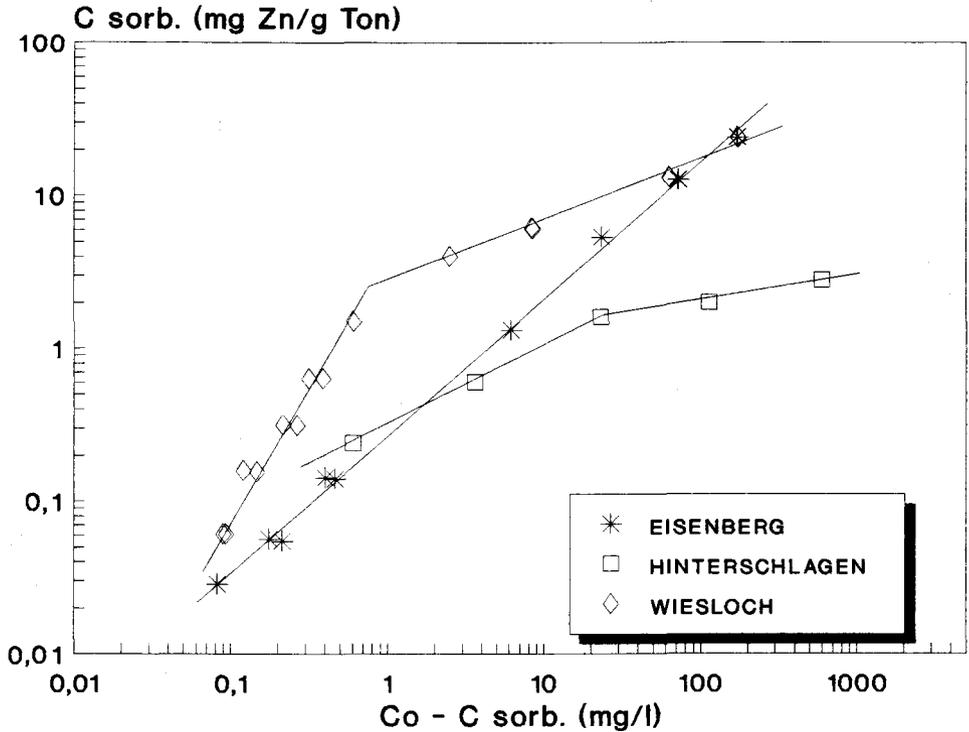


Abb. 4: Zink-Adsorptionsisothermen für verschiedene Tone (Batch: 1 g Ton/50 ml Lösung; 4 Tage Kontaktzeit).

tionsisothermen für Zink viel exakter durch die exponentielle Freundlich-Gleichung beschrieben werden kann, bei welcher:

$$K=C_s/C^N \tag{3}$$

und

$$R=1+ e KNC^{N-1}/n \tag{4}$$

K und N sind Konstanten; R ist in diesem Fall konzentrationsabhängig. In Abb. 4 sind überdies zwei verschiedene Steigungen bzw. zwei verschiedene Freundlich-Gleichungen für dieselbe Adsorptionsisotherme zu erkennen. Dies kann durch zwei verschiedene Adsorptionsmechanismen bzw. -kinetiken erklärt werden (WAGNER 1988, 1989b).

3.2. Diffusionsversuch

Bei diesem Verfahren wandern die Metallionen durch eine ungestörte Tonprobe. Als Antriebskraft wirken nur Konzentrationsunterschiede.

Der effektive Diffusionskoeffizient D_s und der Retardationsfaktor R kann aus:

$$D_s = D_0 \tau / R \quad (5)$$

und

$$R = D_0 \tau / D_s \quad (6)$$

ermittelt werden. D_0 ist der Diffusionskoeffizient in freier Lösung und τ der Tortuositätsfaktor der Tonprobe.

3.3. Durchströmungsversuch

Beim Durchströmungs- oder Säulenversuch wird eine Radionukklidlösung unter hohem hydraulischem Druck durch eine Tonsäule gepreßt. Der Retardationsfaktor R ergibt sich aus dem Verhältnis der mittleren Porenwassergeschwindigkeit v_a und der mittleren Geschwindigkeit des Radionukklids v_s bei $C/C_0=0,5$:

$$R = v_a / v_s \quad (7)$$

In WAGNER (1989a,b) werden mit diesen drei Versuchsanordnungen bestimmte Retardationsfaktoren für verschiedene Tone und Schwermetalle beschrieben. Die R -Werte aus den Schüttelversuchen sind dabei zehn- bis hundertfach höher als die Werte aus den Diffusions- und Durchströmungstests. Die Diffusionsversuche erbrachten mitunter ähnliche R -Werte wie die Durchströmungsversuche, waren aber im allgemeinen etwas höher.

4. Einflußgrößen der Sorptionskapazität

Die Sorptionskapazität wird einerseits durch Lösungsparameter wie Typ und Konzentration der Metallionen, pH, Salzkonzentration usw., andererseits durch Gesteinskennwerte wie Mineralogie, primäre Kationenbelegung, organische Bestandteile, pH des Gesteins, Schichtung, Mikrogefüge, spezifische Oberfläche u. v. a. (CZURDA & WAGNER 1988) bestimmt. Einige dieser beeinflussenden Kenngrößen sind in den Abb. 4-11 dargestellt.

4.1. Lösungsparameter

Die einfachste und schnellste Methode um die Sorptionskapazität zu bestimmen, ist der Schüttelversuch (in der Folge ganz allgemein als „Batch“-Test bezeichnet). In diesen Versuchen nimmt die Sorptionskapazität mit zunehmender Konzentration der Lösung zu. Bei sehr niedriger Konzentration ergibt sich eine einfache lineare Beziehung, bei höheren Konzentrationen hat die exponentielle Freundlich-Gleichung Gültigkeit (siehe Kapitel 3.1.). In Abb. 4 sind Adsorptionsisothermen für drei verschiedene Tone dargestellt. Der Einfluß der Metallionenkonzentration auf die Sorptionskapazität ist deutlich zu erkennen.

In Abb. 5 wird der Einfluß des pH-Wertes der Lösung auf die Sorptionskapazität gezeigt. Die Sorption nimmt im Batch-Test mit zunehmendem pH der Zinklösung zu. Diese Beobachtung wurde auch bei den Säulenversuchen gemacht (Abb. 6). Eine Cs-Lösung migriert bei pH 3,5 schneller, bzw. wird weniger sorbiert als bei einem pH von 6,5 bzw. 7,0. Ein weiterer wichtiger Faktor, der die Löslichkeit und Sorption von Metallen bestimmt, ist die Art und Konzentration der Salze. Führt man z. B. Batch-Versuche mit natürlichem Grundwasser oder aqua dest. durch, so erhält man zwei verschiedene Adsorptionsisothermen (WAGNER & CZURDA 1987).

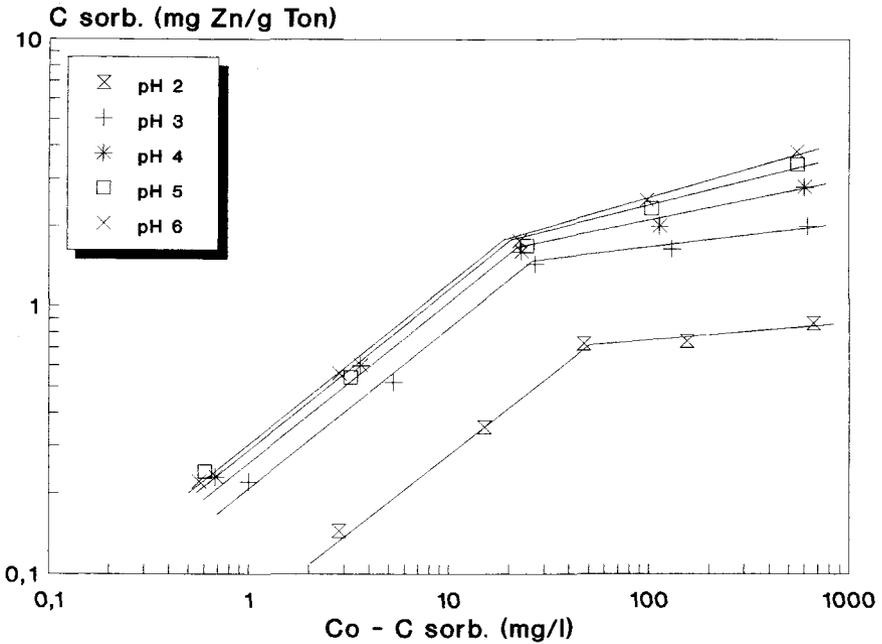


Abb. 5: Zink-Adsorptionsisothermen bei verschiedenen pH-Werten (Hinterschlagener Ton).

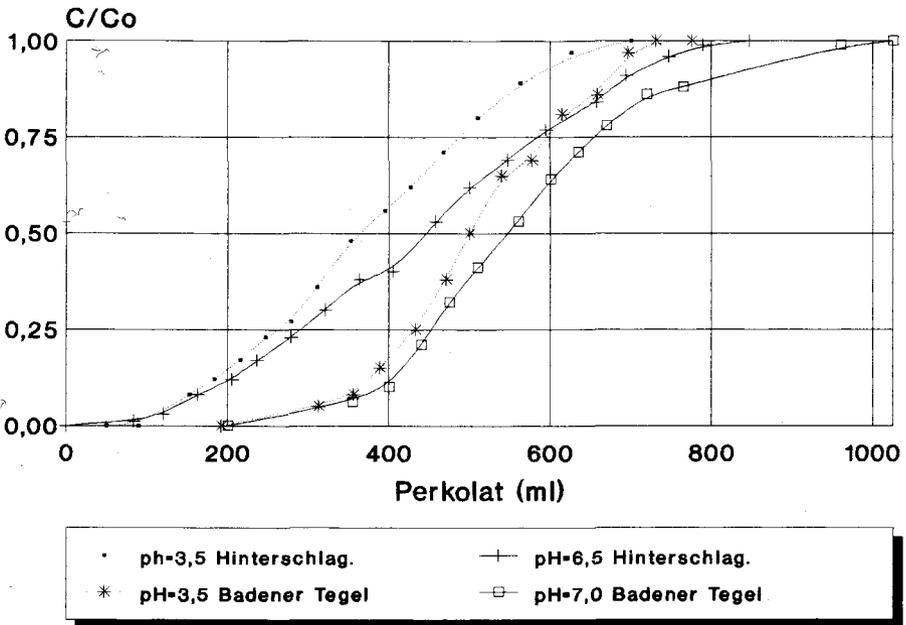


Abb. 6: Cäsium-Durchbruchskurven bei verschiedenen pH-Werten.

4.2. Gesteinsparameter

Die Sorptionskapazität nimmt mit abnehmender Korngröße innerhalb desselben Tongesteines zu (Abb. 7). Dies ist hauptsächlich auf die Zunahme der spezifischen Oberfläche (falls diese nicht durch ein Bindemittel umhüllt ist) und ebenso auf die Häufigkeit der stark sorbierenden Dreischichttonminerale in der kleinsten Kornfraktion zurückzuführen. Aber es besteht kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der gesamten Korngrößenverteilung des Sedimentes und der Sorptionskapazität (siehe Abb. 9 und 10). So hat z. B. der extrem feinkörnige Ton aus dem Eisenberger Becken (Abb. 3) die niedrigste Sorptionskapazität.

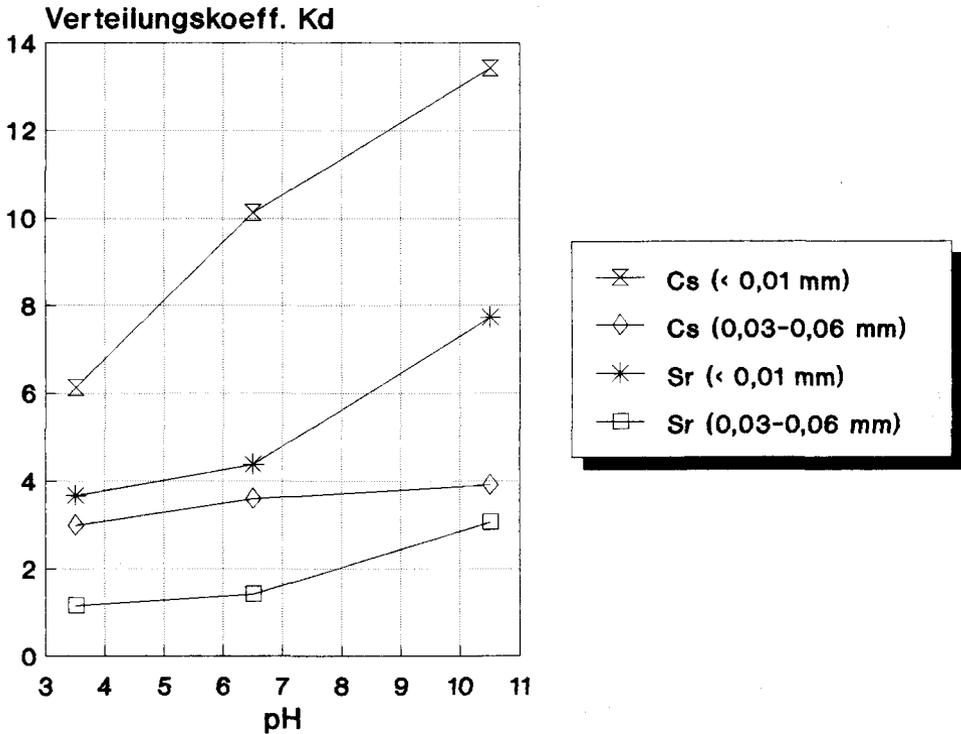


Abb. 7: Einfluß der Korngröße auf die Sorptionskapazität (Hinterschlagener Ton; 2 Wochen Kontaktzeit)

Ein weiterer gesteinspezifischer Parameter ist die Schichtung des Sedimentes (Abb. 8). Die Orientierung der Schichtflächen (ss) in den Säulen war bei einem Versuch normal, beim anderen parallel zur Durchströmungsrichtung. Da die Strömungsgeschwindigkeit mehr als zehnfach langsamer senkrecht zu ss als parallel zu ss ist (CZURDA et al. 1987), war ein ähnliches Verhalten beim Transport von Metallen zu erwarten. Abb. 8 zeigt, daß die Migration von Sr, Cs und Co durch die Tonsäule parallel ss tatsächlich schneller verläuft als senkrecht ss. Das bedeutet, daß die Sorptionskapazität bei Durchströmung parallel zu den Schichtflächen wesentlich niedriger ist. Dieses Phänomen läßt sich leicht durch die unterschiedlichen Kontaktzeiten erklären.

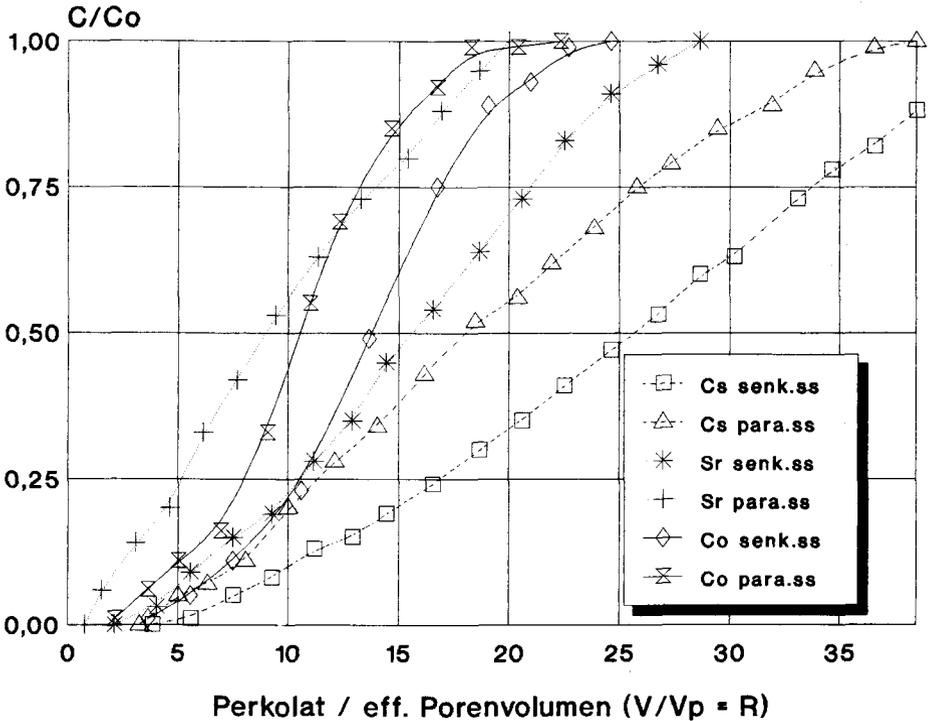


Abb. 8: Co, Cs, Sr-Durchbruchskurven parallel und senkrecht zur Schichtung (ss) für den „Ottanger Schlier“ (Druck: 0,1 MPa; pH 3,5).

CZURDA et al. 1987 zeigten u. a., daß bei Tonen Unterschiede in der tonmineralogischen Zusammensetzung in hohem Maße für die unterschiedlichen Sorptionskapazitäten verantwortlich sind. Die höchste Sorption konnte bei Tongesteinen mit einem hohen Gehalt an Smektiten gemessen werden. Kaolinit dagegen ist ein sehr gering sorbierendes Mineral. Eine Zunahme von Kaolinit bzw. eine Abnahme der quellfähigen Tonmineralphasen führt zu einer Verringerung der Sorptionskapazität. Diese Beziehung hat sich auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Tone ergeben. Es zeigt sich aber, daß der Gehalt an Calcit und Dolomit, in vier der Proben vorhanden, ganz wesentlich die Sorption bestimmt. Der Karbonatgehalt regelt zu einem großen Teil den pH des Porenwassers, den Gesteins-pH. Die karbonatfreien Gesteine von Hinterschlagen und Eisenberg haben einen Gesteins-pH von 4-6, die anderen Tone weisen dagegen pH's von etwa 8 entsprechend den hohen Karbonatgehalten auf. Die Tone von Eisenberg und Hinterschlagen zeigen die niedrigsten Sorptionskapazitäten (Abb. 9 und 10). Dies veranschaulicht, daß der größte Teil der Sorption auf Fällungsreaktionen, hauptsächlich bei hohen Metallkonzentrationen, zurückzuführen ist.

In Abb. 9 ist die aus Batch-Versuchen erhaltene Sorptionskapazität in Form des Verteilungskoeffizienten K_d dargestellt. Bei Zink ist eine Abnahme der Sorption in der Reihe Baden > Sarmat > Ottnang > Hinterschlagen zu beobachten. Dieselbe Reihenfolge kann bei den Durchströmungsversuchen nicht nur bei Zink, sondern auch bei den anderen Radionukliden festgestellt werden (Abb. 10). Im Gegensatz zu den R-Werten sind die

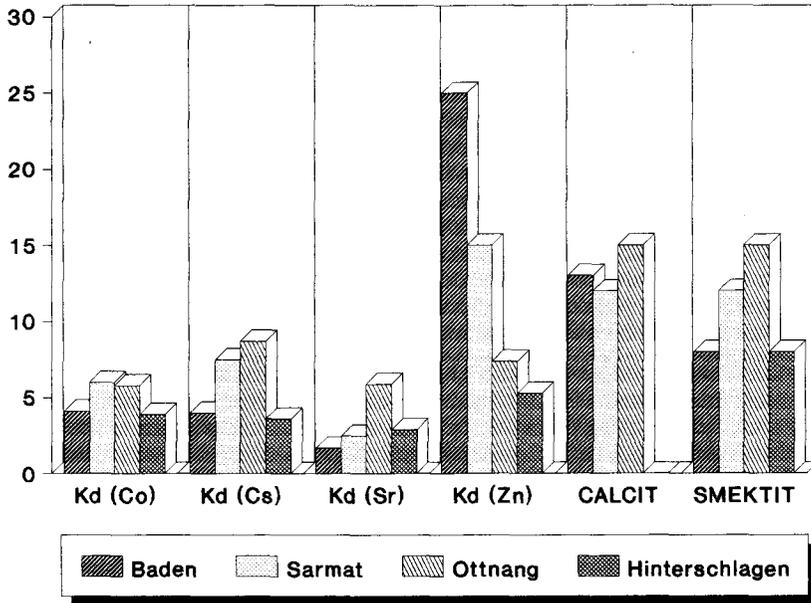


Abb. 9: Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten K_d von der Mineralogie (Batch-Versuch; $C_0=0,01$ N; pH 3,5).

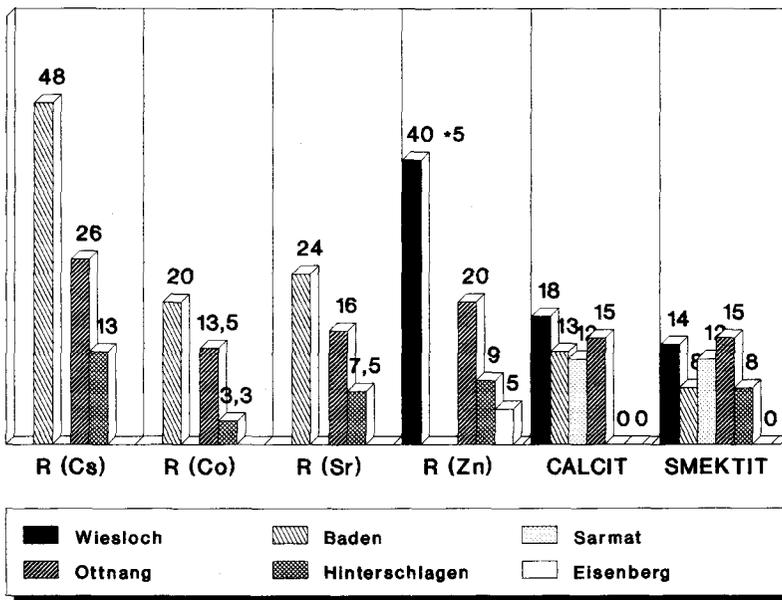


Abb. 10: Abhängigkeit des Retardationsfaktors R von der Mineralogie (Durchströmungsversuche wurden nicht für alle Tone durchgeführt, nur zahlenmäßig angeführte R-Werte wurden bestimmt).

K_d -Werte für Co, Cs und Sr sehr niedrig. Der relativ niedrige Smektitgehalt des „Badener Tegels“ scheint bei den Batch-Versuchen wichtiger zu sein als bei den Durchströmungsversuchen.

Bei den Batch-Versuchen wurde eine Abnahme der Sorption in der Reihe $Zn > Cs \geq Co > Sr$ bei allen Tonen (außer Ottmang: $Cs > Zn$) beobachtet (Abb. 9). Die Durchströmungsversuche jedoch ergaben eine deutlich andere Reihenfolge (Abb. 10; $Cs > Zn > Sr > Co$).

4.3. Einfluß der Kontaktzeit

Die Batch-Versuche wurden mit verschiedenen langen Kontaktzeiten durchgeführt. Es war zu beobachten, daß die Zeitspanne bis zu einer Gleichgewichtseinstellung für jedes Metall verschieden war. Bei Zn, Sr, Cs und Co schien das Gleichgewicht nach ein paar Minuten bzw. Stunden erreicht zu sein, aber selbst nach Erreichen dieses quasistationären Gleichgewichtes konnte eine weitere schwache Zunahme in den folgenden Wochen gemessen werden (Abb. 11). Dies läßt sich durch verschiedene Adsorptionsmechanismen (WAGNER 1989b) erklären. Einerseits kommt es zu einer sehr schnellen Adsorption an den äußeren Oberflächen, andererseits zu einer sehr langsamen diffusiven Bewegung zur inneren Oberfläche der Tonminerale.

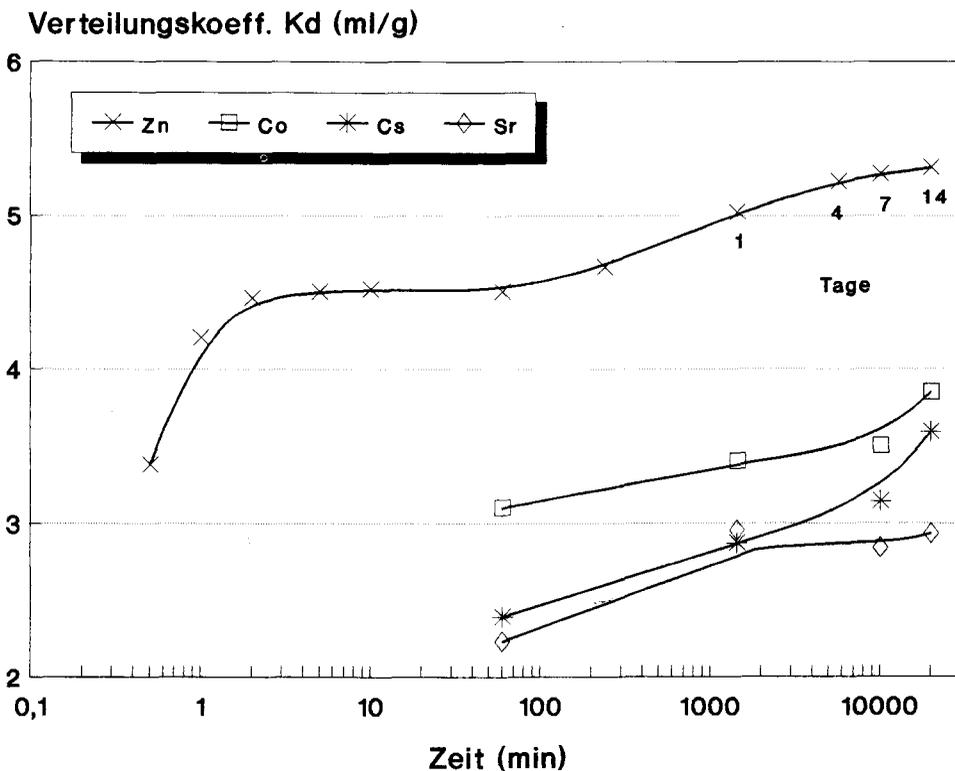


Abb. 11: Einfluß der Kontaktzeit auf die Sorptionskapazität.

5. Schlußfolgerung

Das Transportverhalten von Radionukliden in natürlichen Tonbarrieren wird hauptsächlich durch die Löslichkeit und die Adsorption bestimmt. Bei vergleichsweise niedrigen Metallkonzentrationen sind es vor allem die gesteinspezifischen Parameter, wie Anteil und Typ von Tonmineralien, die zu einer Immobilisierung führen (Adsorptionsprozesse). Bei höheren Metallkonzentrationen ist der Karbonatgehalt von größerem Einfluß (Ausfällungsprozesse).

Zwischen der Sorptionskapazität und der Mineralogie kann eine deutliche Korrelation beobachtet werden. Eine direkte Beziehung zwischen der Korngröße und der Sorption ist aber nicht unbedingt gegeben.

Die Reihenfolge in der Sorption der verschiedenen Radionuklide ist bei den Batchversuchen und den Durchströmungsversuchen unterschiedlich.

Danksagung

Diese Studie wurde teils durch das Forschungsprojekt PD 86018 des Ministeriums für Umwelt des Landes Baden-Württemberg (Projekt Wasser-Abfall-Boden) und teils durch das Forschungsprojekt P5411 des Österreichischen Forschungsfonds gefördert. Die Autoren danken auch dem Österreichischen Forschungszentrum Seibersdorf (Hauptabteilung Abfallverarbeitung) für die fruchtbare Zusammenarbeit.

Literaturverzeichnis

- BARTL, U. (1988) — Retentions- und Desorptionsverhalten von Radionukliden an tonigen Barrieregesteinen. — *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe*, **3**, 112 S.
- BARTL, U. & CZURDA K. A. (1990) — Migration and retention phenomena of radionuclides in clay-barrier-systems (in Vorbereitung).
- BARTL, U. & RASHIDCHI A. (1987) — Sorptionsprozesse von Radionukliden an tonigen Barrieregesteinen. — *Ber. 6. Nat. Tag. Ing.-Geol., Aachen 1987*, pp. 143-159.
- BRINKMANN, R. (1986) — *Abriß der Geologie, II: Historische Geologie*. — 12./13. Aufl. Enke, Stuttgart, 404 S.
- CZURDA, K. A., RASHIDCHI, A. & WAGNER, J.-F. (1987) — Migration of Radionuclides (Sr-90, Cs 137) in Clays from the Austrian Molasse. — *Appl. Clay Sci.*, **2**, pp. 129-143.
- CZURDA, K. A. & WAGNER, J.-F. (1988) — Rock Specific Parameters for Sorption and Solution Transport in Natural Clay Barriers. — [In:] GRONOW, J. R., SCHOFIELD, A. N. & JAIN, R. K. *Land Disposal of Hazardous Waste: Engineering and Environmental Issues*. — Ellis Horwood Ltd., Chichester, pp. 217-223.
- RÖGL, F. (1980) — Biostratigraphie und Paläostratigraphie. — [In:] BRIX, F. & SCHULTZ, O. *Erdöl und Erdgas in Österreich*. — *Veröffentl. Naturhist. Mus. Wien, N. F.*, **19**, pp. 247-251.
- WAGNER, J.-F. (1988) — Migration of Lead and Zinc in Different Clay Rocks. — [In:] *Int. Symp. Hydrogeology and Safety of Radioactive and Hazardous Waste Disposal, Orléans 1988*. — *Doc. B. R. G. M.*, **160**, pp. 617-628.
- (1989a) — Heavy Metal Transfer and Retention Processes in Clay Rocks. — *Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment, Geneva 1989*, pp. 292-295.
- (1989b) — Migration von Zink in einem Ton der Oberen Süßwassermolasse. — *Oberrh. geol. Abh.*, **35**, pp. 187-196.
- WAGNER J.-F. & CZURDA K. A. (1987) — *Schwermetallmigration in jungen Tongesteinen*. — *Ber. 6. Nat. Tag. Ing.-Geol., Aachen 1987*, pp. 135-141.