

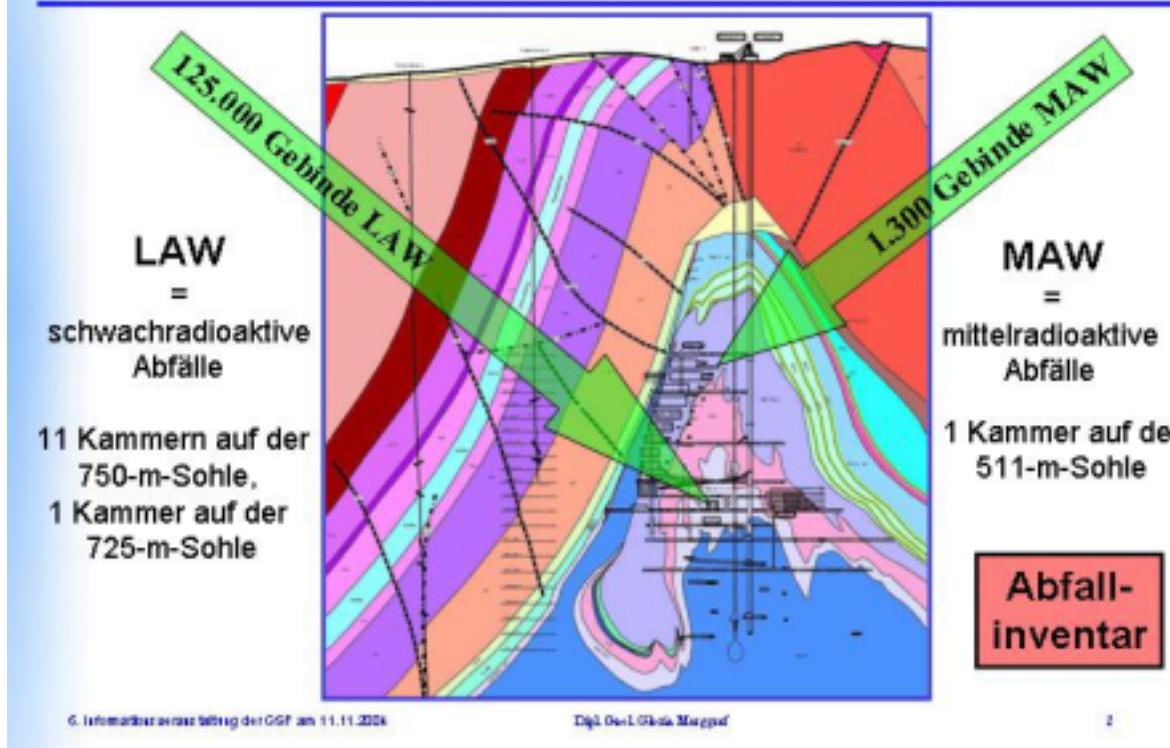


Geochemische Prozesse in den Einlagerungskammern

**Dipl.-Geol. Gloria Marggraf
Fachkoordination Geochemie
Projekt Langzeitsicherheit des FB Asse**

Sehr geehrte Damen und Herren,

wie Herr Kappei bereits angekündigt hat, werde ich mich mit geochemischen Prozessen in den Einlagerungskammern beschäftigen. Ich werde mich dabei im Wesentlichen auf die geochemischen Prozesse beziehen, die die Mobilisierung der Radionuklide beeinflussen, weil ich denke, dass dies das Wichtigste für Sie sein wird. Nichtsdestotrotz werden alle vorgestellten Prozesse auch für die chemischen und chemotoxischen Stoffe und auch für die Gasbildung ihre Gültigkeit haben.



Zunächst einmal noch ein paar Worte zum Abfallinventar. In die Schachtanlage Asse wurden rund 125.000 Gebinde schwachradioaktiver Abfälle eingelagert. Diese liegen überwiegend auf der 750-m-Sohle in 11 Kammern sowie in einer Kammer auf der 725-m-Sohle und werden häufig auch als LAW-Abfälle bezeichnet. LAW kommt aus dem Englischen und steht für Low Active Waste, also schwachradioaktiver Abfall. Zusätzlich wurden rund 1.300 Gebinde mittelradioaktiver Abfälle eingelagert. Diese befinden sich auf der 511-m-Sohle in einer Kammer. Mittelradioaktive Abfälle werden auch MAW genannt: Middle Active Waste, also auch wieder aus dem Englischen übernommen.

Wie sieht diese Einlagerung nun aus?

Es wurden verschiedene Techniken der Einlagerung angewendet.



Zum einen die Stapeltechnik für schwachradioaktive Abfälle. Hier sehen Sie stehend gestapelte Fässer. Das Ganze gibt es auch noch in liegender Variation,



G. Informationsseminar Böhrung der GGF am 11.11.2006

Dipl. Ing. Gisela Marggraf

6

hier in diesem Falle Fässer mit verlorenen Betonabschirmungen und auch normale Fässer. Es gibt des Weiteren



die Abkipptechnik für schwachradioaktive Abfälle.



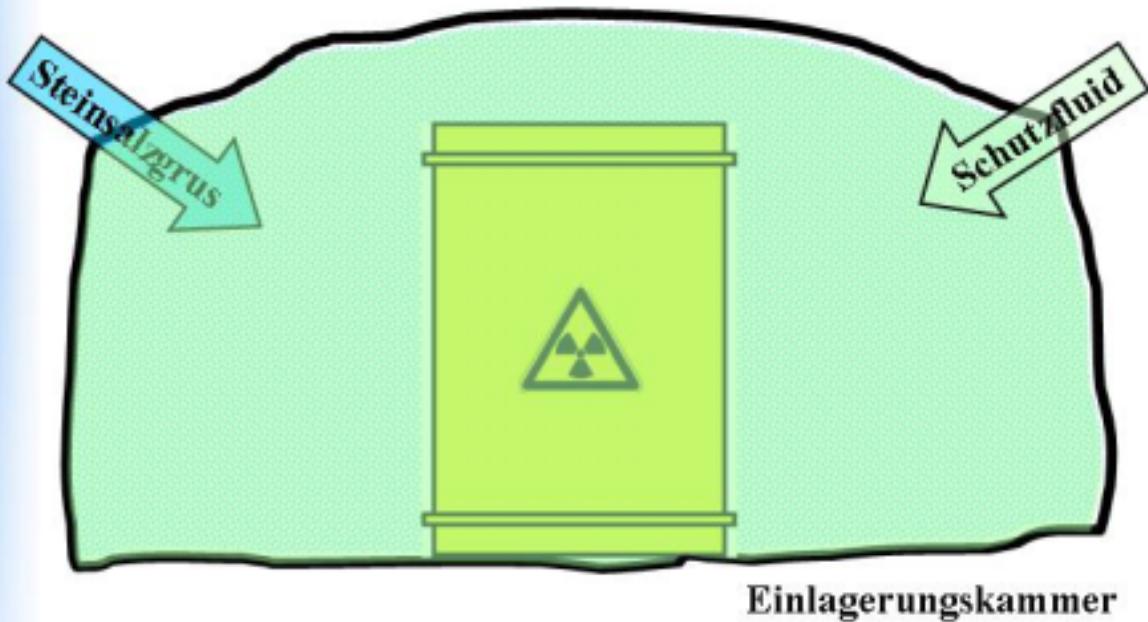
G. Informationsseminar BfS/BRG am 11.11.2006

Dipl. Geo. Gisela Marggraf

6

Die mittelradioaktiven Abfälle auf der 511-m-Sohle wurden über eine Krananlage in eine neu aufgefahrene Kammer verbracht. Die Krananlage wurde zurückgebaut und dieser Zustand, den Sie hier sehen, der besteht auch noch heute. Das heisst, der Resthohlraum in dieser Kammer ist komplett unverfüllt, während die anderen Kammern teilweise mit Salzgrus nachverfüllt wurden.

Wie sieht so eine Einlagerungskammer nun aus?



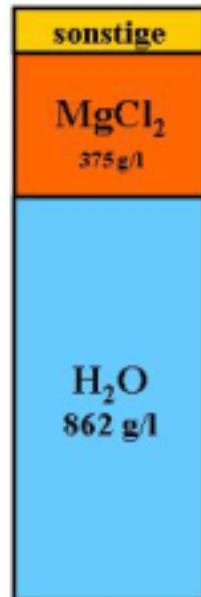
Wir haben in der Einlagerungskammer die radioaktiven Abfälle bzw. die Abfälle mit radioaktiven und auch chemotoxischen Stoffen und teilweise unverfüllte Resthohlräume, die zur Behinderung der Konvergenz verfüllt werden sollen. Das kann zum Beispiel mit Salzgrus geschehen. Zusätzlich sieht das Schließungskonzept die Füllung mittels eines Schutzfluides vor, was natürlich in die Einlagerungskammern eindringen wird, wie hier abgebildet.

Steinsalzgrus = NaCl (Kochsalz)

Schutzfluid = NaCl-gesättigte,
MgCl₂-reiche Salzlösung
(weitere Hauptkomponenten sind
MgSO₄, KCl, CaSO₄, H₂O)

Funktion des Schutzfluides:

**Schutz der im Grubengebäude aufge-
schlossenen Carnallititbereiche vor
Umlösung und damit Entfestigung**

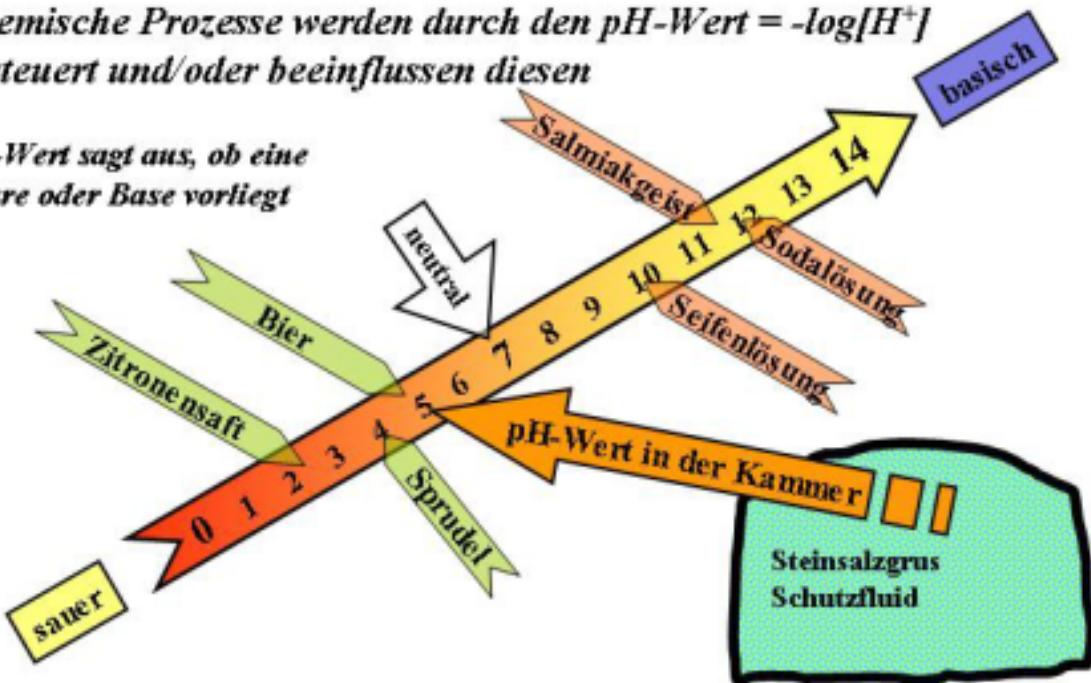


Der Steinsalzgrus besteht aus NaCl, auch Kochsalz, zur Verständlichung. Das Schutzfluid, dabei handelt es sich um eine NaCl-gesättigte magnesiumchloridreiche Lösung. Das heisst, diese Lösung greift zum einen den Steinsalzgrus nicht mehr an, weil sie daran bereits gesättigt ist. Und zum anderen enthält es mindestens 375 Gramm Magnesiumchlorid sowie weitere Komponenten: Magnesiumsulfat, KCl, Calciumsulfat.

Eingebracht wird dieses Schutzfluid zum Schutz der im Grubengebäude aufgeschlossenen Carnallititbereiche vor Umlösungen und damit vor einer Entfestigung des Grubengebäudes.

Chemische Prozesse werden durch den pH-Wert = $-\log[H^+]$ gesteuert und/oder beeinflussen diesen

pH-Wert sagt aus, ob eine Säure oder Base vorliegt



G. Informationsservice Böhrung der GGF am 11.11.2006

Dipl. Dipl. Gisela Marggraf

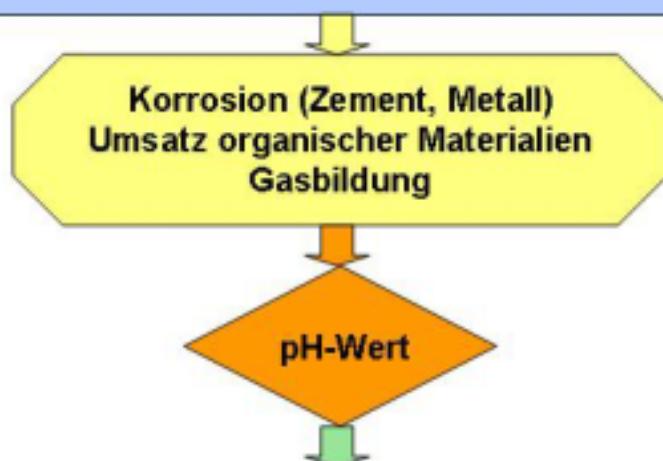
9

Der den geochemischen Prozess in den Einlagerungskammern am meisten beeinflussende Parameter ist der pH-Wert. Das heisst, die Prozesse werden durch diesen gesteuert, haben aber auch Rückwirkungen auf den pH-Wert.

Der pH-Wert, was ist das? Er ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration. Letztendlich sagt der pH-Wert aus, ob eine Lösung als Säure oder Base vorliegt. Ein kleiner pH-Wert bedeutet, die Lösung ist sauer. Hohe pH-Werte bedeuten, die Lösung ist basisch. Bei pH7 ist der Neutralpunkt. Ich habe Ihnen ein paar Beispiele einmal aufgezeichnet. Bier zum Beispiel hat einen pH-Wert von 5, ist damit eine schwach saure Lösung im chemischen Sinne. Zitronensaft besteht im Wesentlichen aus Zitronensäure, ist natürlich deutlicher sauer. Ihre Magensäure liegt ungefähr bei pH1, Sprudel oder Mineralwasser bei pH4 auf Grund der Kohlensäure.

Basische Lösungen sind zum Beispiel Seifenlösung, Salmiakgeist oder Sodalösung. Und unsere Kammer, mit Steinsalzgrus und Schutzfluid gefüllt, hätte einen pH-Wert um pH5. Das liegt daran, dass dieses Schutzfluid, was wir einbringen, einen initialen pH-Wert von 5 hat.

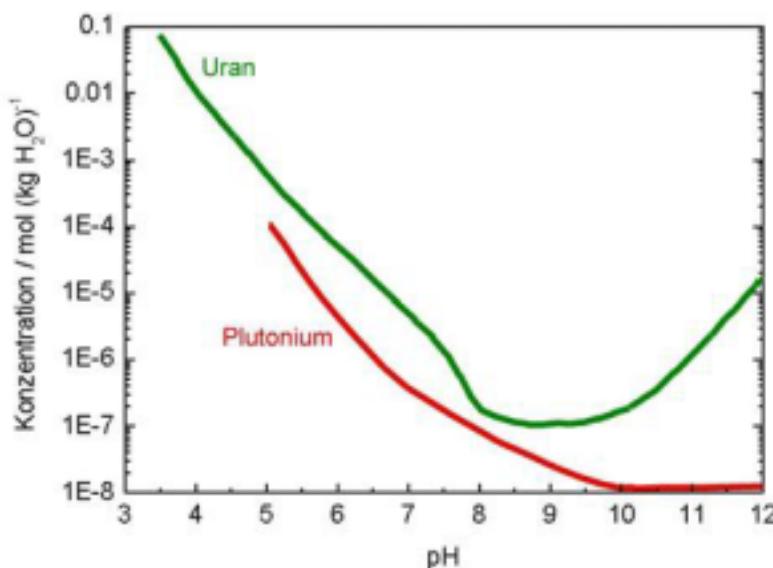
bedeutendste geochemische Prozesse in den Einlagerungskammern



Die bedeutendsten geochemischen Prozesse in den Einlagerungskammern möchte ich Ihnen hier kurz nennen. Das ist zunächst die Korrosion, und zwar von Zement, der in vielfältiger Form in den Kammern vorhanden ist: Zum einen in den Abfällen als Fixierungsmittel. Zum anderen in den verlorenen Betonabschirmungen. Metall korrodiert ebenfalls. Es ist in den Kammern in Fassform oder auch teilweise als Schrott in den Abfällen selbst enthalten. Wir haben organische Materialien eingelagert, die sich umsetzen können. Und nicht zuletzt ist ein wichtiger Prozess in der Einlagerungskammer die Gasbildung.

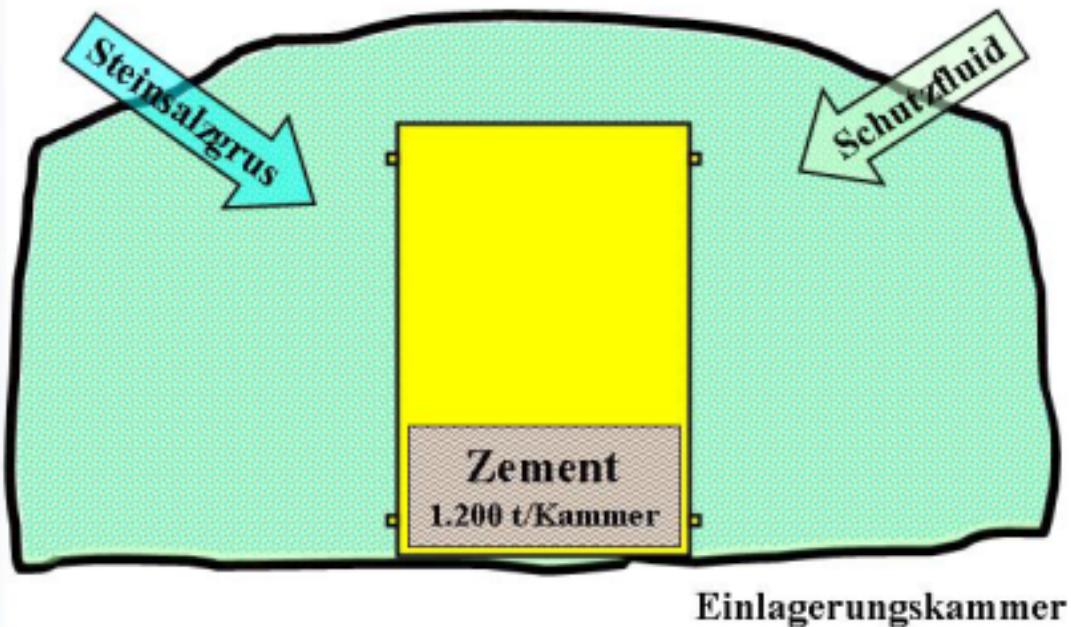
Alle diese Prozesse haben Rückwirkungen auf den pH-Wert bzw. werden von diesem beeinflusst. Und der pH-Wert ist es letztendlich, der die Löslichkeit von Radionukliden und chemotoxischen Stoffen bestimmt.

pH-Abhängigkeit der Löslichkeit und damit Mobilisierung

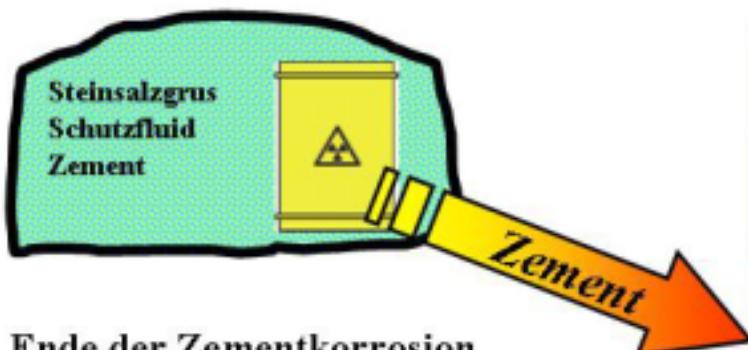


Ich habe Ihnen hier einmal vereinfacht eine Abbildung dargestellt, die diese pH-Abhängigkeit der Löslichkeit von Radionukliden in Salzlösungen und damit der Freisetzung und Mobilisierung dieser Radionuklide zeigt. Aufgetragen sind die für uns dosisrelevanten Radionuklide Uran und Plutonium in Abhängigkeit von dem pH-Wert: Also die Konzentration in Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert. Und man sieht sehr deutlich, dass bei kleinen pH-Werten, also sauren Lösungen, die Löslichkeit sehr hoch ist und mit steigendem pH-Wert abnimmt. In der Gesamtheit der Radionuklide wird im pH-Bereich zwischen 7 und 9 der Bereich der geringsten Radionuklidloslichkeit erwartet. Das heisst, dies ist ein pH-Wert, den es gilt, in den Kammern einzustellen.

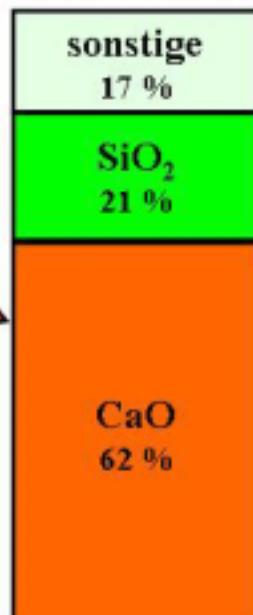
Wie sieht das nun in unserer Kammer praktisch aus? Wir haben die Kammer mit Steinsalzgrus und Schutzfluid verfüllt. Und wir haben in der Kammer die Abfälle.



Diese Abfälle bestehen zu einem großen Teil aus Zement. Im Durchschnitt sind das 200.000 Tonnen Zement pro Kammer. Dieser Zement wird sich, sobald er mit Lösung in Kontakt kommt, umsetzen, und zwar kontinuierlich.



Das Ca im Zement führt zu basischen Reaktionen.



Zement, woraus besteht dieser Stoff? Er besteht zum Großteil, zu 62 %, aus Calciumoxid und zu 21 % aus Siliciumoxid. Siliciumoxid ist dabei der Sand, der als Zuschlagstoff dem Zement zugegeben wird. Die Umsetzung dieses Zementes mit dem Schutzfluid dauert bei der Fixierung im Durchschnitt 10 bis 15 Jahre. Das ist experimentell belegt.

Für die VBA-Ringe wurde Schwerbeton verwendet, der qualitativ hochwertiger ist und sich wesentlich langsamer umsetzt. Es dauert 50 bis ungefähr 100 Jahre, bis dieser Zement umgesetzt sein wird, und zwar vollständig.

Wichtig ist das Calciumoxid (CaO) im Zement. Dieses führt zu basischen Reaktionen. Dieser Prozess lässt sich mit der Maßnahme vergleichen, wenn Waldboden oder Äcker zu versauern drohen, dann werden diese mit Kalk gedüngt – um den pH-Wert anzuheben, d. h., um eben basische Reaktionen zu erzeugen.

Geochemisches Milieu: pH-Wert

Zement
führt
zu
niedrigen
Löslichkeiten !

geringste Mobilisierung der Radionuklide

basisch

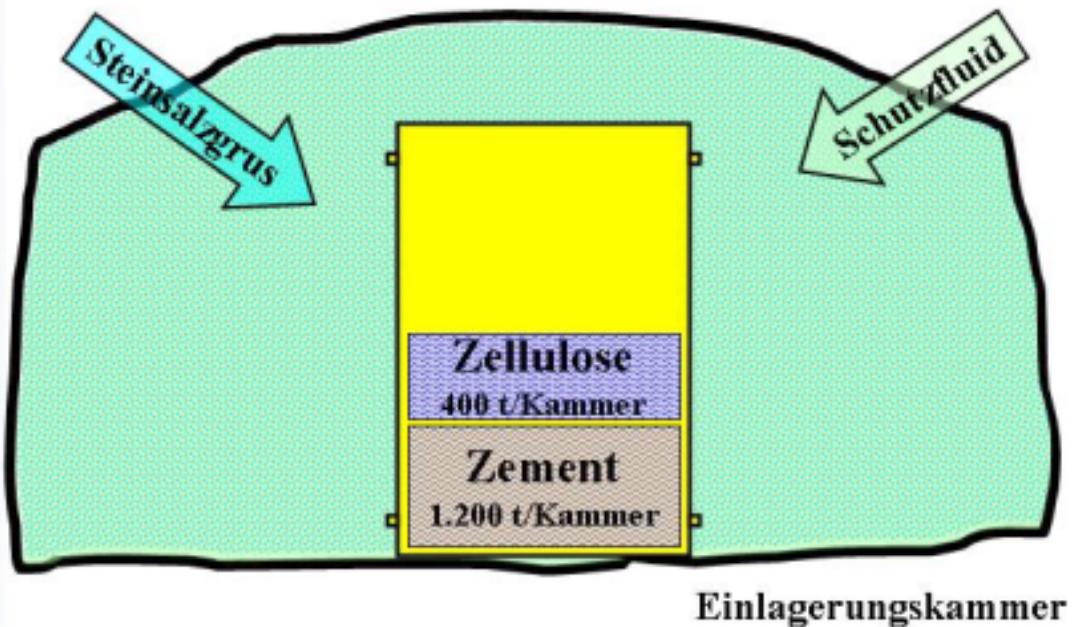


G. Informationsseminar BfN der GGF am 11.11.2006

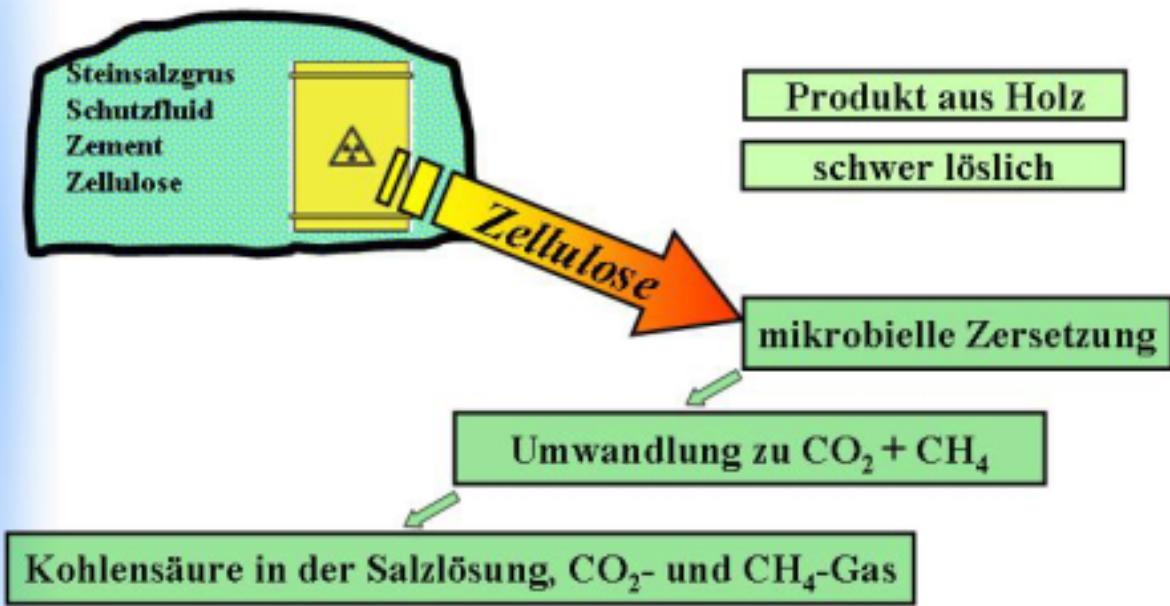
Dipl. Dipl. Gisela Marggraf

18

Wie sieht das nun auf unserer pH-Skala aus? Hier sehen Sie noch einmal die Kammer, gefüllt mit Steinsalzgrus und Schutzfluid mit einem pH-Wert von 5. Hier einge tragen ist der Bereich der geringsten Mobilisierung der Radionuklide zwischen pH7 und pH9. Und wenn ich jetzt eine Kammer mit umgesetztem Zement betrachte, muss ich den pH-Wert in der Kammer anheben, d. h., ich gelange in der Kammer in Bereiche zwischen pH8 und pH9, d. h., in einen für die Löslichkeit der Radionuklide oder für eine geringe Löslichkeit der Radionuklide günstigen pH-Bereich.

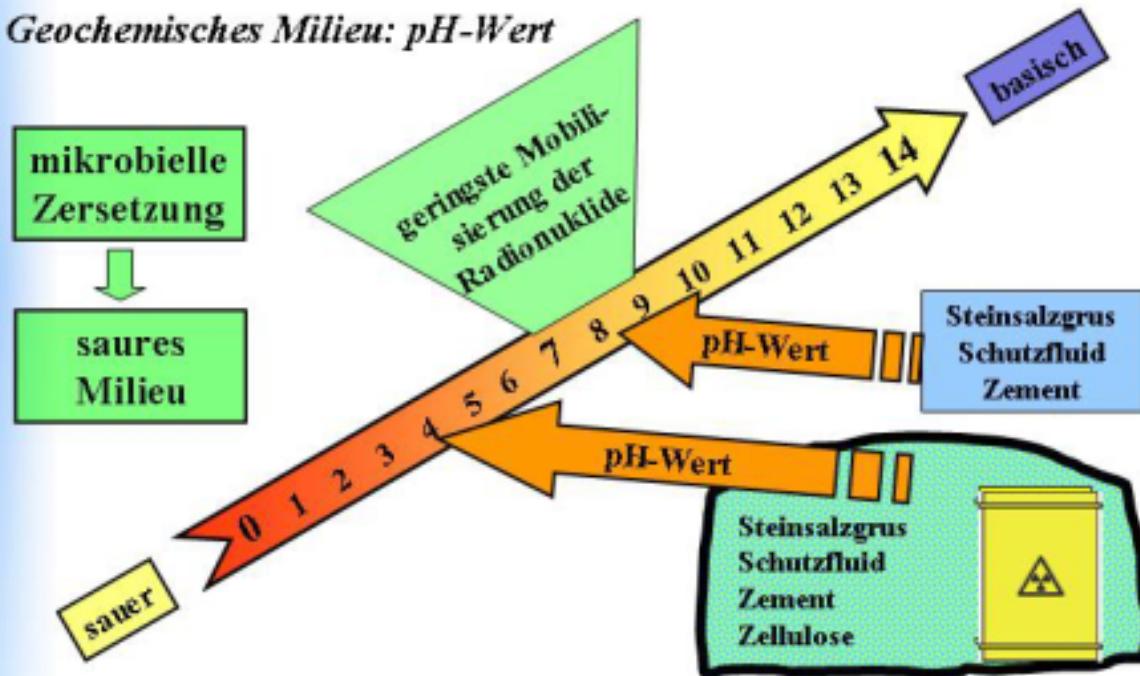


Nun bestehen die Abfälle in der Kammer leider nicht nur aus Zement, sondern sie enthalten einen großen Anteil organischer Substanzen, vor allem Zellulose. Dies sind durchschnittlich 400 Tonnen pro Kammer, die sich natürlich auch umsetzen können.



Zellulose ist ein schwer lösliches Produkt aus Holz, das in Salzlösung schwer löslich ist. Nichtsdestotrotz wird sie umgesetzt und zwar durch Mikroben. Die mikrobielle Umsetzung führt dazu, dass sich Kohlendioxid und Methan bilden. Je nach den Druckbedingungen in der Kammer wird das gebildete Kohlendioxid zum Teil als Kohlensäure in der Salzlösung vorliegen, zum Teil aber auch in der Gasphase. Das können Sie mit einer Mineralwasserflasche vergleichen, die geschlossen ist. Da ist auch Kohlensäure drin, die in Lösung vorliegt. Sie ist nicht zu sehen, sondern ist in Lösung.

Geochemisches Milieu: pH-Wert

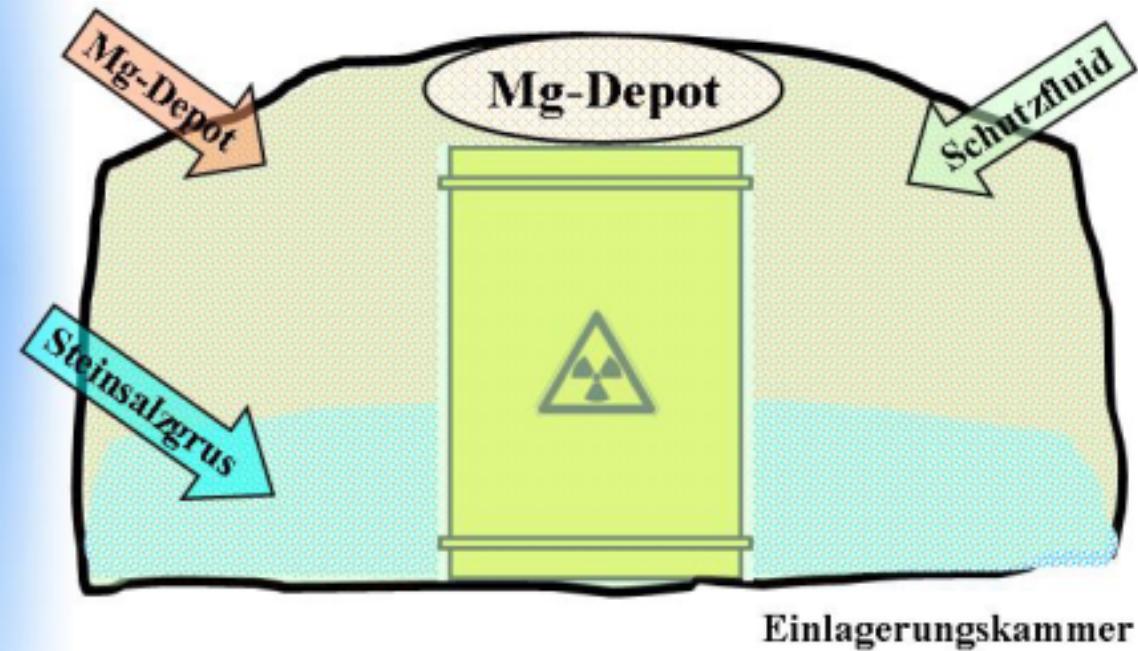


G. Informationssitzung der GGF am 11.11.2006

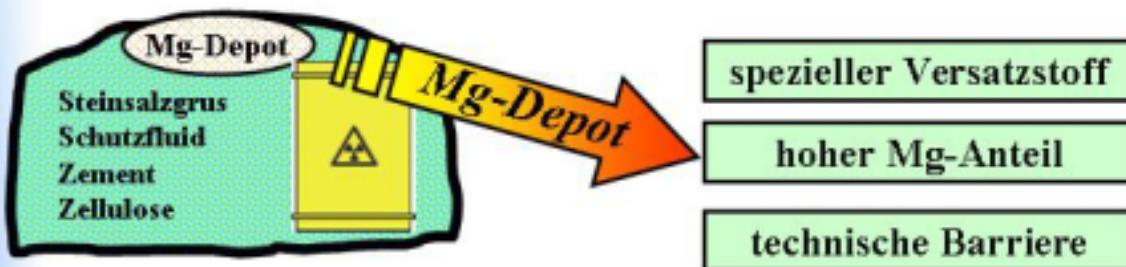
Dipl. Dipl. Gisela Marggraf

17

Wie sieht das auf unserer pH-Wert Skala aus? Hier haben Sie die Kammer mit Zement und Zellulose. Kohlensäure, der Name sagt es ja schon, ist eine Säure, d. h., sie führt zu einer Versauerung. In Kammern, in denen zu wenig Zement enthalten ist, um den pH-Wert zu puffern, kommt es zu einer Versauerung, durchaus bis hin zu pH-Werten von 4, wenn wir nichts tun. D. h., wir müssen diesem Prozess entgegenwirken bzw. sind bestrebt, diesem Prozess entgegenzuwirken.



Wie kann man das tun? Ich hatte am Anfang gesagt, wir haben ja noch unverfüllte Resthohlräume in den meisten Kammern, die bisher nicht mit Salzgrus verfüllt sind. Man könnte diese Resthohlräume natürlich auch mit einem Stoff verfüllen, der das geochemische Milieu positiv beeinflusst. Und das ist in unserem Fall das so genannte Magnesiumdepot.



Begrenzung der Konzentration an gelöster Kohlensäure durch
Füllung von Mg-Carbonaten

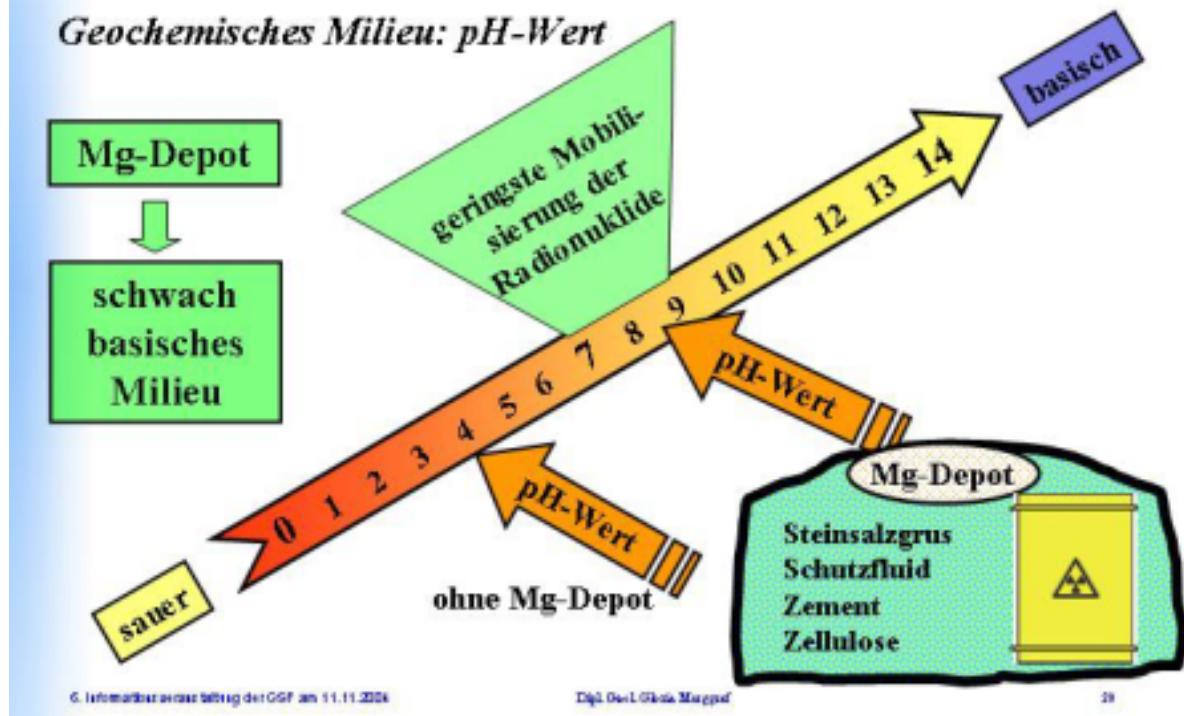
Pufferung des geochemischen Milieus im pH-Bereich 7 – 9

⇒ niedrige Radionuklid-Konzentrationen in Lösung

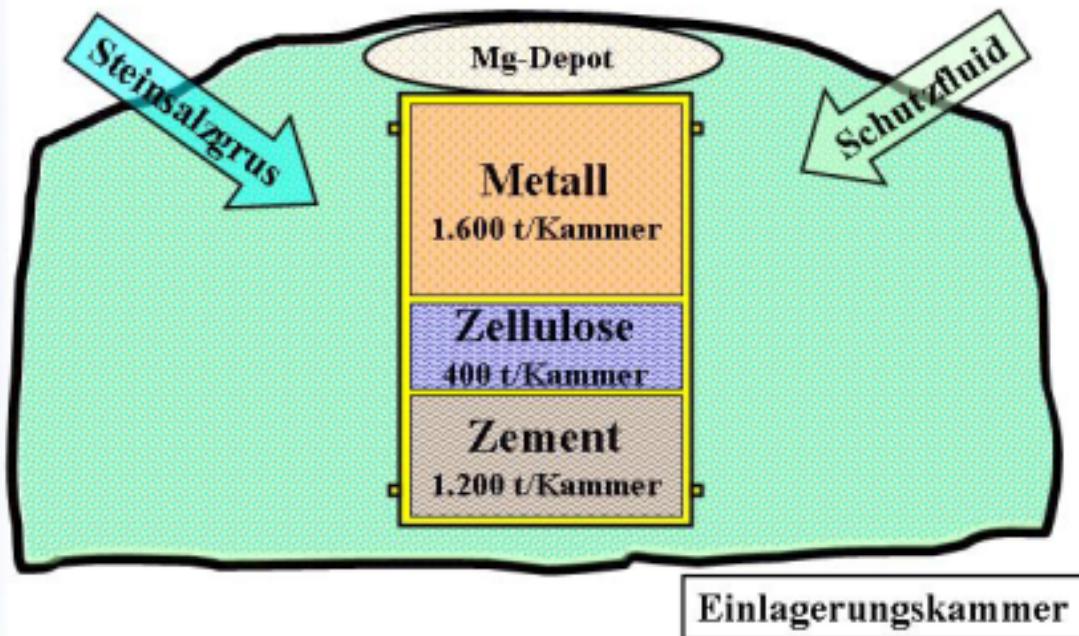
Wie wirkt dieses Magnesiumdepot? Zunächst einmal ist es ein spezieller Versatzstoff mit einem hohen Magnesiumanteil, der als technische Barriere dient.

Wenn es nun zur Umsetzung von Zellulose und damit zur Kohlensäurebildung in der Lösung kommt, laufen in der Kammer folgende Prozesse ab: Die gelöste Kohlensäure ist bestrebt, mit dem Magnesium in der Lösung (Schutzfluid) zu Magnesiumkarbonaten zu reagieren, die ausfallen. Über die Bildung von Magnesiumkarbonaten wird die Kohlensäure gebunden, d. h., der pH-Wert wird gepuffert. Nun verarmt aber irgendwann die Lösung an Magnesium. Nun kommt das Magnesiumdepot zum Tragen. Dies wird in die Kammer eingebracht und liefert permanent Magnesium nach. Durch die Reaktion am Magnesiumdepot mit Kohlensäure kommt es weiterhin zur Ausfällung von den Magnesiumkarbonaten und damit zu einer Pufferung des pH-Wertes. Wir werden natürlich so viel Magnesiumdepot in die Kammer einbringen, wie auch umsetzbare Zellulose in der Kammer enthalten ist, so dass sich diese beiden Stoffe ausgleichen können und es zu einer langfristigen Pufferung im Bereich pH7 und pH9 kommt, also dem Bereich der niedrigen Radionuklidlöslichkeiten.

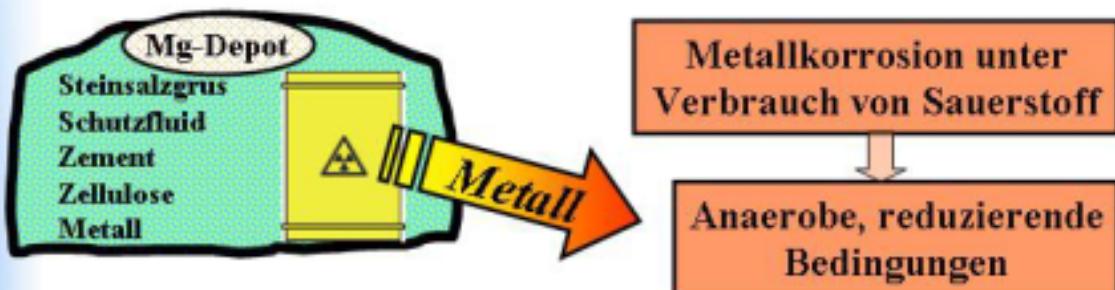
Geochemisches Milieu: pH-Wert



Auf unserer Skala sieht das so aus: Wir hätten ohne Magnesiumdepot in einigen Kammern einen resultierenden pH4-Wert. Füge ich nun das Magnesiumdepot ein und dieses reagiert mit der Kohlensäure, kommt es zu einer Anhebung des pH-Wertes in der Kammer wieder in den Bereich pH8 bis pH9 oder pH7 bis pH9. Das ist kammerspezifisch und wird dann auch entsprechend ausbilanziert. Ich erhalte so ein schwachbasisches Milieu und liege im Bereich der geringsten Mobilisierung der Radionuklide.



Wie Sie sehen, ist das Fass noch nicht ganz voll. Es fehlt noch ein wichtiger Stoff, und das ist in unserem Fall Metall. Vorgegeben zum einen durch das Fass selbst, das im Wesentlichen aus Stahl besteht, oder aber auch durch diverse Schrotte bzw. Metalle in den Abfällen. Im Durchschnitt sind das 1.600 Tonnen Metall pro Kammer, im Wesentlichen Eisen. Dieses wird natürlich auch sofort reagieren, sobald es mit Schutzfluid in Kontakt kommt, und zwar unter Verbrauch von Sauerstoff, so dass sich in der Kammer sehr zügig anaerobe, also sauerstofffreie, reduzierende Bedingungen einstellen werden. Welchen Effekt hat das nun für das geochemische Milieu?



**Metallkorrosion führt generell zu einer pH-Wert-Erhöhung
⇒ keine negativen Auswirkungen auf das durch Mg-Depot
gepufferte geochemische Milieu**

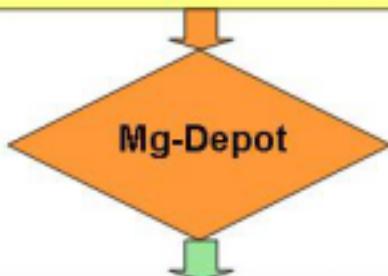
Bildung von Wasserstoffgas $H_{2(g)}$

Es ist generell zu sagen, dass eine Metallkorrosion zu einer pH-Wert-Erhöhung führen würde, d. h., dies ist für uns kein negativer Effekt bezüglich des geochemischen Milieus, wir nehmen aber auch keinen Kredit davon. Der wichtigste Prozess bei der Metallkorrosion ist die Bildung von Wasserstoffgas, welches nicht in Lösung geht und aus den Kammern entweichen kann. Wohin dieses Gas geht und wie es sich weiter verhält, wird Herr Förster im nächsten Vortrag erzählen. Wie gesagt, wichtig ist hier der Prozess: Bei der Metallkorrosion bildet sich Wasserstoffgas.

Einfluss der vorgestellten Prozesse auf den pH-Wert

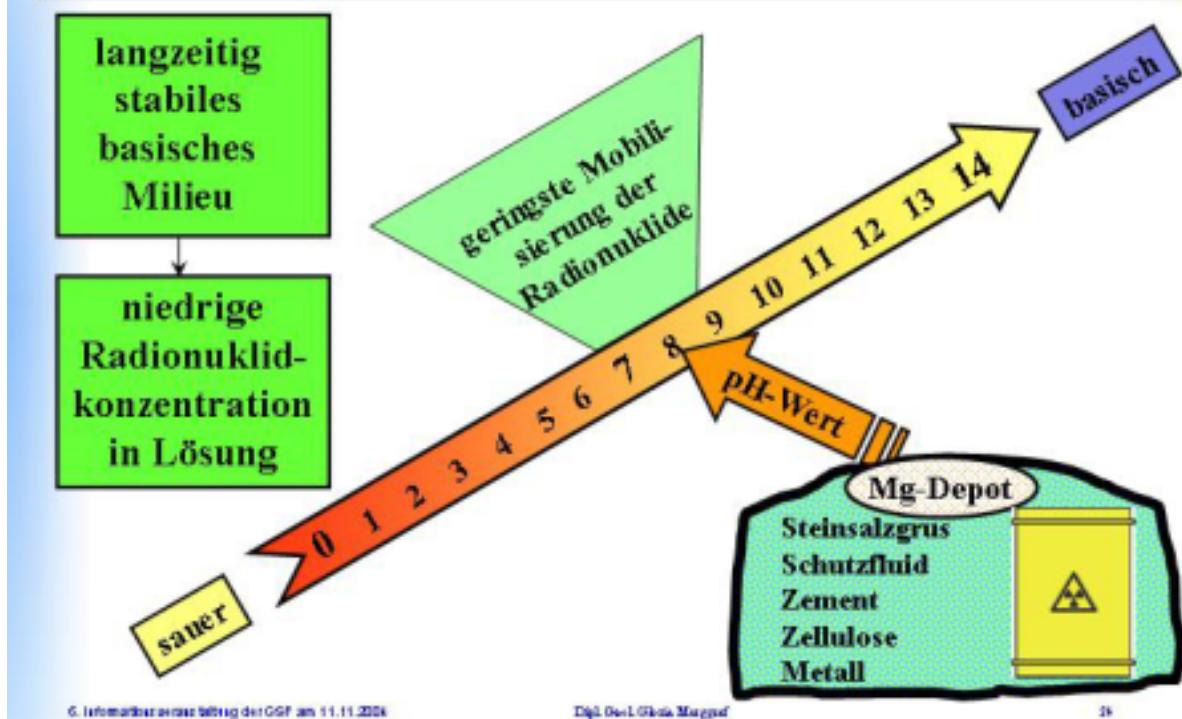


Zementkorrosion → pH-Erhöhung
Umsatz organischer Materialien → pH-Erniedrigung



wirkt einer pH-Erniedrigung entgegen, Pufferung des Milieus

Um zum Anfang zurückzukommen: Der Einfluss dieser Prozesse auf den pH-Wert. Ich hatte gesagt, die Zementkorrosion bewirkt eine pH-Wert-Erhöhung. Ich hatte auch gesagt, der Umsatz organischer Materialien, also Zellulose, führt zu einer pH-Wert-Erniedrigung. Im optimalsten Falle würden sich diese beiden Prozesse gegenseitig aufheben. Das wäre sehr schön, ist aber eben nicht immer der Fall bzw. nicht in jeder Kammer der Fall. Dies bedeutet, wir brauchen einen Pufferstoff, und das ist das Magnesiumdepot. Das Magnesiumdepot wirkt einer pH-Wert-Erniedrigung entgegen und sorgt für eine Pufferung des Milieus in dem für uns günstigen pH-Bereich.



G. Informationssitzung BfN am 11.11.2006

Dipl. Dipl. Gisela Marggraf

28

Das ist hier noch einmal zusammenfassend dargestellt. Durch das Magnesiumdepot stelle ich die Kammer in einen Bereich von pH7 und pH9 ein. D. h., ich schaffe ein Milieu, das zu niedrigen Radionuklidkonzentrationen in Lösung führt. Die Pufferung bewirkt zusätzlich, dass dieses Milieu langzeitig stabil bleibt.

Ungleichmäßige Verteilung der Fässer und deren Inhaltsstoffe
in einer Einlagerungskammer



Lokal unterschiedliche pH-Werte, Zusammensetzung der Lösung
und Dichte der Lösung in einer Einlagerungskammer



Ausgleichsbewegungen in der Kammer → Homogenisierung vor
Austritt von Lösungen aus der Einlagerungskammer;
Mg-Depot so platziert, dass Lösungen in jedem Fall in Kontakt
mit diesem kommen (Fließpfade)

Es wäre ideal, wenn das so tatsächlich überall in dieser Form ablaufen würde. Nun ist es aber so, dass die Fässer mit ihren Inhaltsstoffen unterschiedlich zusammengesetzt sind, und diese Fässer sind auch noch ungleichmäßig in der Kammer verteilt. Das bedeutet: Die pH-Werte stellen sich in den Kammern lokal unterschiedlich ein. Auch die Zusammensetzung der Lösung ist an den verschiedenen Stellen in der Kammer unterschiedlich, ebenso die Dichte der Lösung. Es kommt zwangsweise zu Ausgleichsbewegungen in der Kammer. Nun verlaufen die Umsetzungen der einzelnen Stoffe, also des Zementes, des Eisens und der organischen Substanzen, in der Kammer relativ zügig, vor allem die Umsetzung des Zementes, so dass die Ausgleichsbewegung im Vergleich zur Auspressung von Lösung aus der Kammer relativ schnell verläuft. D. h., es wird erwartet, dass vor Austritt von Lösung aus der Kammer bereits weitestgehend eine Homogenisierung in der Kammer stattgefunden hat.

Selbst wenn dies nicht der Fall ist, werden wir natürlich das Magnesiumdepot, unseren wichtigsten Pufferstoff, so plazieren, dass er in jedem Fall in Kontakt mit der ausgespülten Lösung kommt, und zwar bevor diese den Nahbereich der Einlagerungskammern verlässt. In Kammern, in denen nicht mehr in ausreichender Menge Magnesium eingebracht werden kann, wird man es auch in die Fließpfade außerhalb der

Kammer legen, so dass die Lösung auf jeden Fall damit in Kontakt kommt, gepuffert wird und wir dadurch definierte Verhältnisse erhalten, die wir für den Langzeitsicherheitsnachweis ansetzen können.

Und damit möchte ich auch schon an Herrn Förster übergeben, der sich mit den Fließpfaden und den Transportprozessen im Grubengebäude befassen wird. Ich bedanke mich für Ihre Aufmerksamkeit.



Schachtanlage Asse
Geochemische Prozesse in den Einlagerungskammern

Glück auf!



6. Informationsveranstaltung der GGF am 11.11.2004

Dipl.-Ing. Gloria Marggraf

28