



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

**Erzeugung und
Verbleib von
Gasen in einem
Endlager für
radioaktive
Abfälle**

Bericht über den
GRS-Workshop vom
29. und 30. Mai 1996
in Braunschweig



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

**Erzeugung und
Verbleib von
Gasen in einem
Endlager für
radioaktive
Abfälle**

Bericht über den
GRS-Workshop vom
29. und 30. Mai 1996
in Braunschweig

Zusammengestellt von
Ingo Müller-Lyda

Januar 1997

**GRS - 129
ISBN 3-923875-89-4**

Der diesem Bericht zugrundeliegende Workshop wurde im Rahmen eines Vorhabens durchgeführt, das mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) unter dem Förderkennzeichen 02 E 8855 2 bei der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH im Fachbereich Endlagersicherheitsforschung gefördert wird. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt allein bei den Autoren.

Inhaltsverzeichnis

1	Vorwort	1
2	Einleitung	2
3	Entstehung und Freisetzung von Gasen im Endlager	5
3.1	Primäre und thermisch forcierte Gasbildung	5
3.2	Radiolytische Gasbildung	5
3.3	Gebindeinterne Gasbildung	6
3.4	Gasbildung durch anaerobe Metallkorrosion	7
4	Verhalten und Wirkung der Gase im Endlager	9
4.1	Permeation und Diffusion von Wasserstoff in Steinsalz und Salzgrus	9
4.2	Permeabilität in der Auflockerungszone	10
4.3	Geomechanische Aspekte bei der Auslegung von Gasspeicherkavernen ...	11
5	Modellierung des Gasverhaltens in Endlager-Sicherheitsanalysen	12
5.1	Gastransport im ungestörten Endlager	12
5.2	Gastransport bei einem störfallbedingten Laugenzutritt in der Nachbetriebsphase	13
6	Resümee	16
6.1	Themenkomplex Gasbildung	16
6.2	Themenkomplex Verhalten und Wirkung der Gase im Endlager	17
6.3	Themenkomplex Modellierung	17
7	Anhang: Schriftliche Fassungen der Beiträge	19
A0	Einführung (K. D. Closs, FZK/PTE)	A1
A1	Natürliche Gase im Salzgestein. Freisetzung und Verbleib (N. Jockwer, GRS/BS)	A-7
A2	Gaserzeugung durch Radiolyse und Wärmeeinwirkung (J. Mönig, GRS/BS)	A-29
A3	γ -Radiolyse von NaCl-Lösungen in geschlossenen Systemen (M. Kelm, E. Bohnert, FZK/INE)	A-43

6
5
7

3

TL

A4	Verfahren zur Abschätzung von Gasbildungsdaten in LAW-Gebinden (K. Kroth, KFA/ISR).....	A-51
A5	Messungen der zeitabhängigen Wasserstoffbildung bei der anaeroben Korrosion von Behälterwerkstoffen in Salzgrus und Salzlaugen (Th. Schon, KFA/ISR)	A-63
A6	Gasdruckentwicklung in HLW-Endlagerbohrlöchern und Auslegung von In-situ-Experimenten zur Überprüfung der wirksamen Permeabilitäten (Tilman Rothfuchs, Klaus-Peter Kröhn, GRS/BS).....	A-73
A7	Neue Meßdaten zur Permeabilität in der Auflockerungszone (Klaus Wieczorek, GRS/BS)	A-87
A8	Bestimmung des Permeations- und Diffusionsverhaltens von Wasserstoff in Steinsalz (Hk. Fröhlich, Battelle-IT, C.-R. Hohentanner, TH Darmstadt, S. Förster, TU BA Freiberg)	A-99
A9	Geomechanische Konsequenzen der Gasbildung im Endlager (O. Schulze, BGR)	A-111
A10	Praktische Erfahrungen bei der Auslegung und dem Betrieb von Hochdruck-Gasspeicherkavernen (O. Rolfs, KBB)	A-131
A11	Konsequenzen der Gasbildung auf Transportvorgänge in einem laugegefüllten Endlager (Th. Kühle, GRS/BS)	A-145
A12	Anforderungen an Verschußmaßnahmen auf Grund der Gasproduktion im ERAM (G. Arens, BfS)	A-155
A13	Konsequenzen der Gasbildung auf geochemische Vorgänge im Endlager und ihre Berücksichtigung bei der Modellierung (B. Kienzler, FZK/INE)	A-159
A14	Orientierende Analysen zum Gas- und Stofftransport in einem Endlager im Salinar (V. Javeri, GRS/K).....	A-169
A15	Vergleichende Rechnungen zum Gastransport im Endlager mit verschiedenen Rechencodes (EVEGAS-Projekt) (D. Thelen, W. Müller, ISTec)	A-179

1 Vorwort

Im Rahmen des vom BMBF geförderten Forschungsvorhabens "Wissenschaftliche Grundlagen zum Nachweis der Langzeitsicherheit von Endlagern" (Förderkennzeichen 02 E 8855) verfolgt die GRS in ihrem Fachbereich "Endlagersicherheitsforschung" die nationalen und internationalen FuE-Vorhaben mit fachlichem Bezug zum Langzeitsicherheitsnachweis von Endlagern. Dieses betrifft sowohl Forschungsaufgaben auf experimentellen als auch auf analytischen Gebieten.

Aufgabe der GRS ist es dabei, die erzielten Ergebnisse auf ihre Bedeutung für den numerischen Sicherheitsnachweis von Endlagern hin zu überprüfen bzw. zu bewerten und darüber hinaus aufzuzeigen, welche fachlichen Notwendigkeiten im Hinblick auf die Weiterentwicklung der sicherheitsanalytischen Modelle bestehen. Im Zusammenhang mit übergreifenden Sachthemen ist es erforderlich, neben erläuternden Fachgesprächen auch Seminare und Workshops zu wichtigen Themen durchzuführen.

Zum Themenkomplex der Gasbildung in einem Endlager und der daraus resultierenden Konsequenzen fanden in der Vergangenheit verschiedene Seminare im Rahmen des von der EU organisierten PEGASUS-Projektes statt. Herausragende Veranstaltung war der gemeinsam von der OECD/NEA und der IAEA initiierte wissenschaftliche "Workshop on Gas Generation and Release from Radioactive Waste Repositories" in Aix-en-Provence¹ im Jahre 1991. Der Workshop zu demselben Thema, über den hier berichtet wird, wurde von der GRS und dem Projektträger des BMBF für Entsorgung (PTE) gemeinsam organisiert. Er hatte das Ziel, den seit 1991 auf nationaler Ebene erreichten Erkenntnisfortschritt festzustellen und den bestehenden Bedarf für weitere FuE-Arbeiten aufzuzeigen.

¹Proceedings of a Workshop on Gas Generation and Release from Radioactive Waste Repositories; Aix-en-Provence 1991.

2 Einleitung

Die Gasbildung infolge chemischer, physikalischer und biologischer Prozesse spielt bei der Sicherheitsbewertung von Abfalldeponien aller Arten eine bedeutende Rolle. Dieses trifft auch auf Endlager für radioaktive Abfälle zu. Solche Endlager, insbesondere die für mittel-, hoch- und langlebige schwachaktive Abfälle, werden in Endlagerbergwerken in tiefen geologischen Formationen angelegt, was nach allgemeiner Übereinstimmung als sicherste Form der Beseitigung angesehen wird. Der sichere Einschluß der eingelagerten Schadstoffe soll dabei langfristig durch ein System aus technischen und natürlichen Barrieren gewährleistet werden.

In einem Genehmigungsverfahren für eine derartige Anlage muß die Wirksamkeit dieses Barrierensystems für die erforderlichen Zeiträume nachgewiesen werden. In diesem Rahmen müssen die Daten über die Mengen der im Endlager entstehenden Gase vorgelegt, ihr Verhalten und ihre Ausbreitung beschrieben und die daraus resultierenden Konsequenzen für die Sicherheit in der Betriebs- und Nachbetriebsphase des Endlagers analysiert werden. In diesem Zusammenhang stellt die Gasbildung auch einen Aspekt dar, der bei der Auslegung eines Endlagers berücksichtigt werden muß.

In Deutschland werden die Einzelthemen aus diesem Komplex in verschiedenen Forschungsinstitutionen bearbeitet. Aus diesem Kreise hatten sich auf die Anregung der GRS und des Projektträgers Entsorgung (PTE) verschiedene Vertreter bereit erklärt, im Rahmen eines Workshops über ihre laufenden Arbeiten zu berichten.

Das Programm des Workshops war in die drei Themenbereiche:

- Entstehung und Freisetzung von Gasen im Endlager
- Verhalten und Wirkung der Gase im Endlager
- Modellierung des Gasverhaltens in Endlager-Sicherheitsanalysen

untergliedert. Zu jedem Themenbereich wurden jeweils fünf Fachvorträge gehalten, in denen über aktuelle Ergebnisse und neue Erkenntnisse zu den einzelnen Fragestellungen berichtet wurde. In der Tabelle 2.1 sind die Vortragsthemen, die jeweiligen Vortragenden und die Institution, der sie angehören, aufgeführt.

Tabelle 2.1: Vortragsprogramm des Workshops

Nr.	Thema	Vortragender	Institution
	Einführung	K. D. Closs	FZK/PTE
1	Natürliche Gase im Salzgestein. Freisetzung und Verbleib	N. Jockwer	GRS/BS
2	Gaserzeugung durch Radiolyse und Wärmeeinwirkung	J. Mönig	GRS/BS
3	γ -Radiolyse von NaCl-Lösungen in geschlossenen Systemen	M. Kelm	FZK/INE
4	Verfahren zur Abschätzung von Gasbildungsraten in LAW-Gebinden aus Gasanalysedaten	K. Kroth	KFA/ISR
5	Messungen der zeitabhängigen Wasserstoffbildung bei der anaeroben Korrosion von Behälterwerkstoffen in Salzgrus und Salzlaugen	Th. Schon	KFA/ISR
6	Gasdruckentwicklung in HLW-Endlagerbohrlöchern und Auslegung von In-situ-Experimenten zur Überprüfung der wirksamen Permeabilitäten	T. Rothfuchs	GRS/BS
7	Neue Meßdaten zur Permeabilität in der Auflockungszone	K. Wieczorek	GRS/BS
8	Bestimmung des Permeations- und Diffusionsverhaltens von Wasserstoff in Steinsalz	Hk. Fröhlich	Battelle-IT
9	Geomechanische Konsequenzen der Gasbildung im Endlager	O. Schulze	BGR
10	Praktische Erfahrungen bei der Auslegung und dem Betrieb von Hochdruck-Gasspeicherkavernen	O. Rolf	KBB
11	Konsequenzen der Gasbildung auf Transportvorgänge in einem laugegefüllten Endlager	Th. Kühle	GRS/BS
12	Anforderungen an Verschußmaßnahmen auf Grund der Gasproduktion im ERAM	G. Arens	BfS
13	Konsequenzen der Gasbildung auf geochemische Vorgänge im Endlager und ihre Berücksichtigung bei der Modellierung	B. Kienzler	FZK/INE
14	Orientierende Analysen zum Gas- und Stofftransport in einem Endlager im Salinar	V. Javeri	GRS/K
15	Vergleichende Rechnungen zum Gastransport im Endlager mit verschiedenen Rechencodes (EVEGAS-Projekt)	D. Thelen	ISTec

Von den meisten Vorträgen haben die Autoren ausführliche schriftliche Fassungen zur Verfügung gestellt, die in den Anhängen zu diesem Bericht in Faksimileform wiedergegeben sind. Bei den Beiträgen, an denen Koautoren mitgewirkt haben, sind deren Namen aus den einzelnen Titelblättern in den Anhängen ersichtlich. Die Anhänge stellen den inhaltlichen Schwerpunkt dieses Berichtes dar. Dieser Zusammenstellung wurde von der GRS in den Kapiteln 3 bis 5 eine kurze Zusammenfassung dieser Beiträge vorausgeschickt. Die wichtigsten Anmerkungen, Kritiken und Kommentare, die nach den Vorträgen von den Teilnehmern des Workshops abgegeben worden sind, sind in dem Resümee in Kapitel 6 zusammengefaßt.

Ziel dieser Veranstaltung war in erster Linie, die seit der letzten Bestandsaufnahme von W. Müller et al.² aus dem Jahre 1991 erzielten Fortschritte und eventuell immer noch bestehende oder neu erkannte Wissenslücken für die Planung und Genehmigung eines Endlagers für radioaktive Abfälle aller Kategorien in Deutschland aufzuzeigen.

Eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse des Statusberichts von 1991 enthält der Einleitungsvortrag zu diesem Workshop (s. den ersten Anhang), in dem auch die Themen, für die seinerzeit noch ein Bedarf für vertiefende Untersuchungen festgestellt wurde, aufgeführt wird. Ein Vergleich mit dem Workshop-Programm in der Tabelle 2.1 zeigt, daß mit Ausnahme der mikrobiellen Gaserzeugung zu allen dort angesprochenen Themen Beiträge geliefert wurden.

² W. Müller, G. Morlock, C. Gronemeyer: "Produktion und Verbleib von Gasen im Grubengebäude eines salinaren Endlagers - Statusbericht", GSF-Bericht 3/92, GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit (1991)

3 Entstehung und Freisetzung von Gasen im Endlager

3.1 Primäre und thermisch forcierte Gasbildung

Im ersten Beitrag (Nr. 1 in Tabelle 2.1) werden im Salzbergwerk Asse in-situ gemessene Gasfreisetzungen aus dem natürlichen Salzgestein vorgestellt. In einem Meßprogramm wurde die während der Erstellung von tiefen Vertikalbohrlöchern im Salzgestein verwendete Förderluft kontinuierlich on-line auf freigesetzte Gase wie CO₂, H₂S und H₂O-Dampf analysiert. Dabei wurden in bestimmten Teufenbereichen Anreicherungen von CO₂ und Wasserdampf beobachtet.

In anderen Untersuchungen wurde der Aufbau von Spurengaskonzentrationen in abgepackten Bohrlöchern gemessen. Dabei hat sich herausgestellt, daß die im Steinsalz gebundenen Gase sehr inhomogen verteilt sind und die Gehalte im Abstand weniger Meter um bis zu drei Größenordnungen variieren können.

Wegen der langsamen Gasdiffusion im Steinsalz stellen sich die Gleichgewichtskonzentrationen der Spurengase bei Gebirgstemperatur erst nach einigen Jahren ein. Die beobachteten Sättigungskonzentrationen in den Bohrlochatmosferaen liegen für Wasserdampf, Methan und Kohlendioxid in der Größenordnung von 0,1% und für Schwefelwasserstoff im Bereich von 1%.

3.2 Radiolytische Gasbildung

Mit dieser Thematik befaßten sich die beiden Beiträge Nr. 2 und 3. In dem ersten wird über Ergebnisse von Messungen der γ -radiolytischen Gasbildung in Bestrahlungsexperimenten mit trockenem Salz berichtet, in denen die Abhängigkeit von den Einflußgrößen Dosis, Dosisleistung, Bestrahlungstemperatur und von einigen Materialparametern systematisch untersucht wurden. Dabei hat sich gezeigt, daß radiolytisch gebildetes Cl₂ nur zu sehr geringen Anteilen aus dem NaCl-Gitter freigesetzt wird. Eine Freisetzung von Wasserstoff, Methan, Kohlendioxid tritt zwar ebenfalls auf; diese kann aber bei trockenem Steinsalz vernachlässigt werden, denn es wurden beispielsweise für die bei der

HLW-Bohrlochlagerung mengenmäßig dominierende Wasserstoffbildung integrale Werte von lediglich 30 bis 60 l/m Bohrloch abgeschätzt. Fazit dieser Untersuchungen ist die Feststellung, daß die γ -radiolytische Gaserzeugung ein auch theoretisch wohlverstandener Vorgang ist, der im Vergleich zu anderen Erzeugungsmechanismen vernachlässigt werden kann und kein Sicherheitsproblem darstellt. Aufgrund des erreichten Kenntnisstandes besteht aus heutiger Sicht kein weiterer Untersuchungsbedarf mehr.

Bei der Auf- oder Umlösung von bestrahltem Steinsalz bei einem störfallbedingten Laugenzutritt werden radiolytisch gebildeter Wasserstoff und Sauerstoff freigesetzt. Im Beitrag Nr. 3 werden für reines Steinsalz auf der Grundlage eines gemessenen G-Wertes von 0,005 maximale Mengen von jeweils $0,65 \text{ m}^3 \text{ H}_2$ und $0,30 \text{ m}^3 \text{ O}_2$ pro m HLW-Kanisterlänge nach einer Lagerzeit von 100 Jahren, in der mehr als 90% der γ -Energie freigesetzt werden, abgeschätzt. Für Salzhydrate, wie z.B. $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, liegt der entsprechende G-Wert mit 0,1 um den Faktor 20 höher. Damit ergeben sich für natürliches Salzgestein, in dem dieses Mineral mit etwa 1 % Anteil enthalten ist, 20 % höhere Gasbildungsrate als für reines Steinsalz.

Der G-Wert für die Gasbildung bei der Bestrahlung gesättigter Lauge ohne Druckaufbau wurde zu 1,55 abgeschätzt. Dementsprechend können bei der HLW-Endlagerung nach einem frühzeitigen Laugenzufluß in den nachfolgenden 100 Jahren pro Meter HLW-Kanisterlänge $200 \text{ m}^3 \text{ H}_2$ und $100 \text{ m}^3 \text{ O}_2$ gebildet werden. Mit steigendem Druck setzt eine Rückreaktion ein, wodurch die Netto-Bildungsrate reduziert werden. Bei der Temperatur von 35°C stellt sich bei einem Druck von 3,36 MPa ein dynamisches Gleichgewicht ein. In diesem Falle wird die Gasbildungsrate über den möglichen Druckaufbau von der Dichtigkeit des Bohrloches abhängig.

3.3 Gebindeinterne Gasbildung

In LAW- und MAW-Gebinden laufen chemische und biologische Prozesse ab, die z.T. mit einer Gasbildung und -freisetzung verbunden sind. Durch diese gebindeinterne Gasbildung können sich die Behälter sogar aufblähen, wenn diese sehr dicht sind. Andererseits kann sich aber auch ein Unterdruck ausbilden, wenn der anfänglich vorhandene Sauerstoff im Gebinde durch aerobe Korrosion aufgezehrt wird. Die zulässige

Gasbildung wird aus Sicherheitsgründen insbesondere für die Betriebsphase in den Endlager-Annahmebedingungen begrenzt, und im Rahmen der Produktkontrolle muß nachgewiesen werden, daß die Grenzwerte eingehalten werden.

Im vierten Beitrag wird eine Methode vorgestellt, mit der die Rate der Gasproduktion in einem einzelnen Abfallgebinde durch Analyse einer einzigen Gasprobe abgeschätzt werden kann. Hierfür müssen das Leervolumen, der Innendruck und die Partialdrücke von Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff im Gebinde sowie deren Alter bekannt sein. Diese Methode funktioniert sowohl bei dichten Gebinden, in denen sich ein Innendruck aufbaut, als auch bei undichten Gebinde. Im Forschungszentrum Jülich (KFA) wurde die interne Gasbildung im Rahmen der Produktkontrolle bereits für über 500 Gebinde auf diese Weise bestimmt.

3.4 Gasbildung durch anaerobe Metallkorrosion

Bis 1991 lagen erst sehr wenige direkt gemessene Wasserstoffbildungsraten bei der anaeroben Korrosion für die metallischen Werkstoffe vor, die in einem Endlager vorkommen. Für Modellrechnungen zur Sicherheitsanalyse wurden diese Raten aus gemessenen Korrosionsraten abgeleitet, wobei als chemische Reaktion die Umsetzung von Eisen und Wasser unter Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ oder Fe_3O_4 und Wasserstoff, zugrunde gelegt wurde (vgl. auch Kapitel 2 im Beitrag Nr. 11). Dabei werden üblicherweise konstante Korrosionsgeschwindigkeiten unterstellt, so daß diese Daten den zeitlichen Mittelwert über den Korrosionszeitraum repräsentieren. Da jedoch davon auszugehen ist, daß die Geschwindigkeiten durch die Bildung passivierender oder korrosionshemmenden Deckschichten mit der Zeit abnehmen, sind Extrapolationen über die Meßzeiträume hinaus unzulässig. Daneben war auch noch keine Gesetzmäßigkeit für den zeitlichen Verlauf der Korrosion der unterschiedlichen Werkstoffe in den endlagerrelevanten Korrosionsmedien wie z.B. Salzgrus, NaCl-Lauge und Q-Lauge bekannt. Aus diesen Gründen wurde in dem Statuspapier von W. Müller et. al. ²⁾ von 1991 eine direkte Messung der zeitabhängigen Wasserstoffbildungsrate empfohlen.

Ein entsprechendes experimentelles Untersuchungsprogramm, in dem die Wasserstoffbildung quasi-kontinuierlich gaschromatographisch mit einer unteren Nachweisgrenze von ca. $0,3 \mu\text{m/a}$ gemessen wird, wird seit 1994 im Auftrag des BfS vom Forschungszentrum Jülich durchgeführt (Beitrag Nr. 5). Die Versuchsmatrix sieht die systematische Untersuchung der in Frage kommenden Werkstoffe und Korrosionsmedien bei Reaktionstemperaturen bis 90°C und spezielle Messungen bei 150°C und unter γ -Bestrahlung mit etwa 1 kGy/h vor. Aus den bisher vorliegenden Ergebnissen lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

- Die Korrosionsraten von Edelstahl und Zircaloy liegen im untersuchten Temperaturbereich für alle Korrosionsmedien unterhalb der Nachweisgrenze des gaschromatischen Meßverfahrens von $0,3 \mu\text{m/a}$.
- Die Korrosionsraten der unveredelten Eisenwerkstoffe durchlaufen ein ausgeprägtes Anfangsmaximum und gehen nach etwa 100-300 Stunden auf niedrige, z.T. konstante Werte zurück.
- Bei Temperaturen ab 60°C korrodieren niedriglegierte Stähle auch in natürlich feuchtem Salzgrus.
- Die Endwerte, die sich nach Durchlaufen des Anfangspeaks einstellen, liegen im Bereich von $1\text{-}2 \mu\text{m/a}$ für Salzgrus und $< 10 \mu\text{m/a}$ in Q-Lauge und sind damit z.T. erheblich niedriger als bisher für Extrapolationen angenommen.
- Die Abnahme der Korrosionsraten wird wahrscheinlich durch die Bildung einer Deckschicht aus Korrosionsprodukten verursacht.

4 Verhalten und Wirkung der Gase im Endlager

Die während der Lagerung nach den unterschiedlichen Mechanismen gebildeten bzw. freigesetzten Gase können die mechanischen und chemischen Verhältnisse in einem Endlager beeinflussen. Ihr Verhalten und ihre Wirkung auf die zeitliche Entwicklung eines Endlagersystems müssen daher in den Sicherheitsanalysen für dessen Betriebs- und Nachbetriebsphase berücksichtigt werden. Dazu müssen zunächst die gebildeten Gase nach Art und Menge berechnet und anschließend deren Ausbreitung im Grubengebäude beschrieben werden. Die hierfür bestimmenden Parameter sind - neben den Gasquelltermen und der Geometrie des Grubengebäudes - die Permeabilitäten der durchströmten Materialien. Diese sind die technischen Barrieren Bohrloch-, Kammer-, Strecken- und Schachtverschlüsse und die angrenzenden Auflockerungszonen im Wirtsgestein. Die Beschreibung insbesondere der Störfallszenarien für laugegefüllte Bereiche wird dadurch erschwert, daß hierbei erstens in der Regel Zweiphasenströmungen ablaufen und zweitens die Laugenausbreitung auf die Korrosion und damit auf die Gasproduktion rückwirkt. Aus diesem Grunde werden Labor- und In-situ-Versuche durchgeführt, in denen die Parameter für die Strömung und den Transport durch das Endlager ermittelt und die Modelle zu deren Beschreibung validiert werden sollen.

4.1 Permeation und Diffusion von Wasserstoff in Steinsalz und Salzgrus

In dem Beitrag Nr. 8 wurde eine Reihe neuerer Labor-Meßwerte für Permeabilitäten und Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff in Steinsalz und Salzgrus präsentiert, die bei der Untersuchung von insgesamt mehr als 400 Einzelproben ermittelt wurden. Die hier gemessenen Permeabilitäten von kompaktiertem Salzgrus unterschiedlicher Dichte lassen sich im Porositätsbereich zwischen 1,5 und 7,5% durch eine einfache Potenzfunktion der Porosität approximieren. Bei niedrigeren Porositäten zeigt sich ein wesentlich steilerer Abfall. In diesem Porositätsbereich weisen vor allem feucht kompaktierte und kristallwasserhaltige Proben sehr niedrige Durchlässigkeiten auf, die teilweise noch unter $5 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2$ und damit im Bereich des ungestörten Salzgesteins liegen.

Die zeitliche Änderung der Permeabilität von druckbeaufschlagtem Salzgrus infolge der Kriechkompaktion wurde in Langzeitversuchen mit Überlagerungsdrücken von 20 MPa untersucht. Hierbei wurden Proben mit unterschiedlicher Anfangspermeabilität, Salzart und Feuchtegehalten eingesetzt. Die Messungen zeigen nur für die Proben mit Anfangspermeabilitäten von weniger als 10^{-15} m^2 eine zeitliche Permeabilitätsabnahme, deren Größe mit der Salzart und der Feuchte korreliert ist.

Der diffusive Gastransport erfolgte in den insgesamt 150 bei Raumtemperatur untersuchten Proben überwiegend durch Ficksche Diffusion. Für Proben mit Permeabilitäten zwischen $1,7 \cdot 10^{-17} \leq k \leq 7 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$ wurden bei einem mittleren Gasdruck von 0,12 MPa effektive binäre Diffusionskoeffizienten zwischen $1 \cdot 10^{-7}$ und $6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Ein Vergleich der diffusiven und advektiven Anteile am Gastransport hat ergeben, daß bei Permeabilitäten $>10^{-18} \text{ m}^2$ und Druckdifferenzen $>0,1 \text{ MPa}$ der diffusive Anteil vernachlässigbar ist.

4.2 Permeabilität in der Auflockerungszone

Bei der Auffahrung von Hohlräumen im Salzgebirge (Strecken, Kammern, Bohrlöcher, Schächte etc.) bilden sich durch Spannungsumlagerungen Auflockerungszonen. Diese sind Bereiche, die die Hohlräume saumartig umschließen und in denen die Permeabilität gegenüber dem ungestörten Steinsalz um mehrere Größenordnungen erhöht sein kann. Deswegen stellen derartige Auflockerungszonen für Gase und Laugen potentielle Wegsamkeiten dar, die bei der Auslegung von Verschlußbauwerken berücksichtigt werden müssen.

Die grundlegenden Vorstellungen für die Entstehung und das Wiederschließen der Auflockerungszonen in Steinsalz und deren Eigenschaften bezüglich des Transports von Gasen und Flüssigkeiten wurden im 9. Beitrag dargelegt. Die ausführlichen Aufzeichnungen zu diesem Beitrag sind im Anhang enthalten.

Die hydraulischen Parameter der Auflockerungszonen im Salzgestein, insbesondere diejenigen, die für eine Beschreibung der Zweiphasenströmung von Gas und Lauge notwendig sind, sollen in einem In-Situ-Meßprogramm, das derzeit im Salzbergwerk Asse

durchgeführt wird, ermittelt werden (Beitrag Nr. 7). In diesem Versuch werden Gas- und Laugeninjektionstests in abgepackerten Vertikalbohrlöchern durchgeführt. Aus den Meßergebnissen sollen die gesuchten Parameter über eine Anpassung an Modellrechnungen abgeleitet werden. Die In-situ-Messungen werden durch begleitende Geolektrik-Messungen sowie durch Labormessungen von relativen Permeabilitäten ergänzt. Wegen technischer Schwierigkeiten mit dem verwendeten Packersystem konnten auf diesem Workshop aber noch keine endgültigen Meßwerte präsentiert werden.

4.3 Geomechanische Aspekte bei der Auslegung von Gasspeicherkavernen

Seit vielen Jahren liegen bereits praktisch gewonnene Erfahrungen aus dem Bereich der Errichtung und dem Betrieb von großräumigen Kavernen zur Gasspeicherung in Salzstöcken vor. Die Grundlagen für die Auslegung und die Festlegung der Parameter für den optimalen Betrieb solcher Hochdruck-Gasspeicherkavernen wurden in einem Übersichtsvortrag (Beitrag Nr. 10) vorgestellt. Derartige Kavernen haben ein Volumen in der Größenordnung von 500.000 m^3 und werden mit Speicherdrücken im Bereich zwischen 4 bis 15 MPa betrieben.

Der bei der Gasspeicherung anstehende Innendruck wirkt sich günstig auf die Konturstabilität und Betriebssicherheit der Kavernen aus. Dieser darf einen unteren Grenzwert, der aus den Anforderungen nach möglichst hoher Konturstabilität und der Verhinderung von Abschalungen resultiert, nicht unterschreiten. Die Obergrenze wird durch die Anforderung bestimmt, daß am Kavernenrand keine Zugspannungen auftreten und damit im Gebirge keine Frac-Vorgänge oder keine weiträumigen Auflockerungen hervorgerufen werden können. Die Verhältnisse können mit entsprechenden gebirgsmechanischen Rechenprogrammen in der erforderlichen Genauigkeit beschrieben werden.

Auch wenn die Grenzwerte für den Druck bei der Gasspeicherung eingehalten werden, sind die möglichen Betriebsdauern derartiger Kavernen auf Zeiträume in der Größenordnung einiger Jahrzehnte beschränkt. Für die Stilllegung ausgedienter Kavernen müssen Sicherheitsnachweise geführt werden, wobei ähnlich wie bei stillgelegten Salzbergwerken zur Verbesserung der Standsicherheit beim Betrieb auch eine Flutung mit Salzlaugen möglich ist.

5 Modellierung des Gasverhaltens in Endlager-Sicherheitsanalysen

5.1 Gastransport im ungestörten Endlager

Die Modellierung des Gastransports durch die geotechnischen Barrieren, die Auflockerungszone und das Salzgestein als einphasiger Diffusions- und Konvektionsprozeß kann mit Rechencodes durchgeführt werden, die schon seit längerem verfügbar sind. Zur Quantifizierung der für die Modellierung erforderlichen Daten wurden umfangreiche Untersuchungen durchgeführt (vgl. z. B. die Beiträge Nr. 7 und 8).

Als Beispiel für den Stand der Modellierung der Konsequenzen der Gasbildung wurde eine Auslegungsrechnung für einen In-Situ-Versuch zur Erprobung von HLW-Bohrlochverschlüssen vorgestellt (Beitrag Nr. 6). Auch für diesen Fall, bei dem die Freisetzung geogener und radiolytisch gebildeter Gase relativ am größten ist, hatte Vorausberechnungen ergeben, daß die Korrosionsgasbildung den dominierenden Beitrag für den Gasdruckaufbau liefert. Die resultierenden Druckverteilungen werden entscheidend durch die Permeabilitäten in den durchströmten Medien, also dem Versatz, der Auflockerungszone, dem ungestörten Gebirge und dem Bohrlochverschluß, bestimmt. Da sich diese Permeabilitäten in realen Systemen über sehr große Wertebereiche erstrecken können, wurden diese in verschiedenen Rechenläufen für innerhalb der in Frage kommenden Bandbreiten variiert.

Die Rechnungen ergeben, daß die Maximaldrücke bereits nach etwa 20 Jahren, d.h. zumeist noch innerhalb der Betriebsphase, auftreten. Trotz der großen, durch die Rechnungen abgedeckten Bandbreiten der Permeabilitäten von mindestens 4 Größenordnungen liegen die berechneten Druckspitzen in dem engen Bereich zwischen 1 bis 3 MPa, das System reagiert also relativ wenig auf Änderungen der Permeabilität. Derartige Drücke stellen weder in der Betriebs- noch in der Nachbetriebsphase ein Sicherheitsproblem dar. Dasselbe trifft auch auf die berechneten Gasfreisetzungsraten in das bewetterte Grubengebäude zu.

Im 12. Beitrag wird über die Auswirkungen der Gasbildung in einem realen Endlager berichtet. Für das Beispiel des ERA Morsleben wurden mit dem Zweiphasen-Programm TOUGH2 (s. a. die Beiträge 14 und 15) Rechnungen durchgeführt, die in erster Linie zur Festlegung der Dichtigkeitsanforderungen an die technischen Barrieren des Endlagers dienen. In den Rechnungen wurden einzelne Parameter, wie die Korrosionsgeschwindigkeit, der Metallanteil im Abfall, Gebirgskonvergenzraten, die Relationen für die relativen Permeabilitäten usw., systematisch variiert. Als Gasquelle wurde die Wasserstoffentwicklung durch anaerobe Metallkorrosion mit einer Abtragsgeschwindigkeit von $1 \mu\text{m/a}$ unterstellt. Es wird angenommen, daß die für die Reaktion benötigte Feuchte z.T. im Versatzmaterial vorhanden ist oder langsam von außen in den Einlagerungsbereich einsickert.

Die Rechnungen zeigen, daß die Ausdehnung und die Transporteigenschaften der Auflockerungszonen die bestimmende Parameter für den Druckaufbau sind, wogegen die Gebirgskonvergenz hier nur eine untergeordnete Rolle spielt. Unter den realistischerweise anzunehmenden Bedingungen bauen sich Drücke auf, die unter dem Gebirgsdruck liegen und daher unschädlich sind. Wenn jedoch die Permeabilität der Verschlüsse sehr niedrig und die Gasbildungsrate erhöht sind, können gefährdende Drücke erreicht werden. Die Rechnungen zeigen außerdem eine Abhängigkeit von der jeweils gewählten Kombination der variierten Parameter. Die Rechnungen haben aber für das Endlager ERAM, da die genauen Werte für einige wichtige Eingangsparameter erst noch ermittelt werden müssen, lediglich orientierenden Charakter, insbesondere reichen die vorhandenen Kenntnisse derzeit noch nicht für die Festlegung konkreter Dichtigkeitsanforderungen an Abschlußbauwerke für das ERAM aus.

5.2 Gastransport bei einem störfallbedingtem Laugenzutritt in der Nachbetriebsphase

Im 11. Beitrag wurden Ergebnisse von ersten orientierenden Modellrechnungen vorgestellt, in denen das komplexe Zusammenspiel von Laugenzufluß, Korrosionsgasbildung, Gebirgskonvergenz und Druckaufbau untersucht wurde. Die Rechnungen haben ergeben, daß die Gasbildung komplizierte Transportvorgänge auslösen kann, bei denen in

der Regel Zweiphasenströmungen auftreten. Die Größe und der Verlauf dieser Strömungsvorgänge sind in hohem Maß von den zugrundegelegten Randbedingungen abhängig.

Einerseits stellt der Gasdruckaufbau in einem Endlagersystem nach einem störfallbedingten Laugenzutritt einen zusätzlich zur konvergenzbedingten Auspressung auftretenden Antriebsmechanismus für den Laugen- und Schadstofftransport dar. Andererseits sind aber auch Randbedingungen möglich, unter denen die Gasbildung zu einer Verminderung oder sogar zur Verhinderung des Radionuklidaustrags führt.

Diese Effekte müssen in Zukunft noch genauer untersucht werden. Dazu sollen Prinzipmodelle erstellt werden, an denen der Einfluß der Gasbildung auf die Laugenbewegung für bestimmte Teilsysteme des Endlagers, wie beispielsweise Bohrlöcher und Einlagerungskammern oder -strecken, detailliert untersucht wird. Die Ergebnisse solcher Modellierungen können dann als neue Modellansätze in die speziellen Rechencodes zur Untersuchung der Langzeitsicherheit von Endlagern einfließen.

Der 15. Beitrag enthält eine Darstellung über die Qualifizierung von Zweiphasencodes, die innerhalb des von der EU organisierten EVEGAS-Projektes erfolgten. Hierbei wurden ein analytisch lösbares Standardproblem ("Buckley-Leverett") sowie ein Laborexperiment nachgerechnet. In einem weiteren Testfall wurde die Gasausbreitung aus einem fiktiven, zweidimensionalen Endlagerbereich simuliert. An diesem Vergleich hatten mehrere Institutionen mit verschiedenen Rechenprogrammen teilgenommen, darunter auch die GRS mit dem bei ihr verwendeten TOUGH2-Code.

Die bei einzelnen Testfällen erhaltenen unterschiedlichen Resultate lassen sich häufig auf die jeweilige Strategie der Modellanwender bei der Umsetzung der Testfallspezifikationen, wie beispielsweise der Definition der Randbedingungen oder sogar auf Anwendungsfehler, zurückführen. Der Vergleich hat gezeigt, daß die mit dem TOUGH2-Code berechneten Ergebnisse als recht zuverlässig angesehen werden können und sich keiner der übrigen Codes, die außerdem an diesen Vergleichen teilgenommen haben, als prinzipiell leistungsfähiger erwiesen hat.

Im 14. Beitrag wurde über einige bei GRS vorgenommene Erweiterungen der Basisversion des Zweiphasencodes TOUGH2 berichtet, die für die Anwendung im Bereich der Sicherheitsanalysen für Endlagersysteme notwendig sind. Diese sind allem voran die Modelle zur Beschreibung der Gasbildung sowie des radioaktiven Zerfalls der Schadstoffe. Einbezogen werden daneben auch die Gebirgskonvergenz und die damit einhergehenden Permeabilitäts- und Porositätsänderungen sowie die Verdrängung von Fluiden, die molekulare Diffusion und die hydrodynamische Dispersion.

Mit einer derart erweiterten TOUGH2-Version wurde der Gas- und Laugentransport im Endlager für unterschiedliche Bedingungen untersucht. In Ergänzung dazu wurde der Gas- und Stofftransport in einem vereinfachten Grubengebäude unter Berücksichtigung der Auflockerungszone, einer variablen, zeitabhängigen Porositätsabnahme und eines Fluidgemisches analysiert. Aus den bisherigen Analysen wurde gefolgert, daß die vorgestellte TOUGH2-Version für Analysen des Gas- und Stofftransports in salinaren Endlagersystemen als geeignet angesehen werden kann.

6 Resümee

6.1 Themenkomplex Gasbildung

Die auf dem Workshop präsentierten neuen Untersuchungsergebnisse haben die bestehende Einschätzung bekräftigt, daß die Wasserstoffbildung durch anaerobe Metallkorrosion der dominierende Gasproduktionsmechanismus ist, der den Druckaufbau im Endlager bei einem Laugenzutritt bestimmt. Die Geschwindigkeit der Umsetzung hängt vom lokalen Feuchteangebot und der Temperatur ab. Bei Baustählen finden auch in natürlich feuchtem Steinsalz Umsetzungen statt, die mit vergleichsweise niedriger Geschwindigkeit ablaufen. An zweiter Stelle rangiert nach heutigem Kenntnisstand die mikrobielle Gasproduktion, für die jedoch keine neuen Untersuchungsergebnisse vorgestellt wurden.

Eine bedeutende γ -radiolytische Wasserstoffproduktion tritt nur bei der Bohrlochlage- rung von HLW-Kokillen auf und stellt insgesamt kein Sicherheitsproblem dar. Die Bil- dungsraten sind im wesentlichen bekannt und nur für Lauge im Kontakt mit HLW von eventuellem Einfluß auf die Sicherheit, wogegen dieser Effekt in festem Steinsalz ver- nachlässigbar ist. Es ist noch nicht geklärt, ob im Zusammenhang mit Langzeiteffekten und Laugenzutritts-Szenarien auch die α -radiolytische Wasserstoffbildung eine Rolle spielen kann.

In der Diskussion wurde die Empfehlung gegeben, die im Forschungszentrum Jülich im Rahmen der Produktkontrolle gewonnenen Daten über die gebindeinterne Gasbildung statistisch auszuwerten, so daß diese in den Sicherheitsanalysen in Form statistischer Verteilungsfunktionen berücksichtigt werden können.

Die im Endlager gebildeten Gase beeinflussen offenbar das dortige chemische Milieu. Es ist aber zum gegenwärtigen Zeitpunkt relativ unbekannt, welche Bedeutung dieser Erscheinung im Hinblick auf die Langzeitsicherheit von Endlagern zuzumessen ist. Aus- sagen zu diesem Thema sind auch in dem dreizehnten Beitrag zu finden, dessen Schwerpunkt aber eher auf der Modellierung der geochemischen Vorgänge im Endlager liegt.

6.2 Themenkomplex Verhalten und Wirkung der Gase im Endlager

Die verfügbaren Permeabilitäts- und Diffusionsdaten für Steinsalz und Salzgrus sind mittlerweile in ausreichendem Umfang bekannt; nur im Bereich sehr niedriger Salzgrusporosität sollten die Datenbasis und die formelmäßige Beschreibung noch verbessert werden.

Auch in einem ungestörten Endlager findet wegen der im Salzgestein vorhandenen geringen Feuchte eine langsam ablaufende Gasbildung durch anaerobe Korrosion statt. Langfristig geschwindigkeitsbestimmend für diesen Vorgang ist die Nachlieferung von Feuchte aus entfernteren Gebirgsbereichen. Der Transportprozeß, nach dem die Feuchte in langen Zeiträumen (ca. 10^5 Jahre) in Kontakt mit den Metallen kommt, muß noch weiter aufgeklärt werden und muß quantitativ beschrieben werden können. Das gleiche gilt auch grundsätzlich für andere korrosive Medien wie H_2S und HCl .

Die in den hierzulande eingesetzten Rechencodes für Langzeitsicherheitsanalysen implementierten Materialeigenschaftsrelationen wurden z.T. seit mehr als 10 Jahren nicht mehr geändert und entsprechen eventuell nicht mehr dem aktuellen Stand. Daher sollten das verwendete Stoffgesetz für Salz, die Permeabilitäts/Porositätsrelation für Salzgrus etc. in dieser Hinsicht überprüft werden.

Der aktuelle Kenntnisstand über die Ausdehnung, die Eigenschaften der Auflockerungszonen im Salzgestein und über die Vorgänge, die zu deren Ausheilung führen, ist noch unzureichend.

6.3 Themenkomplex Modellierung

Die Gasproduktion kann sich je nach den vorliegenden Bedingungen sowohl positiv als auch negativ auf die Langzeitsicherheit eines Endlagers im Salinar auswirken. Es ist daher zweckmäßig, diese Tatsache bereits bei der Auslegung des Endlagers im Hinblick auf eine Optimierung zu berücksichtigen. Insofern stellt die Gasbildung für den Fall des ungestörten Endlagers nach allen bisher vorliegenden Ergebnissen nach der Ansicht der Teilnehmer an diesem Workshop kein Problem dar.

Die Auswirkung der gebildeten Gase auf das chemische Milieu und die ablaufenden chemischen Reaktionen - und damit auch u.a. auf die Mobilität der Schadstoffe - unter gestörten Endlagerbedingungen ist noch nicht ausreichend bekannt.

Dieselbe Feststellung trifft auch auf einzelne Einflußgrößen für die Zweiphasenströmung in porösen bzw. aufgelockerten salinaren Medien zu. Diese sind beispielsweise der kritische Gasdruck, die relativen Permeabilitäten und der Kapillardruck.

Die Modellierung des Gastransports im ungestörten Endlager als einphasiger Konvektionsprozeß stellt kein Problem mehr dar. Die Rechencodes zur Beschreibung von Zweiphasenströmungen, die für die Modellierung des Gas- und Laugentransports beim Ablauf der Szenarien mit unterstelltem Laugenzutritt erforderlich sind, sind im Prinzip bereits verfügbar. Sie müssen jedoch noch derart ergänzt werden, daß die endlager-spezifischen Wechselwirkungen des Gastransports mit Gasbildung und geomechanischen und chemischen Prozesse im Endlager berücksichtigt werden. Die hierbei anstehenden Arbeiten müssen entsprechend den Anforderungen eines Genehmigungsverfahrens für ein Endlager im Salz ausgerichtet werden.

7 Anhang: Schriftliche Fassungen der Beiträge

In dem nachfolgenden Anhang sind die schriftlichen Unterlagen zu den einzelnen Beiträgen dieses Workshops enthalten, die von den Autoren zur Verfügung gestellt wurden. Die Reihenfolge entspricht dem Programm des Workshops und ist ebenfalls aus der Tabelle in Kapitel 1 ersichtlich.

EINFÜHRUNG

K. D. Closs

FZK / PTE

Wie bei allen Abfalldeponien spielt auch in einem Endlager für radioaktive Abfälle die Entstehung und der Verbleib von Gasen eine wichtige Rolle. Im Rahmen eines Planfeststellungsverfahrens sind zum einen Angaben zu machen zur Gasproduktion, d.h. zu Art und Menge der gebildeten Gase, zum anderen muß dargelegt werden, wie diese Gase im Grubengebäude und durch das Barrierensystem transportiert werden. Sodann ist zu analysieren, ob und ggf. welche sicherheitstechnischen Auswirkungen hierdurch auf die Betriebs- und Nachbetriebsphase des Endlagers zu erwarten sind.

Werden radioaktive Gase wie z.B. C-14, H-3 oder Kr-85 aus den Abfällen in die Wetterführung eines Endlagerbergwerkes freigesetzt, so könnte es während der Betriebsphase zu einer radiologischen Belastung des Betriebspersonals und der Umgebungsbevölkerung kommen. Bilden sich zündfähige Gase wie z.B. H₂ oder CH₄, so könnten explosive Gemische entstehen und möglicherweise Detonationen im Grubengebäude hervorrufen.

Sicherheitstechnische Auswirkungen auf die Nachbetriebsphase könnten darin bestehen, daß es durch die Bildung von Gasen zu einem Druckaufbau im Endlager kommt und die Integrität der Barrieren, vor allem der geologischen Barriere, beeinträchtigt wird. Ferner ist nicht auszuschließen, daß Transportvorgänge von z.B. kontaminierten Flüssigkeiten durch Gase beschleunigt werden.

Eine umfassende Bestandsaufnahme zum Thema "Produktion und Verbleib von Gasen im Grubengebäude eines salinaren Endlagers" wurde im Jahre 1991 von der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) im Auftrag des damaligen Instituts für Tieflagerung des Forschungszentrums für Umwelt und Gesundheit (GSF) durchgeführt [1], wobei der Schwerpunkt auf Aspekten der Nachbetriebsphase lag. Neben einer Diskussion des Kenntnisstandes zu den Gasbildungsmechanismen wurden auch die existierenden physikalischen und chemischen Modelle zum Transportverhalten der Gase dargestellt und ihre Umsetzung in Rechencodes inklusive deren Verifizierung und Validierung diskutiert. Primäres Ziel dieses Statusberichtes war es, die noch bestehenden Kenntnislücken zu identifi-

zieren, hinsichtlich ihrer Bedeutung zu wichten und daraus FuE-Bedarf abzuleiten.

Die folgenden Ausführungen fassen die wesentlichen Aussagen dieses Berichtes zusammen, und es wird interessant sein, aus den anschließenden Fachbeiträgen zu diesem Workshop zu entnehmen, in welchem Umfang die damals identifizierten Kenntnislücken inzwischen geschlossen worden sind bzw. welche neuen Fragestellungen sich in der Zwischenzeit ergeben haben.

Folgende Gasbildungsmechanismen sind bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle zu berücksichtigen:

- Radiolyse
- Korrosion
- Mikrobielle Zersetzung
- Thermische Gasfreisetzung
- Primäre Gasfreisetzung

Der damalige Kenntnisstand zu diesen Gasbildungsmechanismen läßt sich nach [1] folgendermaßen beschreiben:

Gasbildung und Radiolyse

Die Radiolyse, d.h. die durch radioaktive Strahlung bewirkte Zersetzung von Materialien, stellte 1991 den am längsten und intensivsten untersuchten Mechanismus der Gasbildung im Endlager dar. Der Schwerpunkt lag dabei auf der experimentellen Bestimmung der radiolytischen Gasbildungsrate des Abfallproduktes, jedoch wurden auch Prozesse im Versatz oder Wirtsgestein analysiert.

Die radiolytische Gasbildung spielt vor allem in zementierten, bituminierten und unverfestigten Abfallprodukten eine Rolle, d.h. bei schwach- und mittelaktiven Abfällen. Meßwerte lagen für alle infrage kommenden Abfälle vor. Ergänzende Einzeluntersuchungen waren nach damaliger Einschätzung lediglich erforderlich für die α -Radiolyse von Harzen, für die Diskriminierung des Anteils der α -Radiolyse von Feldklärschlamm und für den Einfluß von Zuschlagstoffen, sofern sie für einzelne Abfallprodukte in Erwägung gezogen werden.

Die radiolytische Gasbildung in Salzgrus und Salzgestein konnte bereits 1991 als weitgehend geklärt gelten. Untersuchungsbedürftig war lediglich die Herkunft von CO₂ als der dominierenden Gaskomponente.

Auch die Radiolyse in Laugen war als separates Thema hinreichend untersucht und sogar von ihren theoretischen Grundlagen schon teilweise erschlossen. Defizite ergaben sich insbesondere bei der Wechselwirkung mit anderen gasbildenden Prozessen und bei der Radiolyse unter den Bedingungen eines massiven Laugenzutritts.

Gasbildung durch Korrosion

Die Tatsache, daß es bei der Korrosion von Metallen zur Gasbildung, insbesondere zur Wasserstoffbildung kommen kann, ist ein seit langem bekanntes Phänomen. Trotzdem ist der korrosionsbedingten Gasbildung im Endlager erst relativ spät die erforderliche Aufmerksamkeit zuteil geworden. Dies mag zum Teil daran liegen, daß Korrosionsprozesse zunächst primär unter dem Aspekt der Standzeiten von Behältern oder sonstigen Einbauten diskutiert worden sind. Heute ist bekannt, daß die Korrosion maßgeblich zur Wasserstoffbildung im Endlager beiträgt.

Zwar lag 1991 eine Vielzahl von Untersuchungen über Korrosionsraten von Metallen in Abhängigkeit von unterschiedlichsten Umgebungsbedingungen vor. Da jedoch nicht jede Korrosionsreaktion zwangsläufig zur Gasbildung führt, konnten diese Daten nicht in jedem Fall problemlos in Wasserstoffbildungsraten umgerechnet werden. Nur in Ausnahmefällen waren H_2 -Bildungsraten direkt gemessen worden. Oft genug traten dabei Abweichungen zwischen beiden Meßmethoden auf. Daher wurde damals eine durchgehende Direktmessung der H_2 -Bildung an den im Endlager eingesetzten Werkstoffen empfohlen.

Ein weiteres Problem wurde darin gesehen, daß alle Angaben zu Korrosions- oder Wasserstoffbildungsraten einen zeitlich konstanten Verlauf der Korrosion suggerieren. Da dies aber theoretisch nicht in jedem Fall zu erwarten ist, wurde außerdem angeregt, das Zeitgesetz der Korrosion im einzelnen theoretisch und experimentell besser abzusichern. Nur so lassen sich Überkonservativitäten im Zusammenhang mit den langen Prognosezeiträumen bei der Endlagerung abbauen. Grundsätzlich zu klären blieb ferner die Frage der Aufnahmekapazität der Metalle für Wasserstoff unter Endlagerbedingungen sowie der Einfluß der H_2 -Permeation auf die Korrosion.

Gasbildung durch mikrobielle Zersetzung

Wie aus der konventionellen Abfallendlagerung bekannt ist, können mikrobielle Prozesse zu erheblicher Gasbildung führen. Analoge Gasbildungsmechanismen

treten bei radioaktiven Abfällen auf, die organische Materialien enthalten. Allerdings ist hier zu klären, inwieweit die Verhältnisse in einem salinaren Endlager für radioaktive Abfälle vergleichbar sind mit denen von konventionellen Depo-nien.

Aufgrund von Temperatur, Strahlung sowie fehlender organischer Bestandteile liefern hochaktive Abfälle keine geeigneten Voraussetzungen für mikrobielle Ak-tivität. Bei mittelaktiven wärmeproduzierenden Abfällen liegen zwar keine ver-gleichbar extremen Verhältnisse wie bei den hochaktiven Abfällen vor. Behin-dernd für mikrobielle Gasbildung wirkt sich hier allerdings der hohe pH-Wert der Abfälle aus, die allesamt zementiert sind. Ein wesentlicher Beitrag zur Gasbildung ist primär von schwachaktiven Abfällen mit höheren Anteilen organischer Be-standteile zu erwarten.

Der Kenntnisstand zur Quantifizierung der mikrobiellen Gasbildung für derartige Abfälle speziell unter den Verhältnissen eines salinaren Endlagers war 1991 unbe-friedigend. Wesentliche Fragen waren noch unbeantwortet, so daß selbst die An-gabe der Größenordnung für die Gasbildungsrate noch auf Schwierigkeiten stieß. Die wesentlichen Einflußgrößen, die untersucht werden sollten, wurden aufgeli-stet.

Thermische Gasbildung

Aufgrund des radioaktiven Zerfalls und der damit verbundenen Wärmeentwick-lung führt die Lagerung radioaktiver Abfälle in tiefen geologischen Formationen zu einer Aufheizung der Abfallprodukte, des Versatzes und des umgebenden Wirtsgesteins. In geringerem Umfang kann ferner mikrobielle Aktivität zu einer Temperaturerhöhung im Abfall beitragen. Eine Steigerung des Temperaturni-veaus kann durch thermische Zersetzung, Verdampfung oder Desorption die Bil-dung von Gasen bewirken.

Während 1991 die Wasserfreisetzung aus Brennstoff und Beton hinreichend un-tersucht war und die gebildete Gasmenge in Abhängigkeit von den Umgebungs-bedingungen ausreichend quantifiziert werden konnte, war die thermische Gas-freisetzung aus organischen Mischabfällen nur sehr ungenau bekannt. Es wurde empfohlen, durch klärende Versuche die Bandbreite der Prognose wenigstens so weit einzuschränken, daß eine Beurteilung und Wichtung dieses Beitrages mög-lich wird. Für die thermische Gasfreisetzung aus Salz und Salzgrus lagen zahlrei-che in situ- und Laborergebnisse vor, die lokal starke Schwankungen aufwiesen.

Hier wurde empfohlen, durch begleitende mineralogische und theoretische Untersuchungen eine Korrelation mit diesen Schwankungen herbeizuführen.

Primäre Gasfreisetzung

Neben der thermisch oder radiolytisch bedingten Freisetzung bzw. Bildung von Gasen in Salz kommt es bereits beim Auffahren von Bohrlöchern, Kammern und Strecken zur Gasfreisetzung bei Umgebungstemperatur. Der Grund liegt im natürlichen Gasgehalt des Salzes, der durch Rißbildung und Auflockerung infolge der Erschütterungen beim Auffahren austreten kann. Die Gasfreisetzung kann dabei sowohl von der Höhe als auch der Zusammensetzung her örtlich sehr verschieden sein. Die ermittelten Obergrenzen der primären Gasfreisetzung liegen jedoch um ca. zwei Größenordnungen unter denen der thermischen Gasfreisetzung. Daher wurde 1991 der Schluß gezogen, daß die primäre Gasfreisetzung keinen signifikanten Beitrag zur Gasbildung erwarten läßt.

Neben der Beschreibung des Standes von Wissenschaft und Technik auf dem Gebiet der Gasentstehung wurde in [1] auch der damalige Kenntnisstand für die modellmäßige Beschreibung des Verbleibs der Gase dargestellt. Neben der physikalischen Modellierung der Transportprozesse und der mathematischen Behandlung dieser Modelle wurde auch die Umsetzung in Computer-Codes sowie die Vor- und Nachteile der einzelnen Programme diskutiert.

Für die meisten Transportphänomene existierten 1991 physikalische Modelle, die die zu erwartenden Prozesse mehr oder weniger präzise und vollständig beschrieben. Hinsichtlich der Mechanismen muß man unterscheiden zwischen einem ungestörten Zustand des Endlagers und einem Szenario mit Laugenzutritt über den Hauptanhydrit.

Für die Beschreibung des reinen Gastransports in einem ungestörten Endlager können die Diffusion und Konvektion von Gasen, insbesondere von Wasserstoff im Salzgrus des Versatzes, in den Abschlüssen und im Salzgestein als hinreichende Modelle gelten. Bedarf bestand hier insbesondere an Meßdaten der Diffusionskonstanten in den Abschlußbauwerken sowie im Salzgestein. Ferner war zu klären, welchen Einfluß die Auflockerungszone auf die Diffusionskonstante besitzt,

um beurteilen zu können, in welchem Umfang der Gastransport über die Abschlüsse bzw. über die Auflockerungszone erfolgt.

Für den Fall eines Laugenzutritts über dem Hauptanhydrit bildet sich hinsichtlich des Gastransportes eine mehr oder weniger ausgeprägte Zweiphasenströmung aus, die in Form verallgemeinerter Darcy-Gleichungen beschrieben werden kann. Bedarf bestand hier 1991 in erster Linie an der Messung der entscheidenden Parameter wie z.B. Konvergenz des Gebirges als Funktion des sich aufbauenden Gasdruckes, Porosität und Permeabilität des Versatzes als Funktion der Konvergenz bzw. Kompaktion usw. Ferner war zu klären, ob der Hauptanhydrit, über den der Laugentransport in der Einlauf- und Auspreßphase erfolgt, im Sinne einer konservativen Vorgehensweise als poröses oder geklüftetes Medium zu modellieren ist.

Praktische Erfahrungen zur Berechnung des Verbleibs der gebildeten Gase in klüftigem Gestein lagen 1991 vor allem in Schweden, den USA und der Schweiz vor. Die betreffenden Rechenprogramme ließen sich aber nicht direkt auf die Problematik der Zweiphasenströmung in einer gestörten Salzformation übertragen. Allerdings wurde 1991 auch diskutiert, welche Modifikationen in den einzelnen Rechenprogrammen für eine Anwendung in Salz durchgeführt werden müßten. Generell wurde angemerkt, daß eine Validierung der verwendeten Modelle weitgehend ausstand.

Inzwischen sind seit Erstellung dieses Statusberichtes 5 Jahre vergangen, und eine Reihe der damals identifizierten Kenntnislücken ist abgearbeitet. Wesentliches Ziel dieses Workshops sollte es daher sein, die in den letzten Jahren erzielten Ergebnisse darzustellen und den heute erreichten Kenntnisstand zu dokumentieren.

Literatur

- [1] W. Müller, G. Morlock, C. Gronemeyer: "Produktion und Verbleib von Gasen im Grubengelände eines salinaren Endlagers - Statusbericht", GSF-Bericht 3/92, GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit (1991)

Natürliche Gase im Salzgestein

Freisetzung und Verbleib

Norbert Jockwer

GRS-Fachbereich

Endlagersicherheitsforschung

Theodor-Heuss-Straße 4

D-38122 Braunschweig

Das Salzgestein der Norddeutschen Salzstöcke, in denen radioaktive Abfälle endgelagert werden sollen, besteht aus dem Hauptmineral Halit sowie den Nebenmineralen (1 - 10 Gew. %) Polyhalit, Anhydrit, Kieserit und Spuren ($\ll 1$ Gew. %) an Sylvin, Langbeinit, Karbonaten, Tonen und organischen Komponenten. Weiterhin sind auf den Korngrenzflächen oder in mikroskopischen ($1 > 1$ mm) mikroskopischen (< 1 mm) und submikroskopischen Einschlüssen Lauge und Gase gebunden.

Infolge von bergmännischen Aktivitäten- Anlegen von Strecken, Kammern und Bohrlöchern - in Zusammenhang mit der Endlagerung radioaktiver Abfälle oder infolge der Temperaturerhöhung durch die eingelagerten Abfälle wird das natürliche Gleichgewicht gestört und die gebundenen Gase und Laugen werden freigesetzt.

Für die Entwicklung der Langzeitsicherheit sind die natürlich im Salzgestein vorhandenen Gase von Bedeutung, da sie einerseits direkt in Wechselwirkung mit den Abfällen treten können (Korrosion) und andererseits Transportmedium für eventuell freigesetzte Radionuklide sein können.

Im Salzbergwerk Asse wurden seit mehreren Jahren Untersuchungen zum Gasgehalt im Steinsalz, zur Gasfreisetzung und zur Gleichgewichtskonzentration der Gase in abgeschlossenen Bereichen durchgeführt.

Bei Auffahr- und Bohrarbeiten wurden aus verschiedenen Bereichen des Salzbergwerks Asse Gesteinsproben, Bohrkerns und geschnittenes Material von 1 bis 5 kg entnommen und in hierfür entwickelte Entgasungsbehälter zur Ermittlung des Gasgehaltes und der Gasfreisetzung eingelagert. Es hat sich jedoch gezeigt, daß diese

Meßergebnisse nicht repräsentativ für die im Salzgestein vorhandenen Gase waren, da einerseits bereits bei der Gewinnung der Proben ein undefinierter aber nicht zu vernachlässigender Anteil der gebundenen Gase entweicht und andererseits die auf den Korngrenzflächen adsorptiv gebundenen Gase bei Normaltemperatur nur z. T. freigesetzt werden. Wird das Probenmaterial in den Entgasungsbehälter aufgeheizt, um eine vollständige Gasfreisetzung zu erhalten, so werden gleichzeitig durch thermische Zersetzung und Oxidation der Neben- und Spurenbestandteilen Gase erzeugt und freigesetzt. Qualitativ und quantitativ sind die thermisch erzeugten von den thermisch freigesetzten Gasen nicht zu unterscheiden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden daher im folgenden Beitrag:

„Gaserzeugung durch Radiolyse und Wärmeentwicklung“

präsentiert.

Im Rahmen dieses Beitrages werden die In-situ-Untersuchungen und Ergebnisse der Gasfreisetzung, die im Salzbergwerk Asse durchgeführt wurden, zusammengestellt.

Zur Ermittlung der Gasfreisetzung und der sich einstellenden Gleichgewichtskonzentration unter den gegebenen Gebirgsbedingungen wurden in den verschiedenen Bereichen des Salzbergwerks Asse im Staßfurt- und Leine-Steinsalz etwa 100 Bohrlöcher mit einer Tiefe von 5 bis 25 m und einem Durchmesser von 70 bis 120 mm angelegt und mit speziellen Packern aus Viton und Teflon gasdicht verschlossen. Durch diese Packer führte für die Gasprobenahme aus dem abgeschlossenen Bohrlochbereich eine Teflonleitung, die mit einem teflonbeschichteten Stahlventil verschlossen wurde.

Der abgeschlossene Bohrlochbereich wurde zu Versuchsbeginn mit hochreinem Stickstoff intensiv gespült um einen definierten Ausgangszustand zu erhalten. Über das Ventil und die Teflonleitung konnten dann im Abstand von 1 bis 6 Monaten aus dem abgeschlossenen Bohrlochbereich Gasproben für die qualitative und quantitative Analyse entnommen wurde. Etwa nach 1 bis 3 Jahren stellte sich in den Bohrlöchern ein stationärer Zustand ein, wobei selbst in wenigen Metern voneinander entfernte Bohrlöcher die sich einstellende Konzentration sich sehr stark unterschieden.

In Tabelle 1 sind die Maximalwerte der verschiedenen Gaskomponenten aufgeführt. Die Komponenten HCl, Cl₂, H₂S und SO₂ in Verbindung mit der relativen Feuchte von 40 bis 60 % sind für die Endlagerung von radioaktiven Abfällen von Bedeutung, da die Komponenten zur Korrosion der Einlagerungsbehälter und von metallischen Abfällen und somit zur Entwicklung von Wasserstoff und zur Zersetzung der Verfestigungsmatrix (Beton) führen.

Tabelle 1: Maximale Konzentration der Gaskomponenten in gasdichten Bohrlöchern bei natürlicher Gebirgstemperatur (35 °C) in einer Stickstoffmatrix

CO ₂	bis zu 600 vpm (cm ³ /m ³)
CO	bis zu 2 vpm
H ₂	bis zu 300 vpm
CH ₄	bis zu 300 vpm
höhere Kohlenwasserstoffe	bis zu 100 vpm

Korrosive Gase

HCl	bis zu 280 vpm
Cl ₂	bis zu 2 vpm
H ₂ S	bis zu 8260 vpm (0,6 Vol %)
SO ₂	bis zu 25 vpm
H ₂ O	relative Feuchte 40 - 60 % bei 35 °C

Im Salzbergwerk Asse wurden Techniken entwickelt, um von unter Tage großkalibrige Bohrlöchern (Durchmesser bis zu 1,00 m) mit Teufen bis zu 600 m für die Endlagerung von hoch- und mittelradioaktiven Abfällen zu erstellen. Neben der Bohrlochtechnik wurden gleichzeitig die notwendigen Meß- und Überwachungstechniken erarbeitet und erprobt.

Da das Salzgestein potentieller Endlagerhorizonte im Porenvolumen Gas unter hohem Druck (ca. 100 bar) gespeichert haben kann und großkalibrige Bohrungen nicht mit Preventer erstellt werden können, ist es notwendig, unbekannte Bereiche durch kleinkalibrige Bohrungen, die mit Preventer erstellt werden, zu erkunden. Diese Er-

kundungsbohrungen werden im allgemeinen mit Laugespülungen erstellt, wodurch die Endlagerhorizonte perforiert und durchfeuchtet werden.

Frühzeitig ergab sich daher die Frage, ob durch ein Meßsystem, das während der Bohrarbeiten die aus dem Gebirge und dem Bohrgut freigesetzten Gaskomponenten kontinuierlich erfaßt, die notwendigen Erkundungsbohrungen reduziert werden können.

Daher wurden Meß- und Analysenmethoden zur Bestimmung der Gaskomponenten in der Förderluft des Bohrgutes entwickelt.

Aus Untersuchungen, die im Rahmen anderer Forschungsvorhaben zur Endlagerung radioaktive Abfälle durchgeführt wurden, ergaben sich für das Salzgestein im Bergwerk Asse die folgenden durchschnittlichen Gasgehalte:

Kohlendioxid	=	20	NI/m ³ Salz
Schwefelwasserstoff	=	5	NI/m ³ Salz
Methan	=	100	NI/m ³ Salz
1 NI Gas	=	1	Liter bei 20 °C und 1 bar

In lokal begrenzten Bereichen hoher Porosität (z. B. Anhydritlagen) kann der Gasgehalt sehr viel größer sein und außerdem unter hohem Druck (bis 100 bar) stehen. Bei Durchbohren dieser Bereiche kann das darin gespeicherte Gas schlagartig austreten und dabei den Bohrbetrieb bzw. den Grubenbetrieb beeinträchtigen.

Um den Bohrfortschritt entsprechend zu steuern und gegebenenfalls frühzeitig betriebliche Maßnahmen einzuleiten (Änderung der Wetterführung, Einstellen der Bohrarbeiten), mußte eine Meßapparatur entwickelt werden, mit der während der Bohrarbeiten der Gasgehalt der Förderluft, mit der das Bohrgut ausgetragen wird, kontinuierlich bestimmt werden kann. Von dem GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit wurden in Zusammenarbeit mit der Firma Turmag die technischen Komponenten sowie die Bohrverfahren zur Erstellung großkalibriger Bohrlöcher mit Teufen bis zu 600 m von unter Tage entwickelt. die für die Analyse der Gaskomponenten in der Förderluft relevanten Parameter dieser Bohrverfahren sind:

A-11

Bohrlochdurchmesser:	0,5 - 1,0 m
Bohrgeschwindigkeit:	1,0 bis 2,0 m/h
Bohrvolumen:	0,5 - 1,0 m ³ /h
Förderluft für den Transport des Bohrgutes:	20 - 40 m ³ /min
	1200 - 2400 m ³ /min
Druck der Förderluft	4 - 6 bar

Unter der Annahme, daß 0,5 m³ Salzgestein pro Stunde erbohrt werden und 1000 m³ Luft für die Förderung dieses Bohrgutes benötigt sind, ergeben sich mit den zuvor erwähnten Gasgehalten des Salzgesteins die folgenden ermittelten Gaskonzentrationen in der Förderluft:

Kohlendioxid	100 ml/m ³ Luft = 100 vpm
Schwefelwasserstoff	2,5 ml/m ³ Luft = 2,5 vpm
Methan	50 ml/m ³ Luft = 50 vpm

Werden Schichten höherer Porosität durchbohrt, kann die Konzentration wesentlich größer sein.

Das Prinzip der Bohranlage mit der dazugehörigen Probenahme für die Gasanalyse der Förderluft ist in Abbildung 1 dargestellt.

Vom Kompressor werden 20 bis 25 m³ Luft pro Minute mit ca. 6 bar erzeugt und über eine Schlauchleitung bis in die Bohrkronen geleitet. In einer Zellenradschleuse wird das geschnittene Bohrgut in den Luftstrom gefördert und über das Bohrgestänge durch das Antriebsaggregat in den Staubabscheider geleitet. Für die Gasanalyse werden aus der Förderluft vor Eintritt in den Abscheider geleitet. Für die Gasanalyse werden aus der Förderluft vor Eintritt in den Abscheider etwa 10 l Luft pro Minute entnommen, über einen Feinstaubabscheider vom Feststoffanteil gereinigt und zur Gasanalyseapparatur geleitet. Mit Hilfe einer Membranpumpe wird sichergestellt, daß immer aus einem konstanten Volumenstrom der Gasgehalt der Förderluft analysiert wird. Über Ventile und zusätzliche Leitungen können neben der ausziehenden auch die einziehende Förderluft, die Grubenluft oder Kalibriergase analysiert werden.

An einem separaten Abgang zwischen Membranpumpe und Analysenapparatur können Gasproben für die Analyse im Labor zur zusätzlichen Überprüfung entnommen werden.

Die Konzentrationen werden am Analysegeräte digital angezeigt und zusätzlich auf einem Mehrkanalpunktdrucker kontinuierlich über die Zeit aufgezeichnet. Über analoge Ausgänge mit einem konzentrationsproportionalen Strom zwischen 0 und 20 mA können die Ergebnisse elektronisch registriert und zum Steuerstand der Bohranlage übertragen werden.

Neben den zuvor erwähnten Gaskomponenten wird zusätzlich noch die relative Luftfeuchtigkeit der Förderluft erfaßt, um Information über den freien Feuchtigkeitsgehalt des Salzgesteins, z. B. laugendurchsetzte Anhydritlagen, zu erhalten.

Im folgenden sind die eingesetzten Detektoren für die verschiedenen Gaskomponenten mit den sich automatisch einstellenden Meßbereichen zusammengestellt:

- Methan und höhere Kohlenwasserstoffe
Flammenionisationsdetektor
Meßbereiche: 0 - 0,1 vol-%, 0 - 1,0 vol-% 0 - 10 vol-%
- Kohlendioxid
Infrarotdetektor
Meßbereiche 0 - 0,2 vol-% 0 - 2,0 vol-% 0 - 20 vol-%
- Luftfeuchtigkeit
Halbleiterdetektor
Meßbereiche: 10 - 90 % relative Feuchte bei 35 - 40 °C
- Schwefelwasserstoff
Halbleiterdetektor
Meßbereiche: 0 - 20 vpm 0 - 100 vpm (1vpm = 10⁻⁴ vol-%)

Neben der Analyse der Förderluft wurden am Ausgang des Staubabscheiders mit einem speziellen Probennehmer fortlaufend im Abstand von 20 sec etwa 10 g Bohrgutes für die mineralogische-chemische Analyse im Labor entnommen. Das Bohrgut wurde zu einer Probe pro Bohrmeter, entsprechend ca. 2 kg, zusammengefaßt und in gasdicht verschließbaren Plastikbehältern gelagert. Ziel dieser Untersuchungen war

es, die mineralogische Zusammensetzung des Salzgesteins zu ermitteln und damit Aufschluß über die Korrelation von Gasgehalten mit der mineralogischen Zusammensetzung des Salzgesteins zu erhalten.

In Abbildung 2 sind die Ergebnisse der chemisch-mineralogischen Analyse des Bohrgutes in Abhängigkeit von der Bohrteufe zusammengestellt:

1. Der Halitgehalt in den obersten 25 m liegt zwischen 85 und 95 Gew.%. Im Bereich von 50 bis 100 m hat er sein Maximum von 97 bis 98 % und nimmt dann mit zunehmender Teufe auf 92 bis 95 Gew.% wieder ab.
2. Der Anhydritgehalt steigt von 0,5 bis 3 Gew.% im oberen Bereich auf 4 bis 7,5 Gew. % im Bereich zwischen 200 und 350 m.
3. Der Polyhalit mit einem Extremwert von 12,0 Gew. % ist nur im Bereich bis 50 m nachweisbar, d. h. unterhalb von 50 m ist er kleiner als 0,1 Gew.%.
4. Der Wassergehalt hat sein Maximum bei 0,6 Gew.% bei 5 m und nimmt bis zu einer Teufe von 50 m auf ca. 0,03 Gew.% ab. Im Bereich zwischen 50 und 350 m liegen seine Werte zwischen 0,01 und 0,03 Gew. %.
5. Der Magnesiumchloridgehalt des druchteuften Salzgesteins schwankt zwischen 5 und 48 ppm (mg/kg) und hat sein Maximum in der Teufe von ca. 95 m.

Da die Analyse des Magnesiumchlorids sehr aufwendig ist, wurden im Rahmen dieser Arbeit nur punktuelle Proben im Abstand von 10 m untersucht.

Aus diesen Darstellungen geht hervor, daß im Salzgestein bis zur Teufe von 50 m der Halitgehalt hauptsächlich durch Polyhalit und nur in sehr geringem Umfang durch Anhydrit ergänzt wird.

Unterhalb von 50 m erfolgt diese Ergänzung ausschließlich durch Anhydrit. Hier nimmt der Halitgehalt langsam ab und der Anhydritgehalt im gleichen Maße zu.

Der Wassergehalt im Salzgestein dieser Bohrung ist direkt proportional dem Gehalt an Polyhalit. Im Bereich unterhalb von 50 m, in dem kein Polyhalit mehr nachweisbar ist, kann das dort noch meßbare Wasser als Haftwasser interpretiert werden.

Der Gehalt an Magnesiumchlorid korreliert mit keiner anderen Komponente, die Schwankung scheint rein statistisch zu sein.

Der Magnesiumchloridgehalt kann im Salzgestein als Bischoffit, Carnallit oder als gelöstes Magnesiumchlorid in Flüssigkeitseinschlüssen vorliegen.

Bedeutung für die Endlagerung hat dieser Magnesiumchloridgehalt, da sich Magnesiumchlorid bei Temperaturen oberhalb von 60 °C zu Magnesiumhydroxid bzw. Magnesiumoxid zersetzt und dabei Salzsäure bzw. Chlor freisetzt. Diese Komponenten sind insbesondere mit freigesetztem Wasser für die Korrosion von Behältermaterialien und die Entwicklung von Korrosionswasserstoff von Bedeutung.

In Abbildung 3 sind die Ergebnisse der Gasanalytik der aus dem Bohrloch mit dem Bohrgut ausziehenden Förderluft in Abhängigkeit von der Teufe dargestellt.

1. Der Kohlendioxidgehalt der Grubenluft und der aus dem Kompressor kommenden Luft schwankt zwischen 350 und 400 vpm (1000 vpm = 0,1 vol.%).

Sind mehr als 400 vpm Kohlendioxid in der ausziehenden Förderluft, so hat das Bohrgut bzw. das Gebirge in der Bohrteufe diesen Anteil freigesetzt.

In Teufen unterhalb von 150 m zeigt sich ein signifikant höherer Kohlendioxidgehalt im erbohrten Salzgestein. Es gibt eng begrenzte Bereiche oder dünne Lagen, in denen Kohlendioxid gespeichert ist, die dann beim Durchbohren zu einem Anstieg des Kohlendioxidgehaltes in der Förderluft auf Werte größer 1300 vpm (0,13 vol.%) führen.

2. Die relative Feuchte der vom Kompressor abgegebenen Förderluft hat einen konstanten Wert von etwa 12 %. Sie ist niedriger als die der Grubenluft, da am Ausgang des Kompressors ein Feuchtigkeitsabscheider installiert ist, der täglich entleert wird.

Im Teufenbereich zwischen 30 und 170 m, in dem die relative Feuchte der ausziehenden Förderluft niedriger ist als die der einziehenden, hat das Bohrgut Feuchtigkeit aus der Luft aufgenommen. Ist die relative Feuchte der ausziehenden Luft signifikant größer als 12 %, so bei 25 m, 170 m und unterhalb von 210 m Teufe, dann sind im Gebirge offensichtlich freie Feuchtigkeit oder

Laugen vorhanden, die in die Förderluft freigesetzt werden und zu einem Anstieg der relativen Feuchte führen.

3. Der Gehalt an brennbaren Gasen, insbesondere Methan und höhere Kohlenwasserstoffe, ist mit der verwendeten Apparatur erst oberhalb von 5 vpm eindeutig nachweisbar.

Wie im Diagramm ersichtlich, sind in den Teufenbereichen zwischen 30 und 100 m sowie 130 und 200 m dünne Lagen im Salzgestein, die Kohlenwasserstoffe gespeichert haben, was zu einem Anstieg der Konzentration in der Förderluft auf 20 bis 40 vpm führt.

4. Schwefelwasserstoff in der ausziehenden Förderluft konnte weder mit den zur Verfügung stehenden Meßgeräten (untere Nachweisgrenze ca. 1 vpm), noch durch den Geruch (untere Nachweisgrenze 0,1 vpm) nachgewiesen werden. Das bedeutet, daß der durchbohrte Bereich frei von dieser Komponente ist. In anderen Bereichen des Salzbergwerkes Asse wurde bei Bohrarbeiten ein starker Schwefelwasserstoffgeruch beobachtet.

Vergleicht man die aus dem Gebirge in die Förderluft freigesetzten Gase mit der mineralogischen Zusammensetzung des Salzgesteins, so zeigt sich offensichtlich eine Korrelation zwischen dem Anhydritgehalt und dem Gehalt an Kohlendioxid sowie der Feuchte im Gebirge. In Bereichen unterhalb von 150 m, in denen der Anhydritgehalt 5 Gew.% übersteigt, steigt in der Förderluft der Kohlendioxidgehalt kurzfristig über 1000 vpm und die relative Feuchte über weite Bereiche auf 15 % und kurzfristig bis auf 23 % an.

Zwischen den brennbaren Gasen, insbesondere den Kohlenwasserstoffen und der mineralogischen Zusammensetzung sowie dem Kohlendioxidgehalt bzw. der freisetzbaren Feuchte im Salzgestein, besteht nach diesen Untersuchungen kein Zusammenhang.

Nach der Erstellung stand dieses 350 m tiefe Bohrloch über ca. 2 Jahre offen, um zu ermitteln, welche Atmosphäre sich in einem derartigen Bohrloch langfristig einstellt und wie sich aus Abfällen freigesetzte Gase ausbreiten.

Für diese Aufgabe wurde ein spezieller elektrisch gesteuerter Probenehmer mit einem Volumen von 2,0 l entwickelt und gebaut, der über eine Winde mit einer auf 0,1 m auflösenden Teufenanzeige in das Bohrloch abgelassen werden kann. Das Windenseil war gleichzeitig elektrisches Versorgungskabel für das Magnetventil und den Kolbenantrieb des Probenehmers. Zur Ermittlung der Bohrlochatmosfera wird der Probenehmer in eine gewünschte Teufe abgelassen um in dieser Position 2 l Probe anzusaugen. Aus dem wieder gezogenen Probenehmer wird die Gasprobe in einen Linde-Gasbeutel überführt und im gaschromatographischen Labor analysiert.

In Abbildung 4 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Neben Kohlendioxid wurden keine signifikanten Mengen weiterer Gase gefunden. Für die Konzentration von Kohlendioxid in der Bohrlochatmosfera zeigt sich keine Teufenabhängigkeit. Die Schwankungsbreite entspricht der Meßungenauigkeit durch die Probenahme und dem Analysenfehler.

Zur Ermittlung der Gasausbreitung in diesem Bohrloch wurde mit dem Probenehmer in 150 m Teufe ein Gasgemisch aus je 20 Vol % der Komponenten Wasserstoff, Helium, Methan, Ethan und Kohlendioxid durch eine 5-mm-Öffnung innerhalb von 2 min injiziert. Der Probenehmer wurde dann über die ersten 10 m mit einer Geschwindigkeit von 10 m/min nach oben gezogen. Durch die langsame Injektion und Probenehmerbewegung sollte vermieden werden, daß es zu einer versuchsbedingten Tracerausbreitung kam.

Nach der Injektion wurde der Probenehmer aus dem Bohrloch gefahren und in der Strecke durch zehnmaliges Ansaugen und Ausstoßen intensiv mit Grubenluft gespült, um eine Kontamination der weiteren Proben und Verfälschung der nachfolgenden Messungen zu vermeiden. Nach 45 Minuten wurden von oben beginnend aus dem Bohrloch Gasproben in den Teufen 100, 120, 130, 140, 143, 146, 148 und 150 m genommen und für die spätere Gasanalyse in Linde-Gasbeutel überführt.

Durch diese Probenahme von oben nach unten wurde eine zusätzlich die Messungen verfälschenden Ausbreitung des Tracergases vermieden. Nachteil war jedoch, daß der Zustand im Bohrloch nicht zu einem bestimmten Zeitpunkt, sondern nur über ca. 1,5 Stunden zeitlich verzögert erfaßt werden konnte. Die Ergebnisse dieser Aufnahme sind in Abbildung 5 zusammengestellt.

Für die Ausbreitung der Injektionswolke durch Diffusion kann die analytische Gleichung für einen nach beiden Seiten unendlichen Zylinder aus Jost und Haufe (1972) Seite 29 angesetzt werden:

$$C = \frac{S}{A\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

- x = Entfernung vom Injektionszentrum [m]
- S = Injektionsmenge [m³]
- D = Diffusionskonstante [m²/s]
- t = Zeit nach Injektion [s]
- A = Querschnittsfläche des Zylinders [m²]
- C = Konzentration am Punkt x [m³/m³]

Mit den Diffusionskonstanten der injizierten Gase in Luft von $1 \cdot 10^{-5}$ m²/s (D'Ans, Lax 1992) dürfte sich die Gaswolke mit einer Konzentration oberhalb der Nachweisgrenze von 2 vpm durch Diffusion innerhalb von 60 bis 90 min maximal 2 m ausbreiten.

Aufgrund der wesentlich größeren Ausbreitungsgeschwindigkeit kann gefolgert werden, daß in dem Großbohrloch mit einer Teufe von 350 m, einen Durchmesser von 60 cm und einem Temperaturgradienten von 10 °C über 350 m (35 - 45 °C) eine natürliche Konvektion von 10 bis 15 m/h herrscht. Dies bedeutet für ein Endlager, daß freigesetzte Gase, Aerosole oder flüchtige Komponenten aus eingelagerten Abfällen in derartigen offenen Bohrlöchern mit dieser Geschwindigkeit in die Grubenwetter transportiert werden.

In Abbildung 4 wurde gezeigt, daß in diesem Bohrloch keine aus dem Salzgestein freigesetzten Gaskomponenten nachgewiesen werden konnten. Aufgrund der großen Konvektionsgeschwindigkeit kommt es in diesem Bohrloch zu einem permanenten Luftaustausch und bei den geringen Freisetzungsraten der im Salzgestein vorhandenen Gaskomponenten liegt die Konzentration stets unterhalb der Nachweisgrenze. Hieraus ist zu erklären, daß im offenen Bohrloch nur Grubenluft nachgewiesen werden konnte.

Bei den Untersuchungen zum Gasgehalt und der Gasfreisetzung im Salzgestein ergab sich die Frage, ob die Gasmenge oder einzelne Komponenten derselben bevorzugt in stratigraphischen Horizonten anzutreffen bzw. ob sie an spezielle Mineralphasen gebunden sind. Zur Untersuchung dieser Fragestellung wurden im Salzbergwerk Asse im Bereich der Südflanke in den Jahren 1989 und 1990 zwei horizontale Bohrungen mit den Bezeichnungen Petrophysikalische Bohrung 1 (PB1) und Petrophysikalische Bohrung 2 (PB2) angelegt.

Für die Untersuchungen zur Gasfreisetzung wurde in die Bohrlöcher ein Mehrfachpackersystem eingebaut, das so angeordnet war, daß die stratigraphischen Grenzschichten gegeneinander gasdicht abgeschlossen waren. Durch die Packer führten in jede Bohrlochkammer zwei Teflonleitungen, die an der Zugangsstrecke mit Gasventilen dicht verschlossen waren. Aus den verschiedenen Bohrlochbereichen konnten über diese Leitungen und Ventile Gasproben zur Analyse entnommen werden. Nach der Installation der Packersysteme wurde das gesamte Bohrloch mit Grubenluft intensiv gespült um einen definierten Ausgangszustand zu erhalten.

Der geologische Aufbau der beiden Bohrungen mit dem eingebauten Packersystem und den sich daraus ergebenden Bohrlochkammern sowie der Gaszusammensetzung, die sich nach 5,5 bzw. 6,9 Jahren eingestellt hat, sind in den Abbildungen 6 und 7 dargestellt.

Beide Bohrungen durchhörtern an der Südflanke des Salzbergwerkes Asse ähnliche stratigraphische Horizonte. Für die freigesetzten Gasmengen ergibt sich kein einheitliches Bild. Im carnallitischen Bereich werden in der Bohrung PB1 für mit Wasserstoff bis 380 vpm und Methan bis 1555 vpm größere Mengen freigesetzt als in der Bohrung PB2 mit Wasserstoff 122 vpm und Methan 44 vpm.

Im Leine-Steinsalz (Na3) sind für Wasserstoff in der Bohrung PB1 mit 136 vpm die freigesetzten Mengen kleiner als in der Bohrung PB2 mit 224 vpm, während für Methan mit 145 vpm gegenüber 60 vpm der Sachverhalt genau umgekehrt ist.

Der Wasserstoff, der in beiden Bohrungen gefunden wurde, muß primär im Salzgestein gespeichert und kann nicht durch Korrosion des Einbaumaterials erzeugt worden sein, da sämtliche Metalloberflächen der Packer und der Verrohrung mit Teflon beschichtet waren und beim Einbau darauf geachtet wurde, diese Oberflächen nicht

zu beschädigen. Für die Kohlendioxidgehalte in den beiden Bohrungen und den verschiedenen Formationen ergibt sich kein einheitliches Bild. Im Ausgangszustand war in der Bohrung Grubenluft mit einem Kohlendioxidgehalt von ca. 400 vpm gemessen worden. Zum Teil wurde von dem Salzgestein aus dieser Luft Kohlendioxid adsorbiert (PB2 Bereich 45,0 - 60,0 m Na3) oder auch freigesetzt (PB1 Bereich 85,3 - 91,0 Na3 am und Bereich 49,3 - 82,6 sowie Bereich 25,0 - 49,3 Na3β).

Weitere Gaskomponenten wie Schwefelwasserstoff und höhere Kohlenwasserstoffe wurden nicht in Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze des Gaschromatographen gefunden.

Aus diesen beiden Bohrungen kann ebenso wie aus den übrigen im Salzbergwerk Asse angelegten Bohrungen keine generell Aussage über den Gasgehalt in Salzgestein und die Bindung von Gaskomponenten an Mineralphasen der stratigraphischen Horizonte gemacht werden.

Zusammenfassung

Der Gasgehalt im Salzgestein und deren Freisetzung wurde in speziell hierfür angelegten Bohrlöchern im Salzbergwerk Asse untersucht. Hierbei hat sich ergeben, daß die Gase sehr inhomogen verteilt sind und innerhalb weniger Meter um den Faktor 10^3 variieren. Eine Korrelation zwischen den Gaskomponenten und der Mineralogie sowie Stratigraphie des Salzgesteins konnte nicht hergestellt werden.

Infolge der Diffusionskonstanten für Gase im Steinsalzgebirge von kleiner als 10^{-9} m²/s dauert es mehrere Jahre bis sich in den Bohrlöchern eine Gleichgewichtskonzentration eingestellt hat. In den gasdicht verschlossenen Untersuchungsbohrlochern konnten nachgewiesen werden:

Wasserstoff	bis	380 vpm
Methan	bis	1555 vpm
Kohlendioxid	bis	651 vpm
Schwefelwasserstoff	bis	8260 vpm

Zur Ausbreitung von freigesetzten Gasen in Einlagerungsbohrlöchern wurden Untersuchungen an einem 350 m tiefen Bohrloch mit einem Durchmesser von 60 cm mittels Gasinjektion durchgeführt. Dabei ergab sich, daß in derartigen Bohrungen infolge des natürlichen Temperaturgradienten eine Konvektionsströmung von 10 bis 15 m/h existiert. Hieraus kann gefolgert werden, daß in derartigen großkalibrigen Einlagerungsbohrlöchern freigesetzte Gase, flüchtige toxische Komponenten und Aerosole relativ schnell in die Grubenwetter gelangen, sich hier ausbreiten und dann mit dem Luftstrom in die Atmosphäre gelangen.

Literatur

D'Ans, Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band I, Physikalisch-chemische Daten, Springer Verlag, Berlin (1992).

Hamilton, L. F. M.; Prij, J.; Jockwer, N.: Drilling surveillance und geomechanical experiments in deep boreholes in salt. Commission of the European Communities, nuclear science and technology EUR 14235 EN.

Jost, W.; Haufe, K: Diffusion, Steinkopff Verlag, Darmstadt (1972).

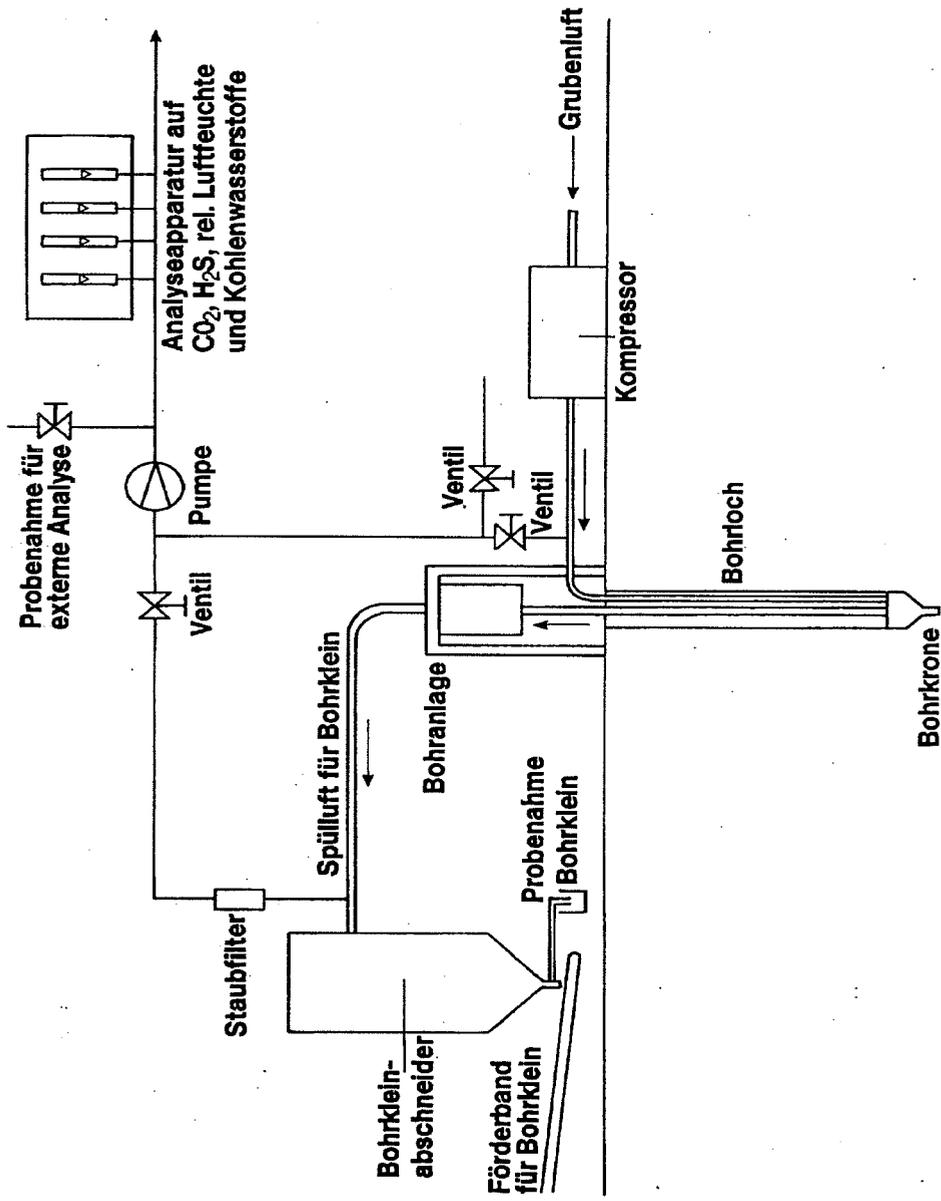


Abbildung 1: Prinzip der Bohranlage mit der dazugehörigen Probenahme für die Gasanalyse der Förderluft.

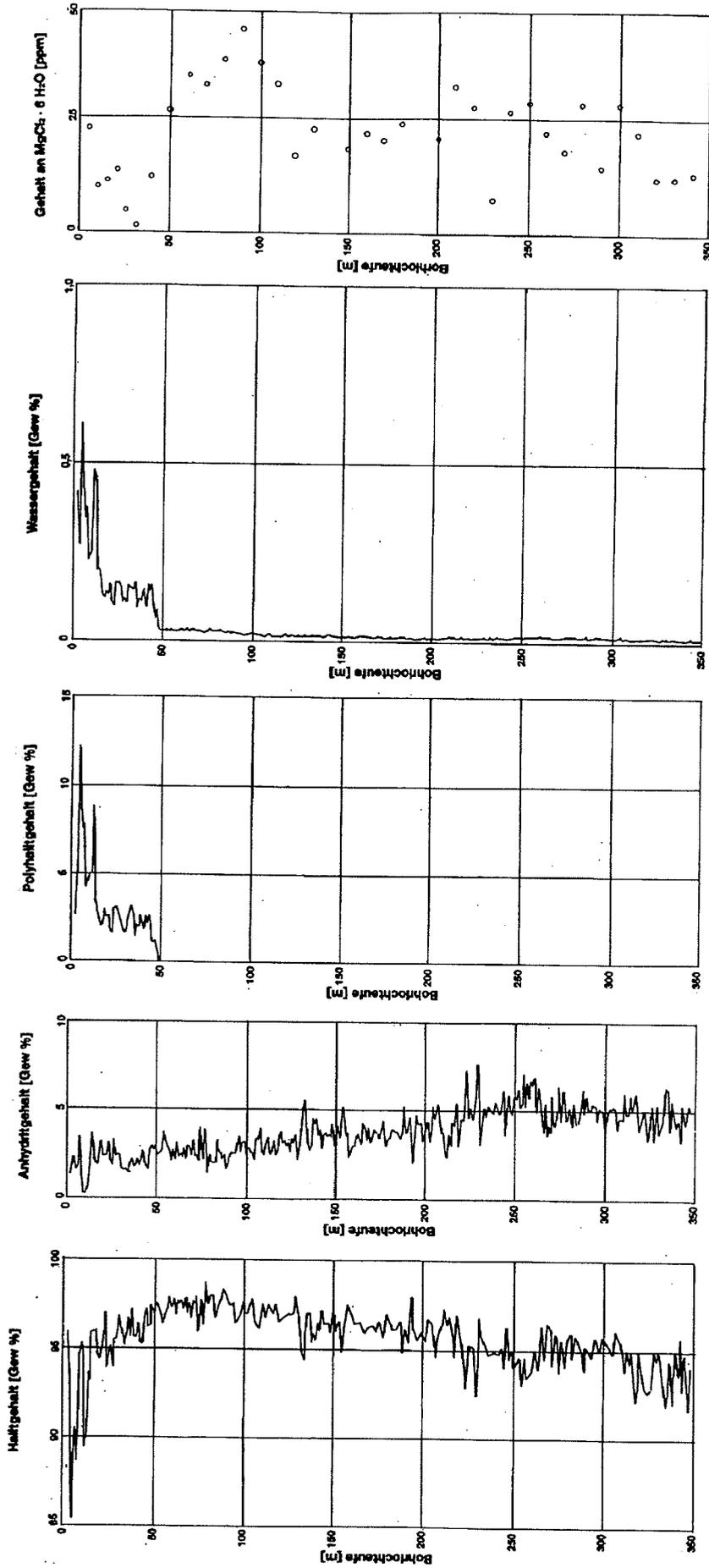


Abbildung 2: Ergebnisse der chemisch-mineralogischen Analyse des Bohrgutes.

Gehalt an Halit, Anhydrit, Polyhalit und Magnesiumchlorid im Bohrgut in Abhängigkeit von der Tiefe

(1 ppm = 1 mg/kg)

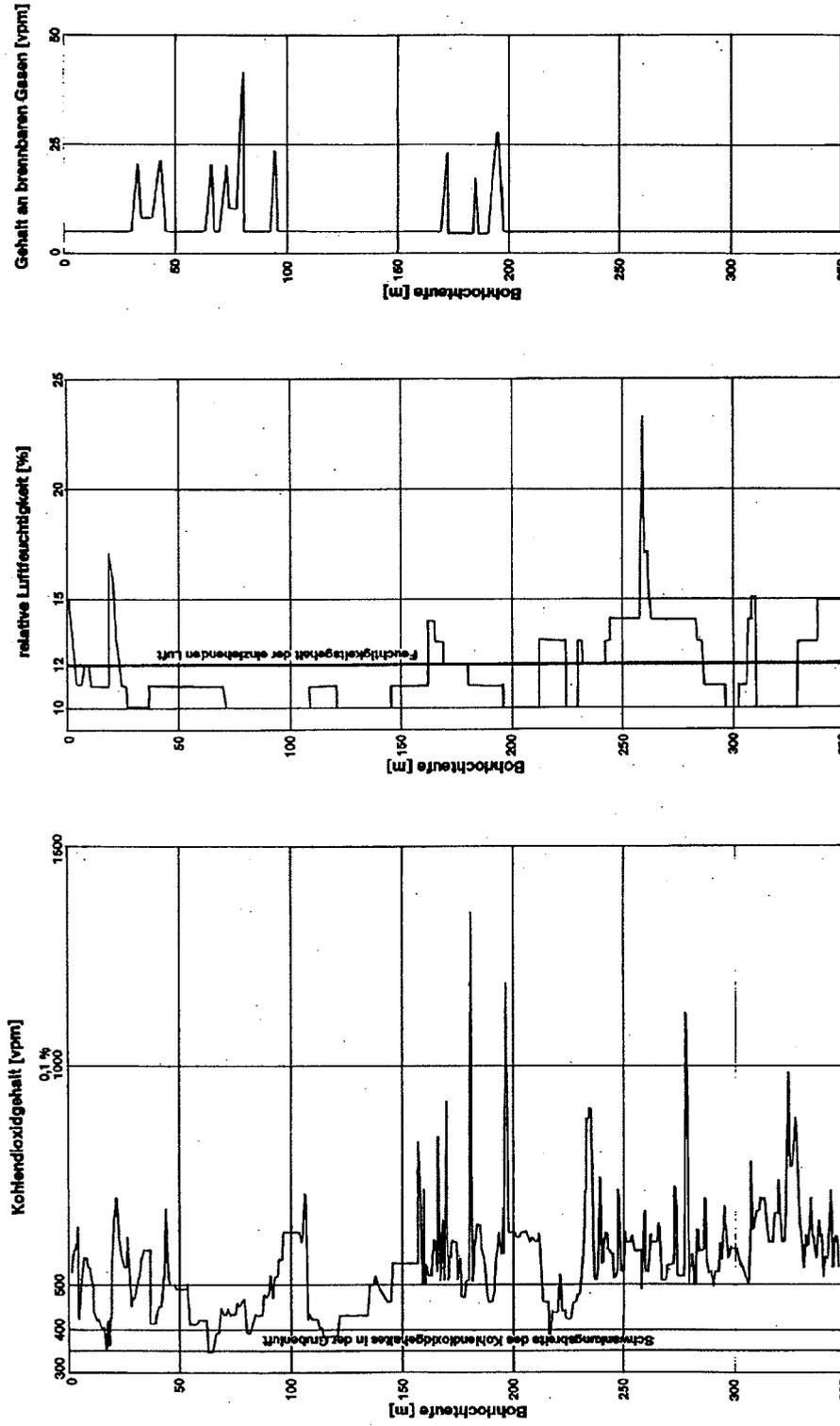


Abbildung 3: Ergebnisse der Gasanalytik der aus dem Bohrloch mit dem Bohrgut ausziehenden Förderluft.
 Gehalt an Kohlendioxid, relativer Feuchte und brennbaren Gasen in Abhängigkeit von der Teufe
 (1 vpvm = 1 ml/m³; 10⁴ vpvm = 1 vol. %).

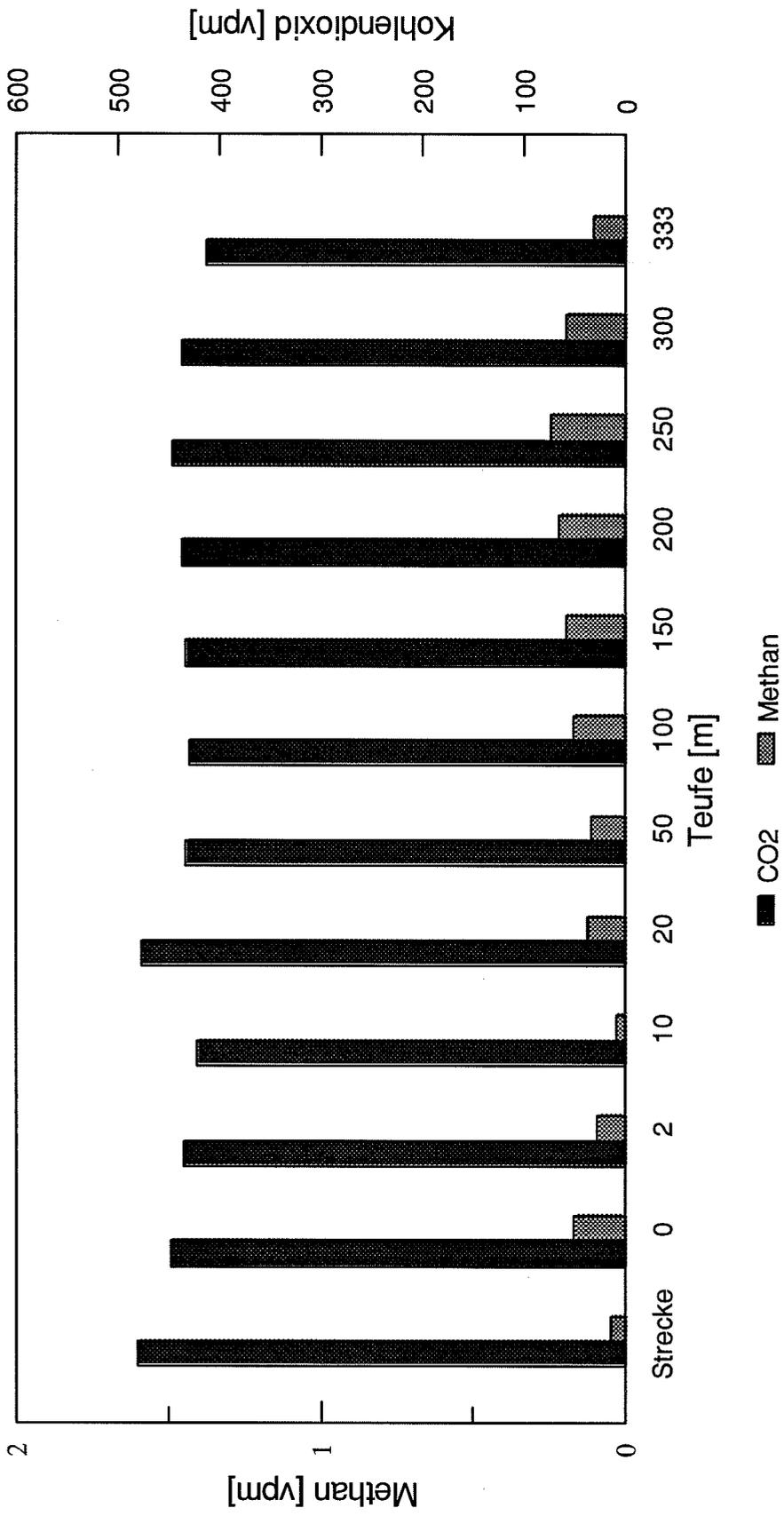
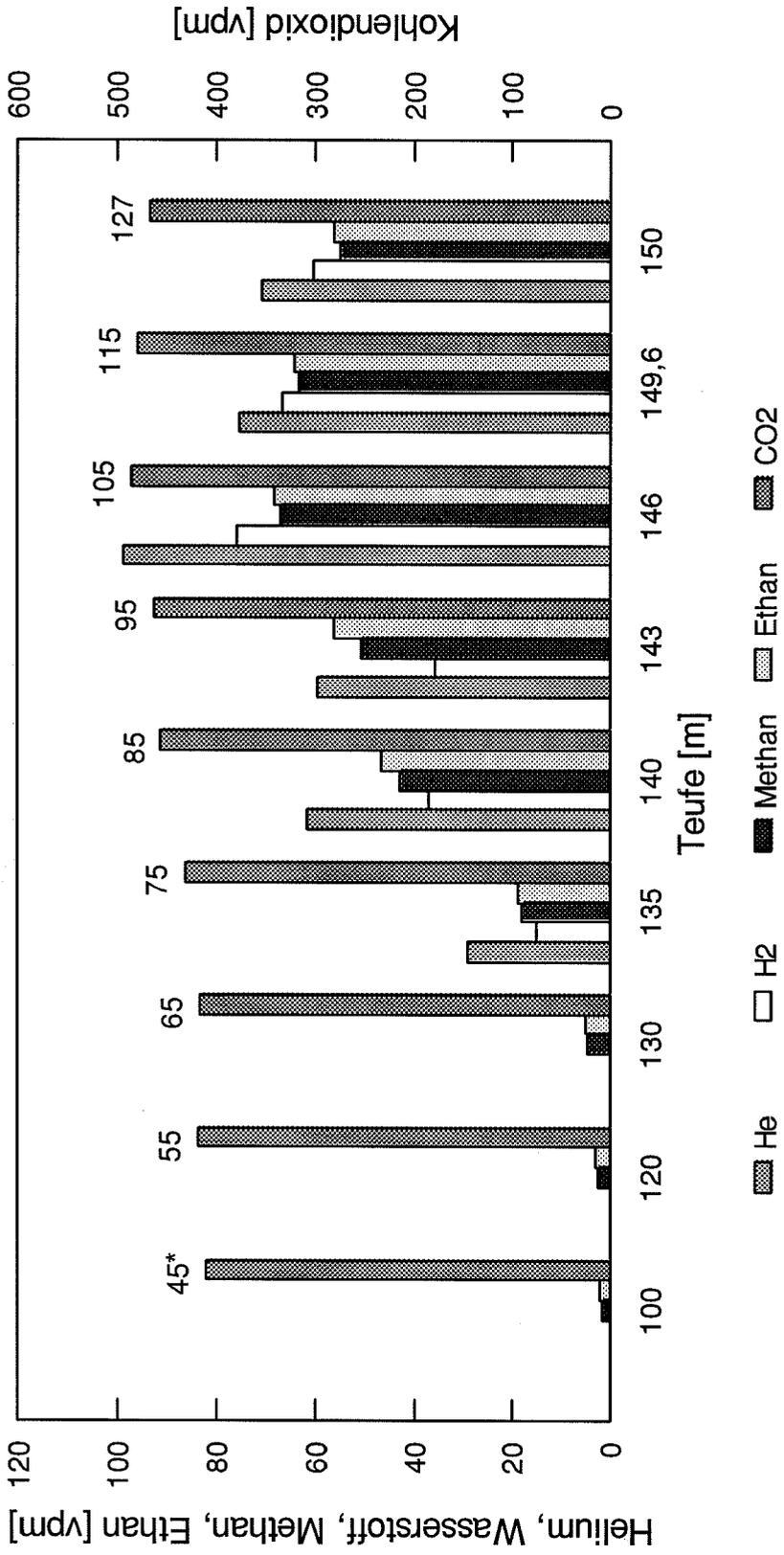


Abbildung 4: Kohlendioxid- und Methankonzentration in der Atmosphäre des offenen 350 m tiefen Großbohrloches B109/750/89 in Abhängigkeit von der Teufe.



* Zeitraum zwischen Injektion und Probenahme [min]

Abbildung 5: Gasausbreitung im vertikalen Großbohrloch B109/750/89
 Injektion von 2 l Gasgemisch mit je 20 % H₂, He, CH₄, C₂H₆ und CO₂ in 150 m Teufe

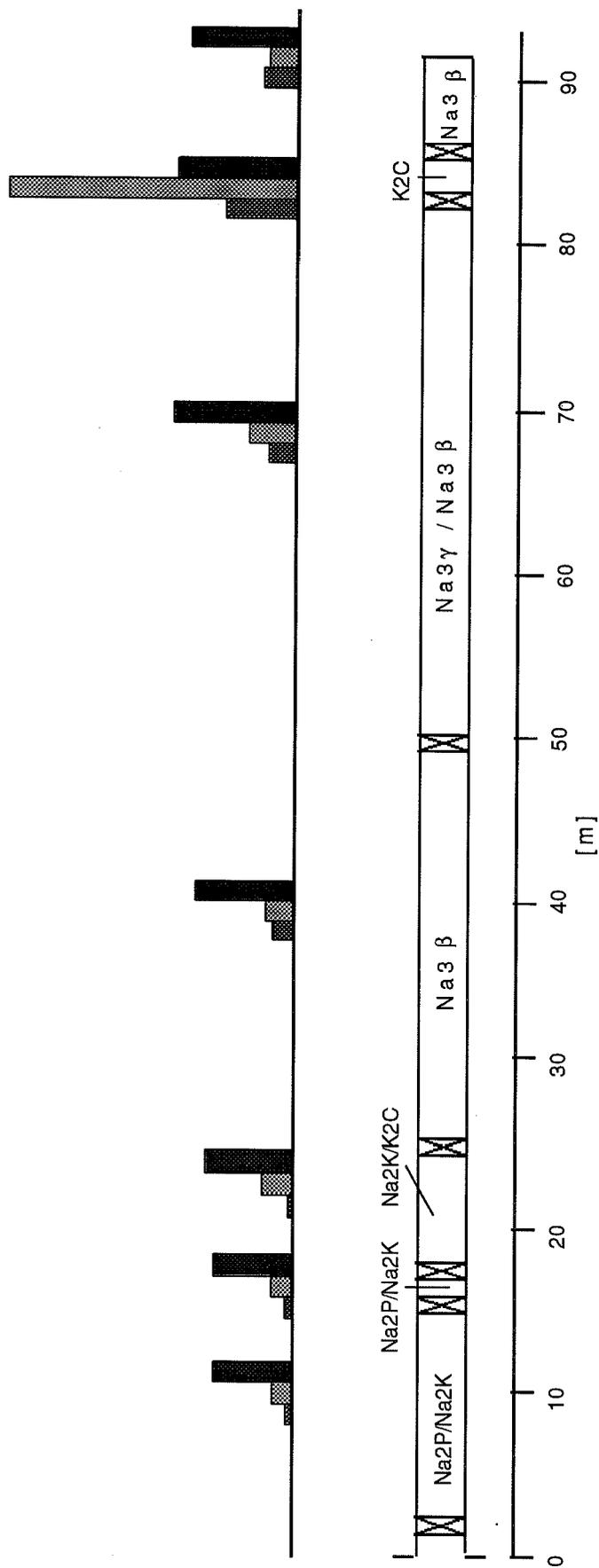


Abbildung 6: Konzentration der Komponenten Wasserstoff, Methan und Kohlendioxid in den verschiedenen mit Packern gegeneinander gasdicht verschlossenen Bereichen der petrophysikalischen Bohrung PB1 5,5 Jahre nach Erstellung der Bohrung.

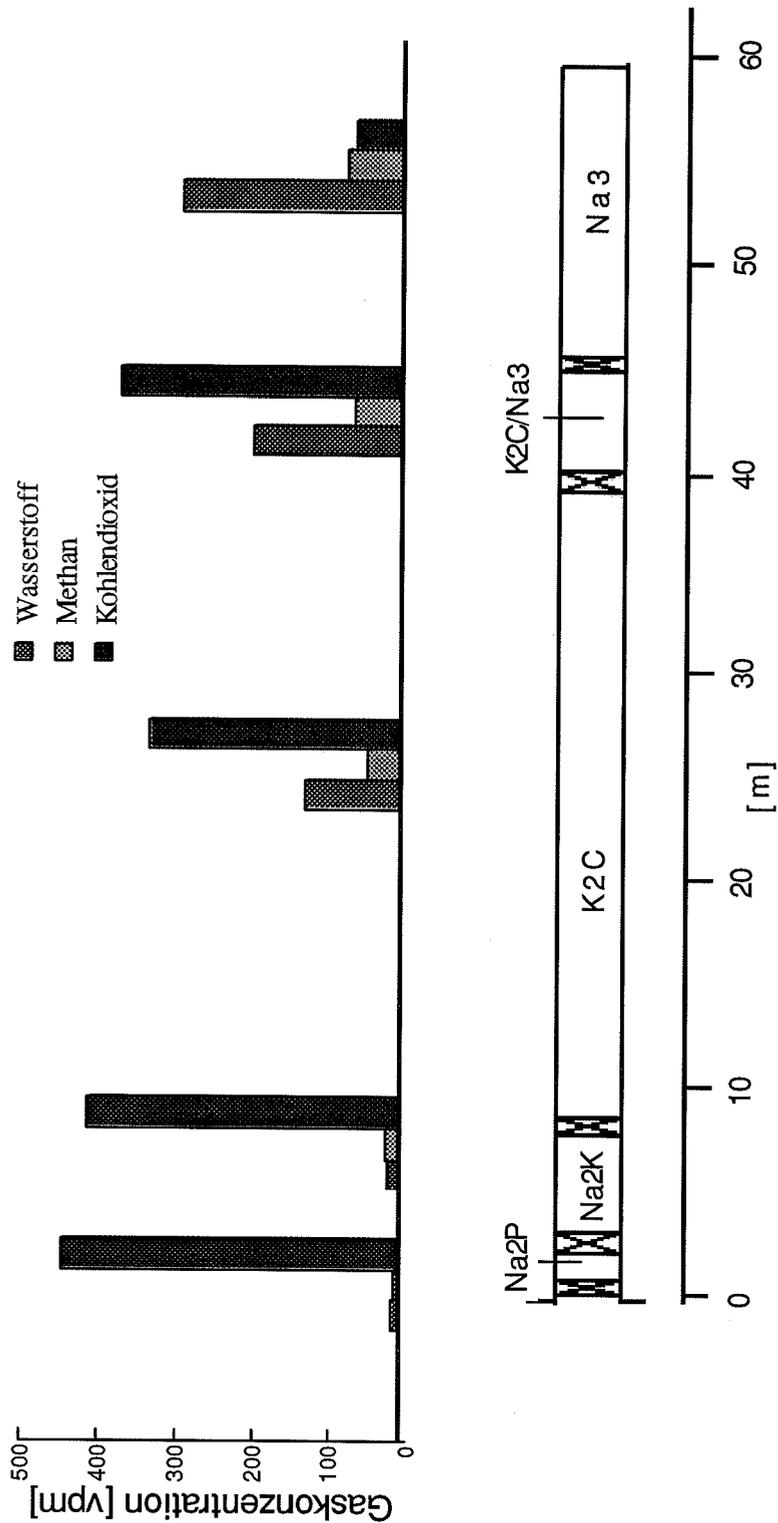


Abbildung 7: Konzentration der Komponenten Wasserstoff, Methan und Kohlendioxid in den verschiedenen mit Packern gegeneinander gasdicht verschlossenen Bereichen der Petrophysikalischen Bohrung PB2 6,9 Jahre nach Erstellung der Bohrung.

Gaserzeugung durch Radiolyse und Wärmeeinwirkung

Jörg Mönig
GRS - Fachbereich
Endlagersicherheitsforschung
Theodor-Heuss-Straße 4
D-38122 Braunschweig

Zusammenfassung

Die Gasbildung bzw. Gasfreisetzung durch die Einwirkung von erhöhten Temperaturen und von Strahlung auf Steinsalz war Gegenstand vieler Untersuchungen und ist heute gut verstanden, sowohl qualitativ als auch quantitativ. Durch Wärmeeinwirkung erhöhen sich im Normalfall die Mengen an freigesetzten Gasen, meist aber nur bis maximal um einen Faktor zehn. Zusätzliche Gaskomponenten neben CO_2 und CH_4 treten dabei in der Regel nicht auf. Durch die thermische Zersetzung von Bischofit bzw. MgCl_2 -Lauge wird in einigen Fällen HCl gebildet. In Gegenwart von Sauerstoff werden Kohlenwasserstoffe thermisch und radiolytisch zu CO bzw. CO_2 oxidiert. Die γ -radiolytische Bildung von Gasen stellt kein Sicherheitsproblem dar. Die Gasbildung hängt von der Dosis und der Bestrahlungstemperatur ab, aber nicht von der Dosisleistung. Das durch die Salzradiolyse gebildete Chlorgas bleibt im wesentlichen im Kristallgitter und wird nur zum geringen Teil freigesetzt. Die H_2 -Bildung durch γ -Strahlung ist zu vernachlässigen, solange nicht große Mengen Lauge im Kristall vorliegen. In Gegenwart von N_2 und O_2 werden verschiedene Stickstoffoxide (N_2O , NO_x) gebildet. Andere Gasbildungsprozesse wie die Korrosion im Endlagerbereich eingebrachter metallischer Werkstoffe, die zur Bildung von H_2 führt, sind von wesentlich größerer Bedeutung für den Gesamtquellterm der Gase bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle.

1 Einleitung

Bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen fallen wärmeerzeugende, hochradioaktive Abfälle an, die in Glas eingeschmolzen und somit immobilisiert werden. Die entstehenden Abfallkokillen sollen dann in 300 m tiefen Bohrlöchern in Salzformationen endgelagert werden. Das umgebende Salzgestein wird dadurch Temperaturen bis zu 200 °C und einer γ -Dosis von bis zu $5 \cdot 10^8$ Gy bei einer anfänglichen γ -Dosisleistung von 10^3 Gy/h ausgesetzt. Eine der Konsequenzen ist die thermische und radiolytische Freisetzung und Bildung von gasförmigen Komponenten.

Neben der möglichen Korrosion metallischer Werkstoffe, die im Endlager eingebracht werden, tragen diese Vorgänge damit zum Gesamtquellterm der Gaserzeugung bei. Um die Auswirkungen der Gaserzeugung auf die Langzeitsicherheit der in einer Salzformation endgelagerten radioaktiven Abfälle abschätzen zu können, müssen die Gesamtmengen aller entstehenden Gase und deren Zusammensetzung bekannt sein.

In dem voranstehenden Beitrag von N. Jockwer werden die Untersuchungen zur Gasfreisetzung bei Raumtemperatur bzw. normalen Umgebungstemperaturen dargestellt. Bei Gebirgstemperaturen von 25 - 35 °C werden im Normalfall CO₂, CH₄ und andere kurzkettige Kohlenwasserstoffe (KW) sowie an manchen Stellen H₂S in verhältnismäßig geringen Mengen freigesetzt (nur an einigen Orten gab es starke Gasfreisetzungen). In diesem Beitrag soll der Einfluß der erhöhten Temperaturen und der γ -Strahlung auf die Gasfreisetzung aus dem Salzgestein betrachtet werden. Eine wichtige Fragestellung ist, ob durch die Einwirkung der Wärme und/oder γ -Strahlung zusätzliche Gaskomponenten erzeugt werden und ob sich die Gasmengen verändern. Dabei soll hier ein Überblick über den Kenntnisstand gegeben werden, zu dem im Rahmen verschiedener internationaler Projekte verschiedene Organisationen, wie ECN in den Niederlanden, ANDRA in Frankreich und ENRESA in Spanien (in Zusammenarbeit mit der Universität Barcelona) durch ausführliche Untersuchungsprogramme beigetragen haben, ohne daß die Ergebnisse jeweils im einzelnen ausführlich vorgestellt werden. Nur beispielhaft werden einige unserer Daten besprochen. Ausführliche Dokumentationen zu den Untersuchungen zu diesem Themenkomplex sind kürzlich in mehreren Berichten, /ROT 95/, /GAR 96/ erschienen.

2 Ergebnisse

Die verwendeten Untersuchungsmethoden zur Gasfreisetzung wurden im voranstehenden Beitrag bereits genauer beschrieben. Zur Untersuchung der thermisch forcierter bzw. der radiolytischen Gasfreisetzung wurden geeignete, gasdichte Behälter in Öfen aufgeheizt oder im Feld einer ⁶⁰Co- γ -Quelle bzw. im Abklingbecken eines Kernreaktors bestrahlt. Bei den Bestrahlungsuntersuchungen wurden die gewünschten Temperaturen durch elektrische Aufheizung der Versuchsanordnung eingestellt. Die Salzproben wurden in Glasampullen eingeschweißt, die nach der Bestrahlung an einem Pumpstand geöffnet wurden, um die Gasproben nehmen zu können.

Laborversuche und in-situ-Untersuchungen ergänzen sich und die Ergebnisse können nicht direkt miteinander verglichen werden. Bei Laborversuchen wird die Gesamtmasse der verschiedenen, freisetzbaren Gaskomponenten in ppm (= g Gas pro 10⁶ g

Salzgestein) ermittelt, da die Masse des Salzgesteins, aus der die Gasfreisetzung erfolgt, bekannt ist. Im Gegensatz dazu werden bei in-situ-Messungen die Gaskonzentrationen üblicherweise in vpm (= cm^3 Gas pro m^3 Gasphase) bestimmt, die sich unter Endlagerungsbedingungen in der Gasphase einstellen. Während zur thermisch forcierten Gasfreisetzung Daten sowohl aus Labor- als auch aus in-situ-Untersuchungen vorliegen, wurde die radiolytische Gasfreisetzung nur im Labor untersucht, da der HAW-Versuch vor Einbringung der Versuchsquellen beendet wurde.

2.1 Thermische Gaserzeugung

In Laborversuchen wurden Salzbohrkerne aus der Asse in Entgasungsbehältern bei verschiedenen, erhöhten Temperaturen gelagert und die Gasfreisetzung bestimmt. Neben den Gaskomponenten, die auch bei Raumtemperatur freigesetzt werden, tritt zusätzlich HCl auf, das auf die thermische Zersetzung von Bischofit ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) bzw. von MgCl_2 -Laugeneinschlüssen zurückgeführt wird. Die Freisetzung erfolgt jeweils über einen Zeitraum von einigen Tagen bis Wochen, wobei die Geschwindigkeit der Freisetzung und die Gesamtmenge stark von der Freisetzungstemperatur abhängen. Die auftretenden Maximalwerte bei 100 untersuchten Bohrkernen aus der Asse bei einer Freisetzungstemperatur von $300\text{ }^\circ\text{C}$ sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Bei den meisten untersuchten Proben lagen die gefundenen Gasmengen allerdings um ein bis zwei Größenordnungen niedriger.

Tabelle 1 Maximalwerte für die thermische Gasfreisetzung bei $300\text{ }^\circ\text{C}$

Gasart	ppm	l/m^3 Salz
CO_2	400	450
CH_4 + andere KW	60	156
H_2S	5	6
HCl	150	195

Beim Aufheizen der Bohrkern werden aber nicht nur die vorhandenen, adsorptiv gebundenen Gaskomponenten freigesetzt, sondern es laufen auch chemische Reaktionen ab, die das Spektrum und die Menge der Gaskomponenten verändern. Dies wird durch ein Vergleich der Ergebnisse der thermischen Gasfreisetzung bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ mit denen anderer Methoden zur Gasfreisetzung verdeutlicht. Die in einem Salzkristall gebundenen Gase können durch Auflösen des Salzes in einem geschlossenen Gefäß in die Gasphase über der Lösung überführt werden, in der die Gasmengen dann

gemessen werden. Bild 1 zeigt entsprechende Daten für verschiedene Bohrkern, die jeweils in zwei gleiche Stücke zerteilt wurden. Beim Auflösen wurden in allen Fällen z.T. deutlich höhere CH_4 -Ausbeuten erzielt als beim Aufheizen, während andererseits die CO_2 -Ausbeuten beim Aufheizen jeweils höher waren. Ein Teil des CO_2 stammt demnach aus der oxidativen, thermischen Zersetzung von CH_4 und anderen Kohlenwasserstoffen. Entsprechende thermisch-induzierte Reaktionen laufen natürlich auch in-situ ab. Insgesamt lagen bei diesen Bohrkernen die Gesamtgaskonzentrationen um ca. 2 Größenordnungen niedriger als die in Tabelle 1 angegebenen Maximalwerte.

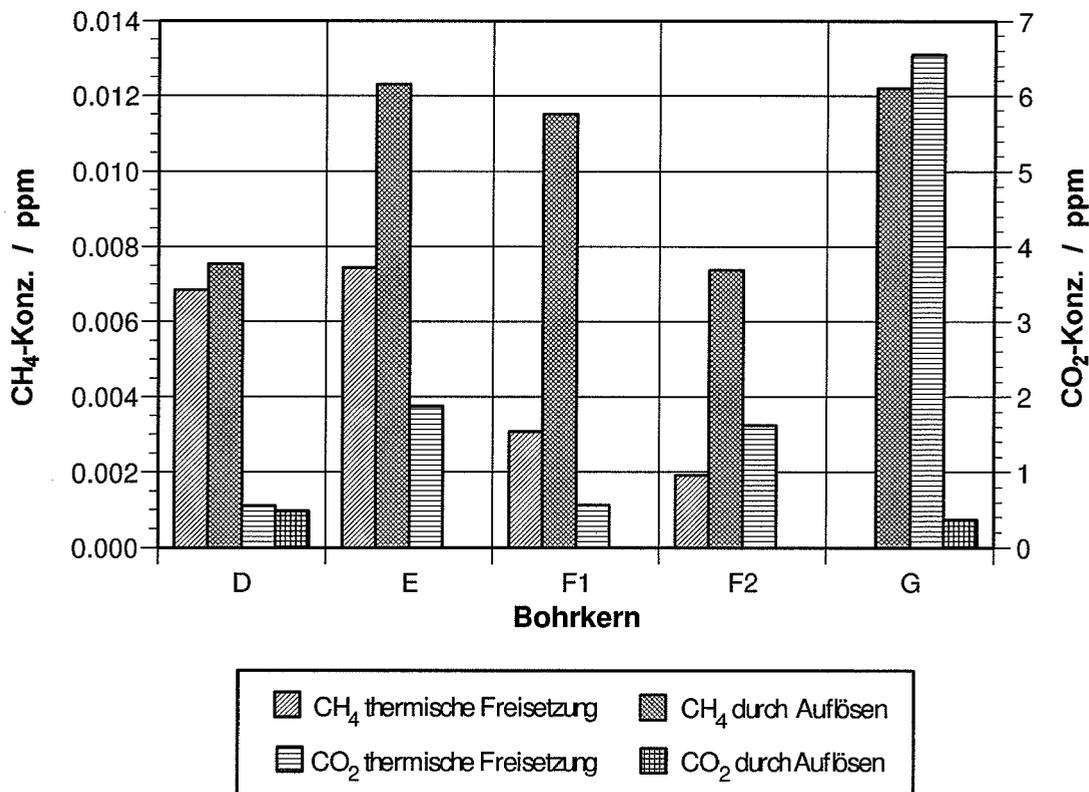


Bild 1 Vergleich der Gasfreisetzung durch zwei unterschiedliche Methoden

Im Rahmen des HAW-Versuches wurden umfangreiche in-situ-Untersuchungen zur Gasfreisetzung durchgeführt /GIE 94/. Parallel zu jedem der insgesamt acht zentralen Bohrlöcher, von denen zwei durch elektrische Erhitzer aufgeheizt wurden und sechs die Versuchsquellen aufnehmen sollten, wurden fünf Gasprobenahmebohrlöcher mit unterschiedlichem Abstand von der Mittelachse des Zentralbohrloches angelegt. Diese wurden mit N_2 gespült und durch Packer gasdicht verschlossen, durch die mittels dreier Teflonleitungen, die durch Ventile abgesperrt wurden, Gasproben aus unterschiedlichen Tiefen des Bohrloches entnommen werden konnten. Zusätzlich konnte der Ringraum um das Zentralbohrloch beprobt werden.

In Bild 2 sind die CO_2 - und CH_4 -Konzentrationen im Ringraum des elektrisch beheizten Bohrlochs B1 dargestellt. Ca. 200 Tage nach Beginn der Aufheizung am 08.11.1988 (Versuchstag 1329) schwächt sich die Freisetzung ab und die Gaskonzentrationen streben einem Plateauwert zu. Diese Art von Gleichgewichtseinstellung wurde praktisch in allen Bohrlochern beobachtet, ob beheizt oder unbeheizt. Die Gleichgewichtskonzentrationen hängen dabei von der Temperatur des umgebenden Salzgesteins ab (Bild 3). Neben CO_2 und CH_4 wurde in einigen Bohrlochern auch die Bildung von H_2 beobachtet. H_2S sowie andere organische Gaskomponenten traten in diesem Versuchsfeld nicht bzw. in Konzentrationen ≤ 5 vpm auf.

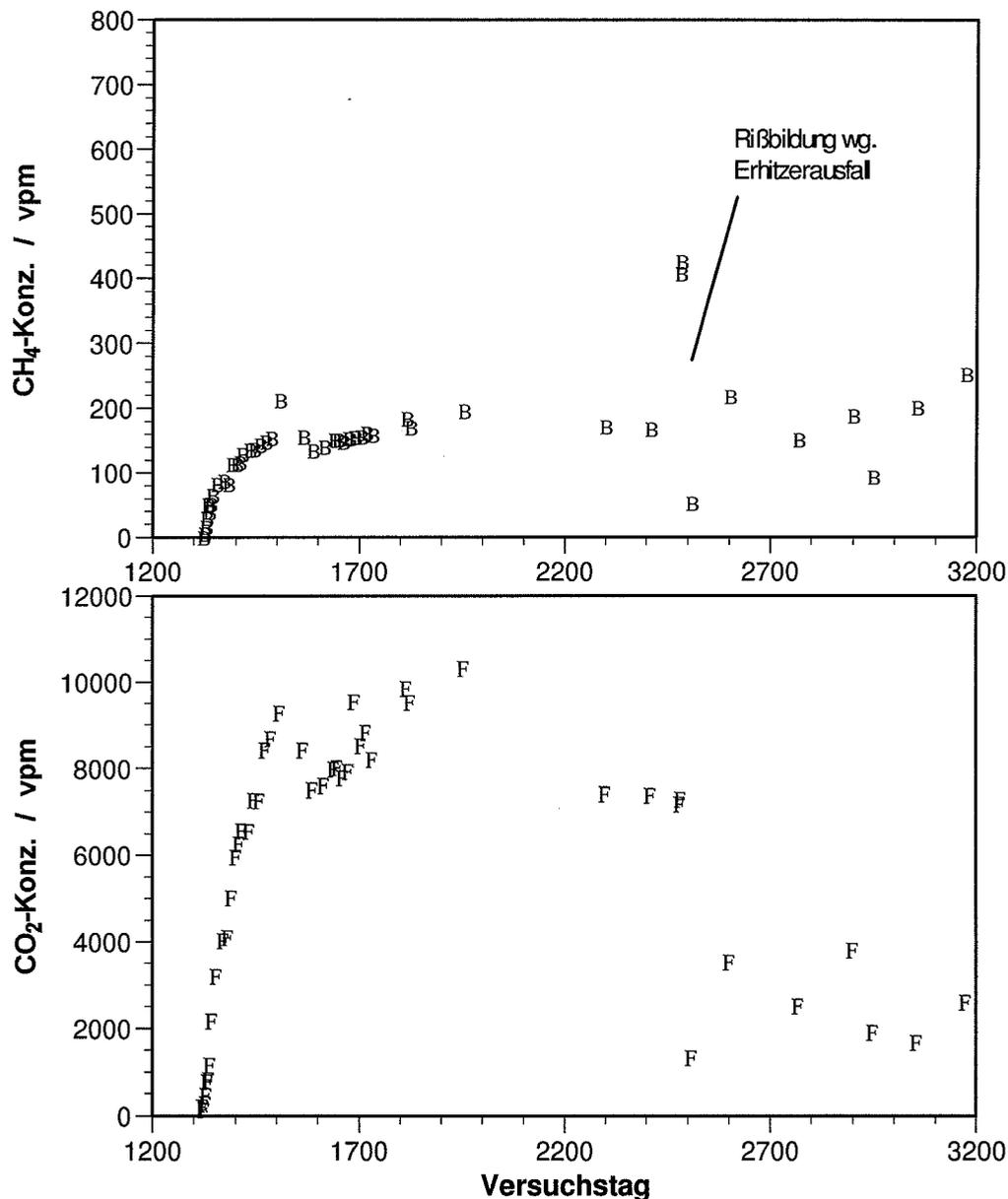


Bild 2 Gaskonzentrationen im Ringraum des elektrisch beheizten Bohrlochs B1

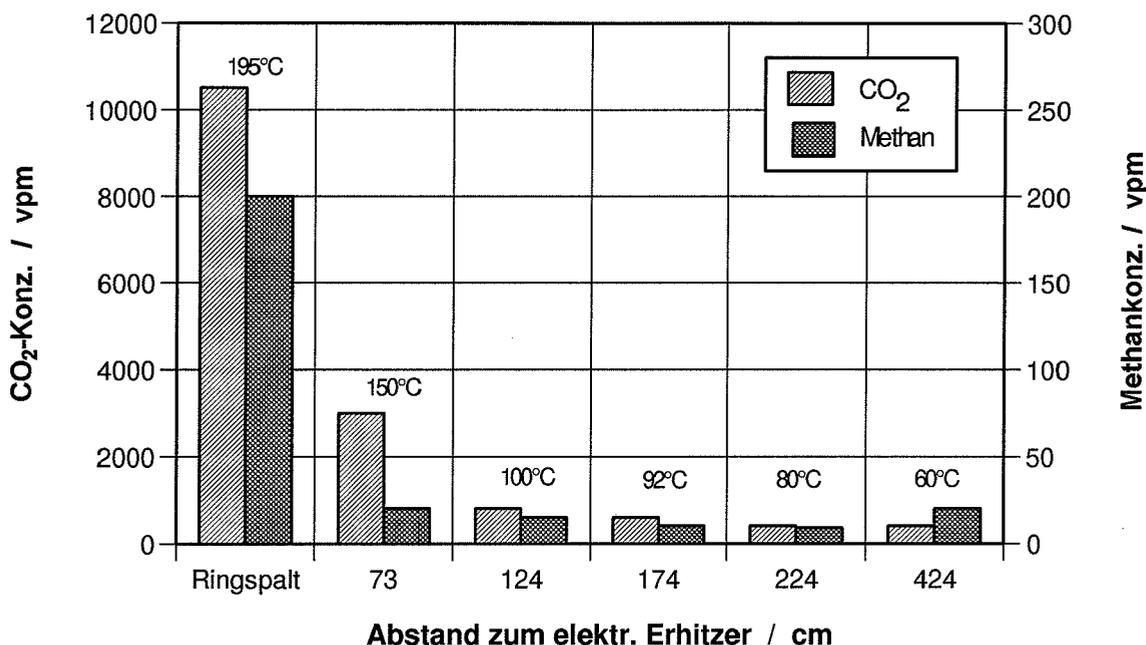


Bild 3 Abhängigkeit der Gleichgewichtsgaskonzentration von der Temperatur

Die plötzlichen Veränderungen der Gaskonzentrationen beim Versuchstag 2500 sind auf die Bildung von Rissen im Salz zurückzuführen, durch die die Bohrlochatmosfera mit einem Porenraumbereich in Verbindung trat, in dem andere Gleichgewichtskonzentrationen herrschten. Die Größe dieses Porenraums und die Länge der Risse kann aber nicht abgeschätzt werden. Die Rißbildung wurde durch einen mehrtägigen Erhitzerausfall und die daraus folgende, schnell abfallende Salztemperatur verursacht.

Bei den in-situ-Messungen im HAW-Projekt wurde auch der Selbstverschluß eines Bohrloches in der Nähe des elektrisch erhitzten Bohrloches B1 festgestellt. Nach ca. 3000 Versuchstagen unterschieden sich die Konzentrationen in den Gasproben aus dem oberen bzw. unteren Bohrlochbereich erheblich (Bild 4). Dies deutet auf großräumiges Fließen des umgebenden Salzgesteins hin, das zu einem Selbstverschluß in der Mitte des Bohrloches führte und damit zur Bildung zweier getrennter Bohrlochbereiche. Die Teflonkapillarleitung zur Gasprobenahme aus dem unteren Bereich wurde dabei dicht eingeschlossen und offenbar nicht beschädigt.

Nennenswerte Druckerhöhungen in den Bohrlöchern wurden nicht beobachtet. Die Gesamtkonzentrationen aller Gase, die jeweils zwischen 98 - 100 % lag, belegt, daß sämtliche Komponenten meßtechnisch erfaßt wurden. Aus diesen Ergebnissen läßt sich das Fazit ziehen, daß die Gasfreisetzung aus dem Salzgebirge im Normalfall kein Sicherheitsproblem darstellt. Messungen im Versuchsbergwerk Asse haben aber auch gezeigt, daß Gase im Salz sehr heterogen verteilt sind und scheinbar keine Korrelation

mit der Stratigraphie existiert. Beim Abteufen der Bohrlöcher in einem Endlager ist deshalb sicherzustellen, daß kein stark gasführender Bereich durchörtert wird.

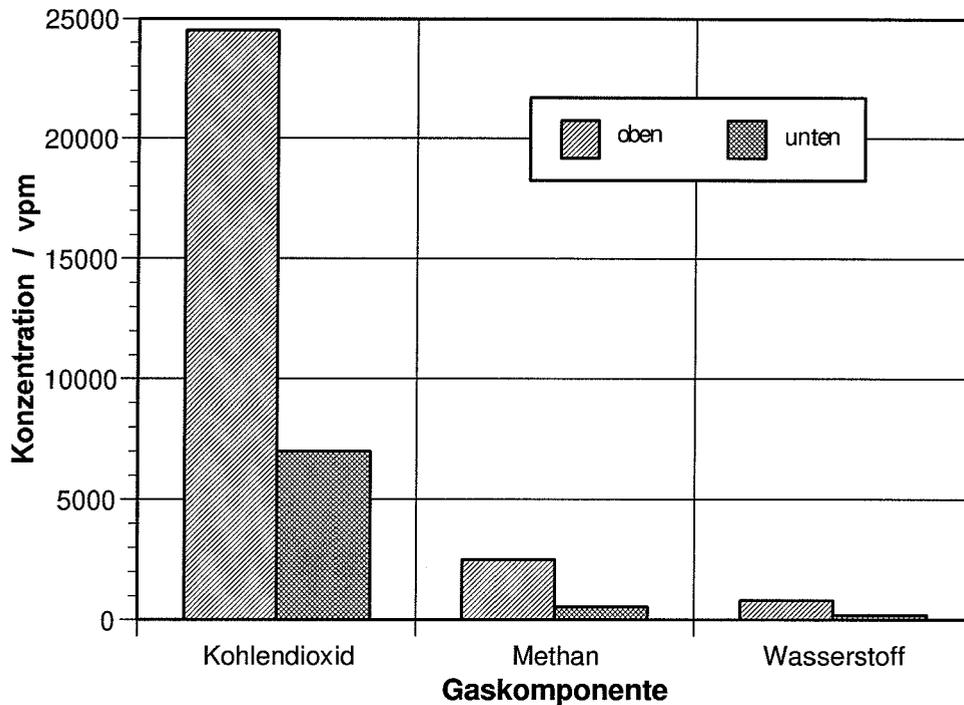


Bild 4 Gaskonzentrationen im oberen und unteren Bereich eines Bohrloches

2.2 Radiolytische Gaserzeugung

Bei der γ -Bestrahlung von Steinsalz werden ebenfalls Gase gebildet bzw. freigesetzt. Speziell im Rahmen des HAW-Projektes wurden in den letzten Jahren umfangreiche Bestrahlungsversuche zur γ -radiolytischen Gasbildung aus Steinsalz durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurden die wichtigsten Parameter Dosis, Dosisleistung, Bestrahlungstemperatur, Korngröße, Gasatmosphäre und Salzzusammensetzung systematisch variiert und deren Einfluß auf die Gasbildung untersucht.

Die verwendeten Bestrahlungsbedingungen wichen aufgrund experimenteller Randbedingungen zum Teil von den bei der Endlagerung herrschenden Bedingungen ab (siehe Bild 5). Während der endlager-relevante Bereich bei der Dosis und Temperatur gut abgedeckt wurde, lagen die verwendeten Dosisleistungen um eine Größenordnung höher.

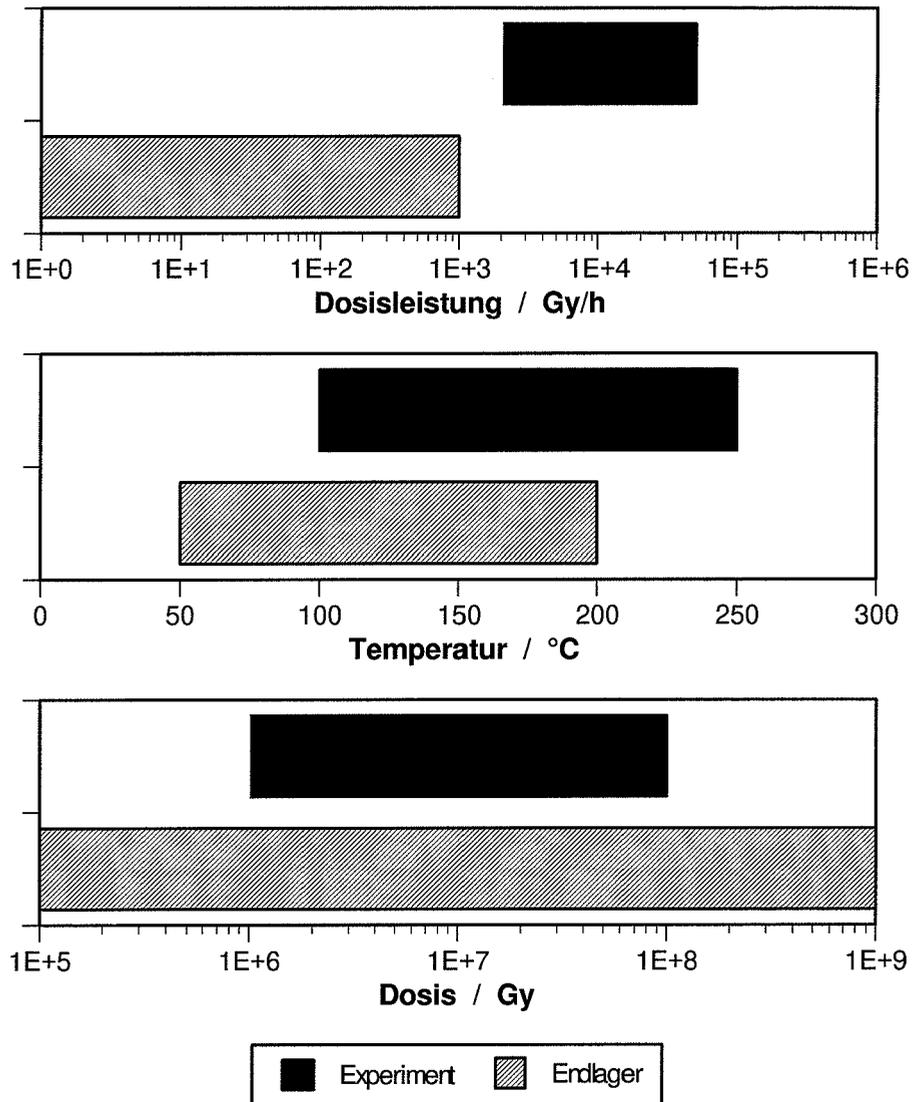


Bild 5 Vergleich der experimentellen Strahlungsbedingungen mit den endlager-relevanten Bedingungen

Durch die γ -radiolytische Zersetzung des NaCl wird das Kristallgitter über einen heutzutage gut verstandenen, komplexen Mechanismus geschädigt. Dabei entsteht neben kolloidalem, metallischem Natrium in äquimolaren Mengen molekulares Chlorgas, Cl_2 , im Kristallgitter /GIE 93/. Durch die damit einhergehende Schädigung des Kristallgitters wird auch die Freisetzung von Gaseinschlüssen bzw. adsorbierten Gasmolekülen erleichtert. Außerdem können durch γ -Radiolyse von eingeschlossenen organischen Bestandteilen kohlenstoffhaltige Gase, z.B. CH_4 , CO_2 usw., gebildet werden. Im Fall der Endlagerung ist darüber hinaus zu berücksichtigen, daß im Bohrloch anfangs eine Gasphase im Restporenraum vorhanden ist, die ebenfalls dem Strahlungsfeld ausgesetzt ist.

Die γ -radiolytische Strahlenschädigung und damit die Bildung von Cl_2 hängt von der Dosis und der Temperatur ab (Bild 6). Die Chlorgasbestimmung erfolgte über iodometrische Titration des Hypochlorid, OCl^- , das durch Auflösen der Salz- bzw. Gasprobe in Wasser aus Cl_2 gebildet wird. Die maximale Strahlenschädigung des Steinsalzes tritt im Temperaturbereich zwischen 100 und 150 °C auf. Bei höheren Temperaturen nimmt die Geschwindigkeit der auf Diffusionsvorgängen basierenden Rekombination der Defekte, die zu einer Ausheilung führen, schnell zu, so daß eine geringere Strahlenschädigung und damit eine kleinere Ausbeute an molekularem Chlor beobachtet wird. In Bild 6 sind jeweils die Gesamtausbeuten an Cl_2 -Gas aufgetragen. Erfasst wurden die Gasmengen, die im Kristall gebunden waren, sowie die Mengen, die bei der Bestrahlung in den Gasraum über dem Salz gelangt sind.

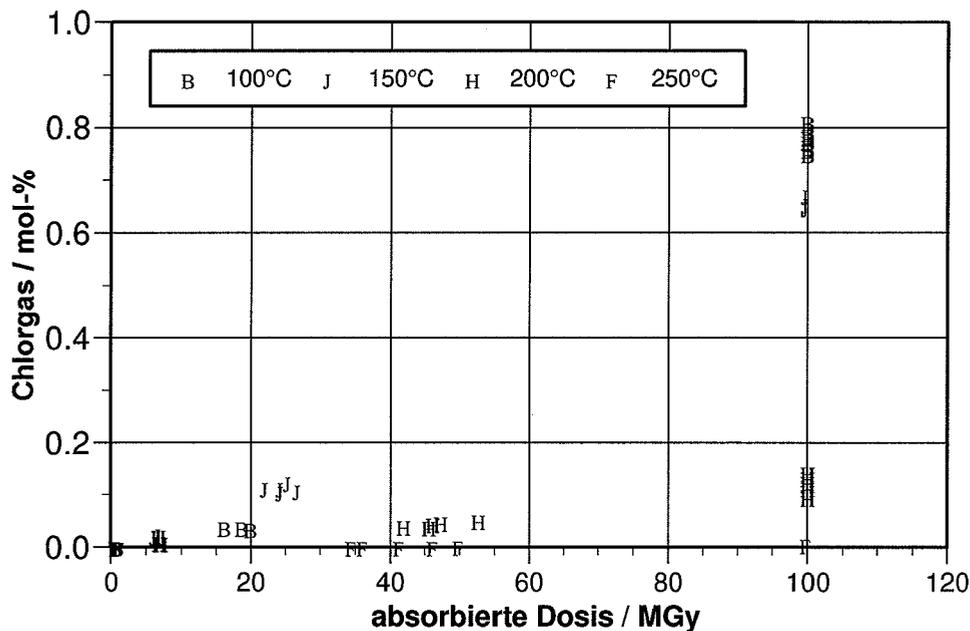


Bild 6 Abhängigkeit der Chlorgasgesamtmenge von der γ -Dosis bei verschiedenen Temperaturen

Das gebildete Chlorgas bleibt zum größten Teil im Kristallverband gebunden. Allerdings steigt der relative Anteil, der in die Gasphase freigesetzt wird, mit zunehmender Temperatur an (siehe Bild 7). Die Zahlenwerte gelten für die Bestrahlungsversuche mit der höchsten γ -Dosis (Dauer 80 Tage). Da das Cl_2 durch den Kristallverband zur Oberfläche diffundieren muß und da Diffusion ein temperaturaktivierter Vorgang ist, kann angenommen werden, daß sich der Cl_2 -Anteil, der in die Gasphase freigesetzt wird, mit der Zeit langsam erhöht. Allerdings ist eine merkliche Freisetzung erst bei Temperaturen über 150 °C zu beobachten. Diese Temperatur herrscht aber nur in einem engen Bereich (ca. 30 cm) um ein Einlagerungsbohrloch /GIE 93/.

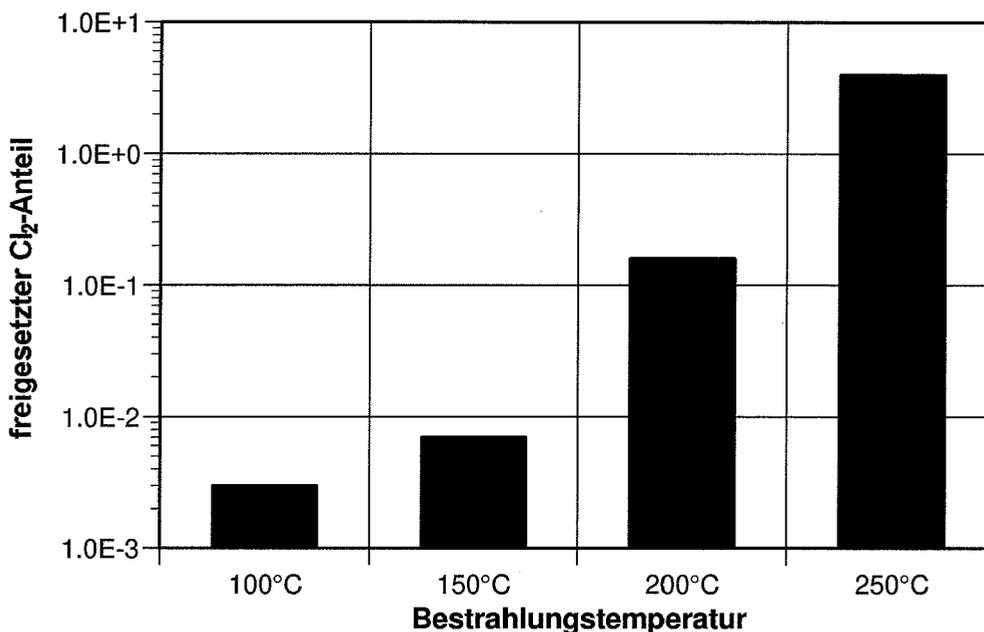


Bild 7 Anteil des in die Gasphase freigesetzten Chlorgases

Nach den theoretischen Vorstellungen entstehen bei der durch γ -Radiolyse hervorgerufenen Strahlenschädenbildung in Steinsalz neben Chlorgas äquimolare Mengen an metallischem, kolloidalem Natrium. Bei Auftragung der Cl₂-Ausbeuten (in mol-% Chlor) gegenüber der Ausbeute an kolloidalem Natrium (in mol-% Na) sollte sich daher eine Gerade mit der Steigung eins ergeben. Dieser Zusammenhang wurde bei unseren Versuchen für alle Temperaturen beobachtet (Bild 8).

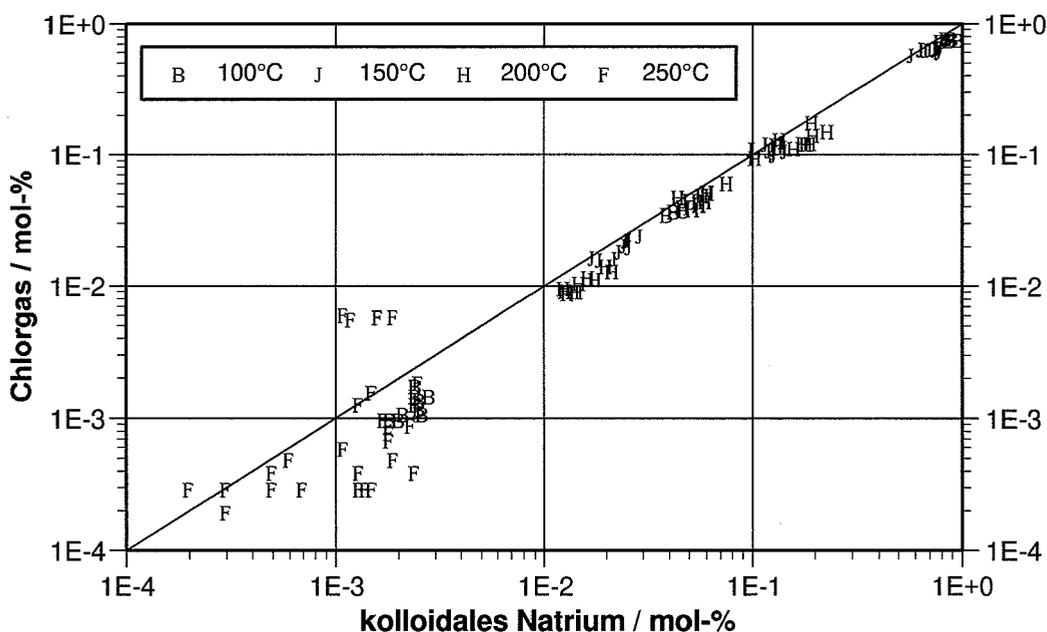


Bild 8 Zusammenhang zwischen Bildung von kolloidalem Natrium und Chlorgas

Dieses Ergebnis belegt, daß tatsächlich die Gesamtmengen an Chlorgas erfaßt worden sind. In den meisten Fällen wurden etwas kleinere Chlorgas- als Kolloidausbeuten festgestellt, wobei die Abweichungen bei sehr geringer Strahlenschädigung etwas größer sind. Sie werden darauf zurückgeführt, daß ein geringer Teil des Chlorgases trotz großer Anstrengungen aufgrund der hohen chemischen Reaktivität des Cl_2 bereits während der Analyseprozedur abreagiert hat und somit nicht erfaßt wurde.

Auch die γ -radiolytische Bildung und Freisetzung der übrigen Gaskomponenten wurde detailliert untersucht /GAR 96/, /ROT 95/. Die wichtigsten prinzipiellen Befunde dieser Untersuchungen sind nachfolgend zusammengefaßt:

- Die bei einer oxidierenden bzw. inerten Gasatmosphäre auftretenden Haupt- und Nebenprodukte sind in Tabelle 2 aufgelistet.
- Die Gasbildung hängt von der Dosis und der Bestrahlungstemperatur ab, aber nicht von der Dosisleistung. Die Extrapolation der Daten auf endlager-relevante Randbedingungen ist somit möglich.
- Mengenmäßig ist die radiolytische Gasbildung bei trockenem Steinsalz unbedeutend. Die H_2 -Bildung bei der γ -Bestrahlung von Steinsalz ist im wesentlichen auf die radiolytische Zersetzung von adsorbierten Feuchtigkeitsresten zurückzuführen. Sie ist zu vernachlässigen, solange nicht große Mengen Lauge im Kristall vorliegen.
- In Gegenwart von Sauerstoff werden Kohlenwasserstoffe thermisch und radiolytisch zu CO bzw. CO_2 oxidiert.
- In Gegenwart von O_2 und N_2 werden durch Radiolyse der Gasphase verschiedene Stickstoffoxide (N_2O , NO_x) gebildet.

Tabelle 2 Gebildete bzw. freigesetzte Gase bei der γ -Bestrahlung von Steinsalz

Gasatmosphäre	Hauptgaskomponenten	zusätzlich auftretende Gase
oxidierend	CO_2 , N_2O	CO , H_2 , CH_4 , andere KW, Cl_2 , SO_2 , NO_x
inert	H_2 , CH_4	andere KW, Cl_2 , CO_2

Aus den Daten der Bestrahlungsversuche kann die Gasmenge abgeschätzt werden, die bei der Einlagerung von HAW-Glaskokillen in Bohrlöchern im Salz durch die Bestrahlung des trockenen Salzes entsteht (Tabelle 3). Diese Abschätzung basiert auf der Annahme eines Bohrlochdurchmessers von 0,60 m, einer durch die Strahlung beeinflussten Salzzone von 0,25 m um das Bohrloch herum und einer Dosis von 10^8 Gy. Da diese Dosis erheblich höher als die mittlere Dosis in diesem Bereich ist, sind die Zahlenwerte in Tabelle 3 sicherlich als konservativ anzusehen.

Bei dieser Abschätzung sind die Gasmengen nicht berücksichtigt, die durch Sekundärreaktionen von radiolytisch erzeugten Strahlenschäden mit migrierenden Feuchtigkeitsmengen bzw. Laugeneinschlüssen entstehen können. Solche Untersuchungen werden aber in dem Beitrag von Kelm behandelt.

Tabelle 3 Abschätzung der radiolytischen Gasbildung in einem HAW-Bohrloch

Bohrlochatmosferaere	Gaskomponenten	Gasbildung [l/m Bohrloch]
O ₂ -frei	H ₂	60,0
	CH ₄	0,7
in Luft	CO ₂	30,0

Der Beitrag zum Gasquellterm bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle im Steinsalz durch die γ -radiolytische Gasbildung ist nach allen vorliegenden Untersuchungsergebnissen gering und stellt kein Sicherheitsproblem dar. Eine Druckerhöhung durch diese Gasmengen ist nicht zu erwarten.

3 Schlußfolgerungen

Die Gasbildung bzw. Gasfreisetzung durch die Einwirkung von erhöhten Temperaturen und von Strahlung auf Steinsalz war Gegenstand vieler Untersuchungen und ist heute im wesentlichen verstanden, sowohl qualitativ als auch quantitativ.

Die Gasfreisetzung aus dem Salzgebirge durch Wärmeeinwirkung stellt im Normalfall kein Sicherheitsproblem dar, solange beim Abteufen der Bohrlöcher in einem Endlager sichergestellt wird, daß kein stark gasführender Bereich durchörtert wird.

Der Beitrag durch die γ -radiolytische Gaserzeugung zum Gasquellterm im Salz ist gering und stellt kein Sicherheitsproblem dar. Das durch die Salzradiolyse gebildete

Chlorgas bleibt im wesentlichen im Kristallgitter und wird nicht freigesetzt. Eine Druckerhöhung im Einlagerungsbereich durch thermisch-induzierte bzw. γ -radiolytische Gasfreisetzung und Gasbildung ist nicht zu erwarten. Weitere Forschungsarbeiten zur γ -radiolytischen oder thermischen Gaserzeugung aus Steinsalz scheinen vor diesem Hintergrund zur Zeit nicht notwendig zu sein.

Andere Gasbildungsprozesse wie die Korrosion von im Endlagerbereich eingebrachten metallischen Werkstoffen, die zur Bildung von H_2 führt, sind von wesentlich größerer Bedeutung für den Gesamtquellterm der Gase bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle.

4 Literatur

- /GAR 96/ Garcia Celma, A. und Donker, H.
The Effects of Gamma Radiation in Salt
EUR-Report 16743 EN, 1996
- /GIE 93/ Gies, H., Kühle, Th., Hild, W. und Mönig, J.
Strahleneffekte im Steinsalz: Statusreport
GSF-Bericht 9/93, Neuherberg, 1993
- /GIE 94/ Gies, H., Gresner, H., Herbert, H.-J., Jockwer, N., Mittelstädt, R., Mönig, J. und Nadler, F.
Das HAW-Projekt: Versuchseinlagerung hochradioaktiver Strahlenquellen im Salzbergwerk Asse. Stoffbestand und Petrophysik des Steinsalzes im HAW-Feld (Asse, 800-m-Sohle)
GSF-Bericht 16/94, Neuherberg, 1994
- /ROT 95/ Rothfuchs, T. et al.
The HAW-Project: Test Disposal of Highly Radioactive Radiation Sources in the Asse Salt Mine. Final Report
GSF-Bericht 6/95, Neuherberg, 1995

Radiolysegasbildung durch γ -Strahlung in einem Endlager für hochradioaktive Abfälle

M. Kelm, E. Bohnert, Forschungszentrum Karlsruhe, INE, Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Zusammenfassung

Hochradioaktive Abfälle mit verglastem HAWC vom Typ Cogema bestrahlen in einem Endlager im Salz ihre Umgebung mit γ -Strahlen. Die gesamte im Salz absorbierte Strahlenenergie beträgt bis zum Zerfall aller γ -Emitter 60 GJ / m Kokillennlänge. Wird das bestrahlte Salz bei einem Wasserzutritt zum Endlager auf- oder umgelöst, so werden (neben Hypochlorit und Chlorit) pro m Kokille 650 l H_2 und 300 l O_2 als Hauptradiolyseprodukte gebildet, wenn mit einem mittleren $G(-H_2O)$ -Wert von 0,005, wie er für eine Dosis von 1 MGy ermittelt wurde, gerechnet wird. Enthält das die Kokille umgebende Salz Salzhydrate, wie das hier untersuchte $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, werden daraus mit einem ca. 20-fach höheren G -Wert Radiolysegase erzeugt. Der Wasserstoff wird aus den Salzhydraten während der Bestrahlung entwickelt; der Sauerstoff wird erst durch die Löseprozesse freigesetzt.

Erfolgt der Wasserzutritt bevor praktisch alle γ -Strahler zerfallen sind, wird gesättigte Lauge bestrahlt. Der $G(-H_2O)$ -Wert für die Radiolysegasbildung beträgt dann nach unserer Abschätzung 1,55, sofern die Gase entweichen können. Werden sie dagegen durch Druckaufbau in Lösung gehalten, kommt es durch Reaktion von $OH\bullet$ und e_{aq}^- mit H_2 und O_2 zur Rückbildung von Wasser. Der Nettoumsatz kommt bei 35 °C bei einem Gasdruck von 33,6 bar zum Stillstand. Dies entspricht einer Wasserstoffkonzentration von 6,3 mMol/kg und einer Sauerstoffkonzentration von 3,1 mMol/kg. Insgesamt werden nur 11g Wasser pro 100 kg Wasser in der anstehenden Lauge radiolytisch zerlegt.

Einführung

Kokillen mit verglastem HAWC, wie sie entsprechend dem heutigen Konzept z.B. von Cogema [1] produziert werden, bestrahlen bei der Bohrlochlagerung in einem Endlager im Salz ihre Umgebung mit Gammastrahlen. Dabei werden bis zum Zerfall aller γ -Strahler etwa 60 GJ Strahlenenergie pro Meter Kanisterlänge emittiert. Mehr als 90 % dieser Energie werden innerhalb der ersten 100 Jahre Lagerzeit frei und in einer Schicht von ca. 20 cm um die Behälter herum absorbiert. Bei Wasserzutritt bilden sich gesättigte Laugen. Die sich bei der Auflösung von bestrahltem Salz bzw. bei der Bestrahlung der Lösungen bildenden Radiolysepezies reagieren mit Lösungsbestandteilen ab und verändern pH und Eh. Durch Komplexbildung, Redoxreaktionen u.ä. kann die Speziation und damit die Mobilisierbarkeit von Radionukliden verändert werden [2]. Ungelöste gasförmige Radiolyseprodukte können darüber hinaus z.B. die Wegsamkeiten für die Laugenmigration verändern [3] und die Wanderungsrichtung von Laugeneinschlüssen umkehren [4].

Zu einer Datenbasis für die Beschreibung der physikalisch-chemischen Vorgänge in einem Endlager gehören daher alle strahlenchemischen Effekte, die zu einer Mobilisierung von Radionukliden beitragen können. Im folgenden Beitrag soll die Bildung von Radiolysegasen im Vordergrund stehen.

Experimente

Auflösung von bestrahltem Salz

Proben von festem NaCl p.a. mit einer Feuchte von 0,015 Gew.% und von festem $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a. wurden ohne weitere Vorbehandlung unter Vakuum in Glasampullen eingeschmolzen und mit einer ^{60}Co - Quelle bei ca. 30 °C bestrahlt. Die Dosis lag zwischen 0,1 bis 50 MGy bei einer Dosisleistung zwischen 0,1 und 7 kGy/h. Im Vergleich dazu wird bei HAWC Kokillen mit einer maximalen Oberflächentemperatur von 200 °C, einer maximalen Dosisleistung von 2 kGy/h und einer Maximaldosis von 350 MGy gerechnet. Die während der Bestrahlung bzw. bei der Auflösung der bestrahlten Salze zu einer 6 molalen Lösung gebildeten Radiolysegase wurden massenspektrometrisch gemessen. Die gleichzeitig gebildeten wasserlöslichen Chlorspezies ClO^- , ClO_2^- und ClO_3^- wurden spektralphotometrisch bestimmt.

Radiolyse von gesättigter NaCl - Lösung

Zur Herstellung der bei ca. 20 °C gesättigten Lösung (6,04 Mol/kg) wurde das verwendete NaCl p.a. zunächst bei ca. 500 °C geglüht, um mögliche organische Verunreinigungen zu entfernen. Da aus pH Messungen bekannt war, daß das NaCl geringe Mengen Alkali enthielt, wurde es einmal umkristallisiert.

Für Versuche unter Normaldruck (offenes System) wurde die Lösung in einem Glasgefäß mit aufgesetztem Gärröhrchen (zum Ausschluß von Luft) mit ca. 1 kGy/h γ -bestrahlt. Von Zeit zu Zeit wurden Teilmengen der Lösung entnommen und analysiert. Bisher liegen Daten für die wasserlöslichen Radiolyseprodukte bei einer Bestrahlungstemperatur von 35 °C vor. Die Radiolysegase konnten nicht bestimmt werden.

Parallel dazu wurden Bestrahlungsversuche in 2 beheizten 300 ml - Autoklaven aus Hastelloy C-22 bzw. C-276 ebenfalls bei einer Dosisleistung von etwa 1 kGy/h durchgeführt. Durch Druck auf die im Autoklav befindliche Salzlösung konnte die Bildung einer Gasphase verhindert werden (geschlossenes System). Dazu war der Autoklavendeckel mit einem Faltenbalg verschweißt, der etwa die Hälfte des Autoklavenvolumens einnahm (Abb.1). Das freie Autoklavenvolumen wurde vollständig mit der durch Begasen mit He luftfrei gemachten NaCl - Lösung gefüllt. Durch eine Deckelbohrung konnte der Faltenbalg und damit auch die Lösung unter einen Druck von maximal 300 bar gesetzt werden. Ein Wegaufnehmer zeigte die Stellung des Faltenbalgbodens an. Alle Radiolysegase blieben während der Bestrahlung in der Salzlösung gelöst und konnten strahlenchemisch weiterreagieren. Etwa jeden Monat wurde die Bestrahlung unterbrochen und die Temperatur auf 35 °C gesenkt. Der Druck wurde stufenweise bis in die Nähe des Normaldrucks erniedrigt. Die Position des Faltenbalgbodens änderte sich bei hohen Drucken nur gering, da die Lösung nicht kompressibel ist. Unterhalb des Partialdrucks der gebildeten Radiolysegase, war die Änderung der Position des Faltenbalgbodens viel größer, da sie in diesem Druckbereich durch die Menge der desorbierten Radiolysegase bestimmt wird. Aus den Kurven Druck/Faltenbalgweg im unteren Druckbereich wurde die Gesamtmenge und der Partialdruck der Radiolysegase sowie die Gaslöslichkeit und die Gaskonzentration in der Lösung berechnet. Allerdings benötigt das System zur Einstellung des Gasverteilungsgleichgewichts deutlich mehr als 10 h. Die anfangs in kürzerer Zeit aufgenommenen Druck/Weg - Kurven waren daher nicht auswertbar. Nach Beendigung der Entspannung wurde wieder Druck aufgegeben, die Gase lösten sich und die Bestrahlung wurde fortgesetzt. Zur Beendigung des Versuchs wurden die Autoklaven völlig

entspannt. Die Radiolysegase wurden in Gasmäuse abgefüllt und ihre Zusammensetzung massenspektrometrisch gemessen. Die Salzlösung wurde auf die löslichen Radiolyseprodukte ClO^- , ClO_2^- und ClO_3^- , sowie auf Fe, Ni, Cr und Mo (als Korrosionsprodukte des Autoklavenmaterials) untersucht. Die Bestrahlungstemperaturen betragen bisher 35 °C und 90 °C.

Ergebnisse

Bei der Auflösung von bestrahltem NaCl bzw. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und bei der Bestrahlung von konzentrierten NaCl - Lösungen ist H_2 das einzige reduzierende stabile Radiolyseendprodukt und damit ein Maß für den Nettostrahleneffekt. Die gleichzeitig in äquivalenter Menge gebildeten stabilen oxidierenden Spezies sind O_2 , ClO^- , ClO_2^- und ClO_3^- . In den hoch chloridhaltigen Lösungen wurde kein H_2O_2 gefunden [5]; auf andere mögliche Chlorspezies wurde nicht untersucht.

Auflösung von bestrahlten Salzen

Bei der Bestrahlung von festem NaCl wurde entsprechend dem geringen Feuchtigkeitsgehalt nur eine sehr geringe Menge Radiolysegas erzeugt. Bei der Auflösung des mit 1 MGy bestrahlten Salzes wurden etwa 500 μMol H_2 pro kg Salz gebildet. Dies entspricht einem G-Wert von nur 0,005. Der G-Wert sank mit steigender Dosis (Abb.2). Eine Dosisleistungsabhängigkeit war nicht festzustellen. Wegen einer geringen, aber unvermeidlichen Kontamination der Gasproben durch Luft war die direkte Bestimmung kleiner Mengen Sauerstoffs mit einem großen Fehler behaftet. Aus der Summe der übrigen oxidierenden Radiolyseprodukte konnte aber abgeschätzt werden, daß die Sauerstoffmenge 80 - 90 % der oxidierenden Produkte ausmacht (200 - 225 $\mu\text{Mol}/\text{MJ}$). Die gefundene Menge Wasserstoff stimmt gut mit Arbeiten von Jenks et al. [6] überein, der allerdings bei 95 °C Bestrahlungstemperatur gearbeitet hat..

Bei der Bestrahlung von festem $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als Vertreter von kristallwasserhaltigen Mineralen war der Radiolyseeffekt erheblich größer. Schon während der Bestrahlung wurden ca. 90 % des gesamten H_2 freigesetzt, der Rest bei der Auflösung in Wasser. Bei einer Dosis von 1 MGy betrug die strahlenchemische Ausbeute 10 mMol H_2/kg Salz, entsprechend einem G-Wert von 0,1. Dies steht in Gegensatz zu älteren Arbeiten über Salzhydrate [7], bei denen eine merkliche Gasentwicklung erst bei der thermischen Verflüssigung der bestrahlten Hydrate beobachtet wurde. Bei unseren Arbeiten wurde praktisch kein O_2 während der Bestrahlung freigesetzt. Bei der Auflösung der bestrahlten Salzhydrate wurde dann unter den o.g. Bedingungen O_2 mit einem G-Wert von 0,02 gebildet (Abb.3). Ähnlich wie beim NaCl sank auch hier der G-Wert mit steigender Dosis und war praktisch unabhängig von der Dosisleistung.

Radiolyse von gesättigter NaCl - Lösung

Die Ausbeute (G-Wert) an radiolytisch gebildeten Chlorspezies war bei der Gammabestrahlung von gesättigter NaCl - Lösung erheblich höher als bei der Auflösung von bestrahltem Salz. Dies galt für den Fall, daß die Radiolyseprodukte H_2 und O_2 entweichen können (offenes System). In geschlossenen Systemen, in denen die Radiolysegase in der Lauge gelöst bleiben, wird durch die Rückreaktion von strahlenchemisch gebildeten Primärprodukten wie $\text{OH}\cdot$ und e_{aq}^- mit H_2 und O_2 zu Wasser ein Radiolysegleichgewicht erreicht. Im offenen System wurde mit steigender Dosis eine steigende Konzentration Chlorat [7](neben Spuren Chlorit) in der Lösung gefunden. Die G(-H₂O) - Werte lagen bis zu einer Dosis von 2 MGy für die Summe Chlorat + Chlorit zwischen 0,13 und 0,18. Die gasförmigen

Radiolyseprodukte wurden nicht bestimmt. In der Literatur wird für die Bildung von H_2 und O_2 ein um eine Größenordnung höherer Wert angegeben [4].

Bei einer Bestrahlungstemperatur von 35 °C baute sich demgegenüber im geschlossenen System, bei dem die Radiolysegase durch Druck in Lösung gehalten wurden, nur eine Chloratkonzentration von ca. $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/kg auf. Der Anteil der Chlorspezies an der Summe der oxidierenden Produkte unter Einschluß der Hauptkomponente O_2 betrug 7 %. Die Bilanz zwischen oxidierenden und reduzierenden Radiolyseprodukten war ausgeglichen, so daß die Zusammensetzung der Radiolysegase einem $H_2:O_2$ - Verhältnis von etwa 2:1 entsprach. Der Partialdruck der Radiolysegase am Ende des Versuchs betrug 33,6 bar. Durch weitere Bestrahlung wurde keine Zunahme des Radiolysegaspartialdrucks festgestellt. Der gemessene Druck entspricht Konzentrationen in der Lösung von 0,006 Mol H_2 / kg und 0,003 Mol O_2 / kg (Tab.1, Autoklav2; 35 °C). Die dem entsprechenden Löslichkeitsdaten für die Gase stimmen gut mit Literaturwerten überein [8]. Allerdings werden an anderer Stelle [9] auf Grund von kinetischen Rechnungen viel höhere Gasdrücke für das Gleichgewicht angegeben. Unter gleichen äußeren Bedingungen zeigte Autoklav1 (siehe Tab.1) ein anderes Verhalten: Es wurden nur unbedeutende Mengen H_2 und weniger oxidierende Chlorspezies gebildet. Der pH der Lösung sank. Die Gründe hierfür sind noch unklar. Es ist jedoch bekannt, daß relativ kleine Konzentrationen von Fremdionen (wie z. B. Bromid- oder Fe - Ionen) zu anderen Gleichgewichtsdrücken führen. In einem zweiten Versuch bei 90 °C Bestrahlungstemperatur verhielten sich beide Autoklaven bisher praktisch identisch. Der Versuch ist noch nicht abgeschlossen, da der Gasdruck noch nicht den Gleichgewichtswert erreicht hat. Wie sich jetzt schon absehen läßt und wie auch in der Literatur beschrieben [10] wird er deutlich niedriger liegen als bei 35 °C Bestrahlungstemperatur. Dafür gibt es zwei Gründe: Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen H_2 und $OH\bullet$ mit der Temperatur und die mit der Temperatur sinkende Stabilität des aus $OH\bullet$ und Cl^- intermediär gebildeten $ClOH$ [9].

Diskussion der Ergebnisse

In einem Endlager in reinem NaCl sind nach mehr als 100 Jahren Lagerzeit in einem Volumen von ca. 400 l Salz angrenzend an die HAWC Kokillen mehr als 90 % der gesamten γ -Energie, d.h. mehr als 54 GJ pro m Kanisterlänge absorbiert worden. Bei einem Wassereintritt wird das bestrahlte Salz gelöst. Geht man von einem konstanten G-Wert von 0,005 für die Wasserstoffentwicklung aus (tatsächlich sinkt der G - Wert mit steigender Dosis, der Strahleneffekt im festen Salz hat aber erst bei etwa 100 °C sein Maximum [11]), so werden in diesem Volumen bei Auf- und Umlöseprozessen ca. 650 l H_2 und knapp 300 l O_2 (20 °C , 1 bar) pro m Kanisterlänge freigesetzt.

Wenn das Steinsalz im betrachteten Volumen rund um die Kokillen Salzhydrate wie z.B. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ enthält, so werden je 5 % Anteil Salzhydrat zusätzlich 650 l H_2 und 130 l O_2 gebildet. Allerdings wird der zusätzliche Wasserstoff schon während der ersten 100 Jahre Lagerzeit freigesetzt, während der Sauerstoff erst durch die Löseprozesse entsteht.

Erfolgt der Wasserzutritt zum Endlager deutlich früher als nach 100 Jahren Lagerzeit, so wird eine gesättigte Salzlösung bestrahlt, wobei die Menge der gebildeten Radiolysegase Wasserstoff und Sauerstoff von der Gasdichte des Endlagers abhängt.

Erfolgt kein Druckaufbau durch die Gase und geht man von einem konstanten G - Wert für die Wasserzersetzung von 1,55 aus [12], so werden pro m Kanisterlänge maximal (d.h. durch 54 GJ γ -Energie) 150 kg Wasser radiolytisch zersetzt, wobei 200 m³ H₂ und 100 m³ O₂ anfallen.

Geht man dagegen vom hypothetischen Fall eines Wasserzutritts zu einem zu 100 % verfüllten und gasdichten Endlager aus, so wird sich bei einer Temperatur von 35°C ein Radiolysegaspartialdrucks von 33,6 bar einstellen, wofür nur ca. 11 g pro 100 kg Wasser radiolytisch zersetzt werden müssen. Der Nettoumsatz kommt dann durch die gelösten Radiolyseprodukte H₂ und O₂ zum Stillstand. Rechnet man mit Bedingungen, wie z.B. mit einem geringen Br⁻ - Gehalt der Lauge, die zu einem höheren Gleichgewichtsdruck führen, [9, 10], so bleibt der gravierende Unterschied im Verhalten eines offenen Systems im Vergleich zum geschlossenen System erhalten, solange dessen Gasdichtheit gewahrt ist.

Unter allen hier behandelten Bedingungen sind H₂ und O₂ die Hauptradiolyseprodukte. Sie treten deshalb immer im Verhältnis von ca. 2:1 auf; sie sind aber nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Das in der Lösung meßbare Redoxpotential steht deshalb nicht direkt mit den Konzentrationen von H₂ und O₂ in der Lösung in Verbindung, zumal die oxidierenden Chlorspezies ebenfalls potentialbestimmend sein können [10], wie dies bei der Bildung von Hypochlorit bei der Auflösung von bestrahltem Salz beobachtet wurde. Redoxreaktionen von Radionukliden mit Radiolysegasen können daher nicht aus der Radiolysegaskonzentration abgeschätzt werden. Eine Ausnahme könnte die Bestrahlung und Auflösung von Salzhydraten sein. Während der Bestrahlung wird H₂ freigesetzt, der im Laufe der Zeit wegdiffundiert. Bei einem Wasserzutritt zu einem späteren Zeitpunkt werden dann mit der Auflösung der bestrahlten Hydrate Sauerstoff und andere oxidierende Radiolyseprodukte gebildet und damit eine eindeutig oxidierende Umgebung geschaffen.

Literatur

- [1] Specifications of vitrified residues produced from reprocessing at UP2 or UP3-A La Hague plants. Cogema, Branche Retraitement, 300 AQ 016, Second Series (1986)
- [2] Kim, J.I., Lierse, C., Büppelmann, K., Magirius, S.: Radiolytically induced oxidation reactions of actinide ions in concentrated salt solutions. Mat. Res. Soc.Symp. Proc. Vol.84, 603-612 (1987)
- [3] Minguez, M.R.: Analysis of Gas Generation Mechanisms in Underground Radioactive Waste Repositories (Pegase Project). Publicacion Technica Num. 08/95, ENRESA
- [4] Jenks, G.H.: Review of Information on the Radiation Chemistry of Materials around Waste Canisters in Salt and Assessment of the Need for Additional Experimental information. ORNL-5607 (1980)
- [5] Pashalidis, I., Kim, J.I.: Chemisches Verhalten des sechswertigen Plutoniums in konzentrierten NaCl - Lösungen unter dem Einfluß der eigenen Alpha-Strahlung. RCM 01092 (1992)

- [6] Jenks, G.H., Sonder, E., Bopp, C.D., Walton, J.R., Lindenbaum, S.: Reaction products and stored energy released from irradiated sodium chloride by dissolution and by heating. *J.Phys.Chem.* 79, Vol.9, 871-875 (1975)
- [7] Jenks, G.H., Walton, J.R.: Radiation chemistry of salt-mine brines and hydrates. ORNL - 5726 (1981)
- [8] Christensen, H., Sehested, K.: Reaction of Hydroxyl Radicals with Hydrogen at Elevated Temperatures. Determination of the Activation Energy, *J.Phys.Chem.*, 87, 118-120 (1983)
- [9] Bjergbakke, E., Draganic, Z.D., Sehested, K., Draganic, I.G.: Radiolytic Products in Water; Part II: Computer Simulation of Some Radiolytic Processes in Nature, *Radiochim. Acta*, 48, 73-77 (1989)
- [10] Gray, W.J., Simonson, S.A.: Gamma and alpha radiolysis of salt brines. *Mat. Res. Soc.Symp. Proc.* Vol.44, 623-630 (1985)
- [11] Seinen, J., Groote, J.C., Weerkamp, J.R.W., Den Hartog, H.W.: Radiation damage in NaCl: General model of nucleation and aggregation processes in doped NaCl. *Radiation Effects and Defects in Solids* 124, 325-339 (1992)
- [12] Jenks, G.H.: Radiolysis and hydrolysis in salt-mine brines. ORNL - TM- 3717 (1972)

Experimente im geschlossenen System						
Autoklav:	Versuchstemperatur 35 °C		Versuchstemperatur 90 °C			
	A1	A2	A1	A2	A1	A2
Dosis (kGy):	1889	1889	421	421	852	852
Gase:						
Mol	<0.0001	0.0015				
H2 (%)	84.8	64.9				
O2 (%)	0.07	32.1				
Lösung:						
ClO- (Mol/kg)	1,05E-06	6,55E-07				
ClO2- (Mol/kg)	3,81E-06	1,98E-05				
ClO3- (Mol/kg)	7,00E-05	1,84E-04				
Fe (ppm)	1,80	0,60				
Ni (ppm)	2,80	8,30				
Cr (ppm)	0,10	1,20				
Mo (ppm)	0,00	4,60				
pH	3,56	6,70				
Eh	486	542				
Strahlenausbeute:						
G (-H2O) total		0,033				
G (-H2O) löslich	0,00084	0,00230				
Gase in Lösung:						
KH / mol/(kg*MPa)		0,0029	0,0026	0,0023	0,0056	0,0063
Gas Konz./ (mol/kg)		0,0097	0,0014	0,0014	0,004	0,0051
H2 Konz. / (mol/kg)		0,0063				
O2 Konz./ (mol/kg)		0,0031				
Partialdr. Gas/ MPa		3,36	0,53	0,6	0,71	0,82
Partialdr. H2/ MPa		2,18				
Partialdr. O2/ MPa		1,08				

Tab.1: Ergebnisse der Radiolyseexperimente unter Druck bei 35 °C und 90 °C.

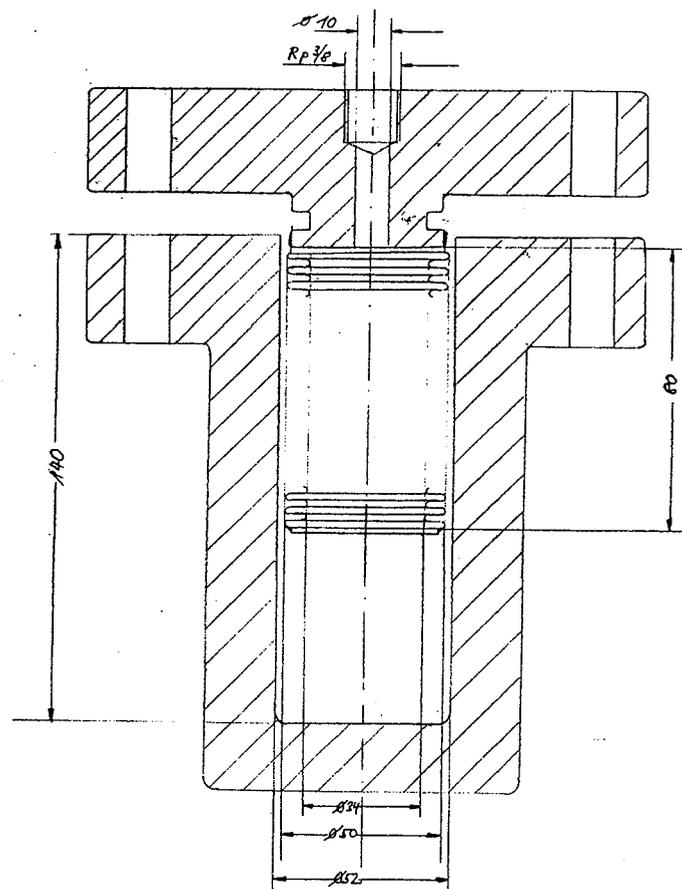


Abb. 1: Skizze des Autoklaven mit Faltenbalg.

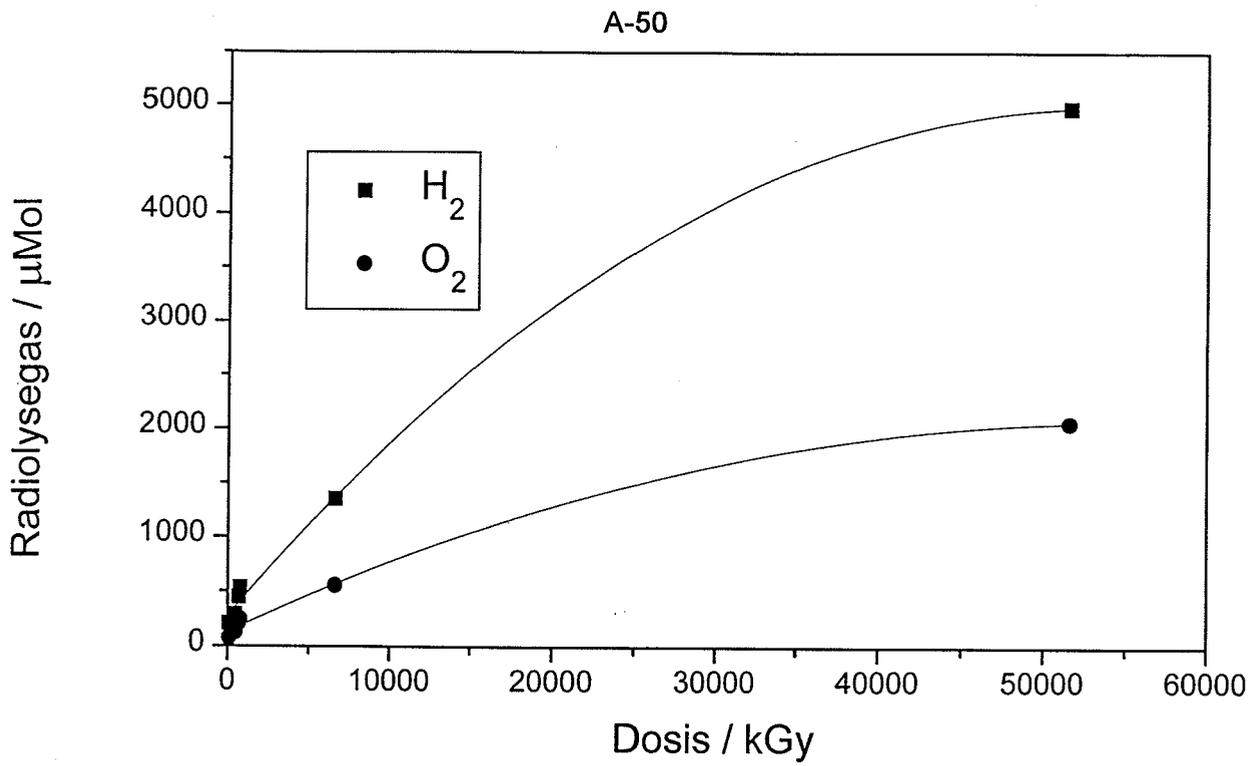


Abb. 2: Wasserstoff- und Sauerstoffbildung beim Auflösen von bestrahltem NaCl.

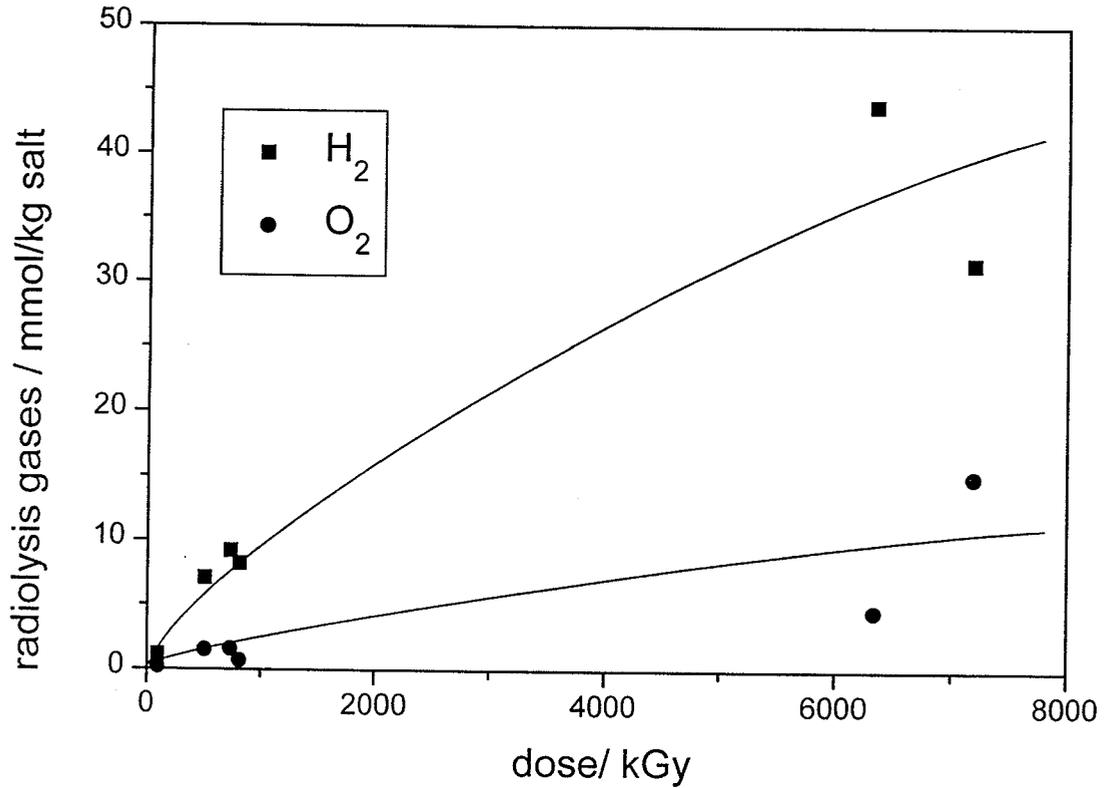


Abb. 3: Wasserstoff- und Sauerstoffbildung beim Auflösen von bestrahltem $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Verfahren zur Abschätzung von Gasbildungsdaten aus Gasanalysedaten von LAW-Gebinden

K. Kroth

Zusammenfassung des anlässlich des gemeinsamen GRS/PTE-Workshops am 30.-31.05.96 in Braunschweig gehaltenen Vortrags

1. Einleitung

Gebinde mit radioaktiven Abfällen, die in dem Endlager Morsleben (ERAM) endgelagert werden sollen, dürfen gemäß den Annahmebedingungen des BfS u.a. weder faulen noch gären /1/. Durch Faul- und Gärprozesse können in den Abfallfässern Gase - z.B. CO₂ und CH₄- entstehen, die zu einem Aufbau von Überdruck führen. Außerdem können in Abfallfässern unter bestimmten Bedingungen durch Korrosion größere Mengen von Wasserstoff gebildet werden, durch die sich im Falle eines Entweichens zündfähige Gasgemische ausbilden können /2/.

Zur Erfüllung der obigen Grundanforderung muß in der Praxis nachgewiesen werden, daß die Gasbildungsrate der Abfallgebände unterhalb eines gewissen, noch nicht fest definierten Grenzwerts liegt. Nach bisheriger Praxis gilt die obige Grundanforderung als erfüllt, wenn die Gasbildungsrate nachweislich kleiner als 10 Ndm³ pro Jahr für ein 200 l-Faß zum Zeitpunkt der Einlagerung ist.

Der apparative und vor allen Dingen der zeitliche Aufwand zur Ermittlung von Gasbildungsdaten ist erheblich. Dagegen ist es Stand der täglichen Praxis, stichprobenartig den Faßdruck zu messen und entnommene Gasproben hinsichtlich ihrer

Gaszusammensetzung zu analysieren. Bislang erlauben diese Meßdaten nur qualitative Aussagen über die Gasbildungsrate.

In dem Vortrag wird ein einfaches analytisches Verfahren beschrieben, mit dem die mittlere Gasbildungsrate von LAW-Gebinden abgeschätzt werden kann. Ausgangspunkt des Verfahrens sind der gemessene Faßdruck p_{ges} und die gemessenen Gaskonzentrationen K_{N_2} , K_{O_2} und K_{H_2} . Weiterhin muß das Faßleervolumen V_0 und die Verschußzeit T des Gebindes bekannt sein. Das Verfahren liefert dann einen guten Schätzwert für die mittlere Gasbildungsrate Q_{H_2} , die für die Verschußzeit typisch ist.

2. Einfache Überlegung zur Korrelation von Faßdruck und N_2 -Konzentration

Betrachtet wird ein Abfallgebinde mit einem Leervolumen V_0 , das unter Luft - 79% N_2 und 21% O_2 verschlossen wurde. Nach einer bestimmten Verschußzeit T wird an einer entnommenen Gasprobe die N_2 -Konzentration $K_{\text{N}_2}(T)$ bestimmt. Ferner ist der Faßinnendruck $p_{\text{ges}}(T)$ zum Zeitpunkt der Probenahme bekannt. Weiter wird unterstellt, daß im Gebinde Stickstoff weder erzeugt noch verbraucht wird.

Unter der Annahme, daß das Faß während der Verschußzeit gasdicht ist, bleibt der N_2 -Partialdruck konstant. Daraus ergibt sich für gasdichte Gebinde der Zusammenhang:

$$p_{\text{ges}} = \frac{0,790}{K_{\text{N}_2}} = \text{const} \quad \text{Gl. 1}$$

Dies bedeutet, daß es für gasdichte Fässer eine eindeutige Korrelation zwischen dem gemessenen Faßdruck und der gemessenen N_2 -Konzentration gibt. In Abb. 1 wird der Zusammenhang zwischen p_{ges} und K_{N_2} als durchgezogene Linie dargestellt.

Gebinde mit erheblicher Gasbildung entwickeln Überdruck gegenüber dem Außendruck. Diese sind undicht, wenn ihr Faßdruck erheblich hinter dem Solldruck zurückbleibt, der sich aufgrund der gemessenen N_2 -Konzentration gemäß Gl. 1 für gas-

dichte Fässer ergibt (linker, schraffierter Bereich in Abb. 1). Das Maß der Abweichung vom Solldruck gibt qualitative Auskunft über die Größe der Leckrate.

Gebinde mit geringer Gasbildung, die den Sauerstoff ihrer ursprünglichen Luftfüllung verbrauchen, entwickeln Unterdruck gegenüber dem Umgebungsdruck. Diese sind undicht, wenn ihr Faßdruck höher ist als sich aufgrund der gemessenen N₂-Konzentration gemäß Gl. 1 für gasdichte Fässer ergibt (rechter, schraffierter Bereich in Abb. 1).

Die nicht schraffierten Bereiche in Abb. 1 sind „verboten“. Faßdrücke unter 0,790 bar sind ebenfalls „verboten“. Eine große Zahl von in der KFA Jülich durchgeführten Gasanalysen lieferten Daten in den beiden schraffierten Bereichen der Abb. 1 bis auf wenige begründbare Ausnahmen.

Im Grundsatz bedeutet die obige Diskussion folgendes:

Allein aufgrund des gemessenen Faßdrucks und der gemessenen N₂-Konzentration lassen sich Aussagen darüber machen, ob ein Gebinde stark oder schwach gasbildend ist. Weiter läßt sich feststellen, ob ein Gebinde weitgehend gasdicht oder völlig undicht ist. Dies ist eine wichtige Information, da sich die über die Verschußzeit gemittelte Gasbildungsrate für weitgehend dichte Gebinde auf einfache Weise durch folgende Gleichung konservativ abschätzen läßt:

$$Q_{H_2} = \frac{p_{ges} V_0 (1 - K_{N_2})}{T} \quad \text{Gl. 2}$$

- Q_{H₂} Gasquelle in Ndm³/Tag
- p_{ges} gemessener Faßdruck in bar
- V₀ Faßleervolumen in dm³
- K_{N₂} gemessene N₂-Konzentration in % x 100
- T Verschußzeit in Tagen

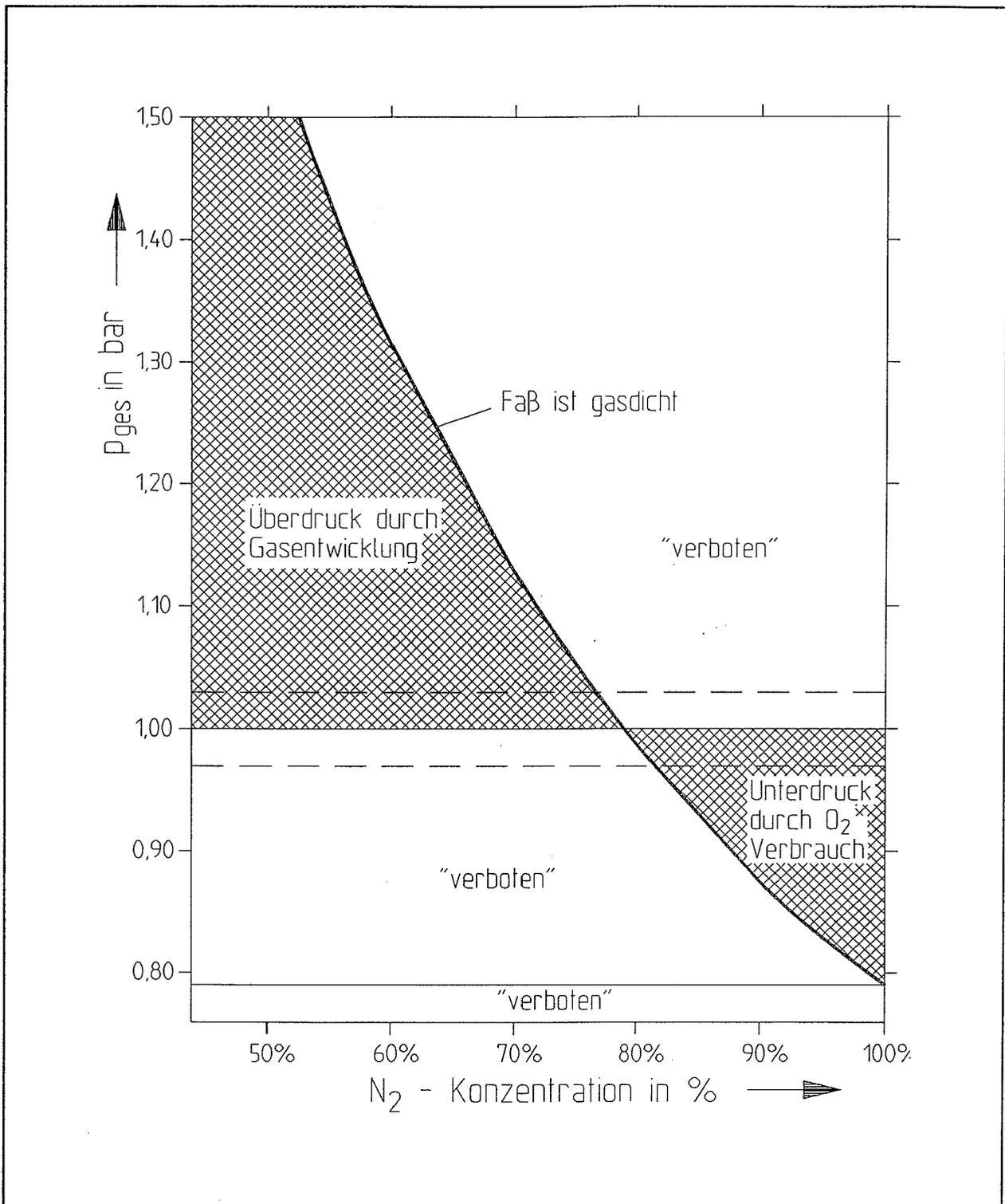


Abb. 1: Zusammenhang zwischen Faßgasdruck p_{ges} und N_2 -Konzentration für gasdichte Gebinde

3. Verfahren zur Abschätzung von Gasbildungsraten für nicht gasdichte Gebinde

Das Berechnungsverfahren geht von folgenden Grundlagen und Voraussetzungen aus:

1. Das betrachtete Abfallfaß besitzt ein bekanntes Leervolumen V_0 in dm^3 ;
2. Das Faßleervolumen V_0 ist anfänglich - unmittelbar nach dem Verdeckeln - mit Luft unter Normaldruck befüllt.
3. Das Abfallgebilde ist seit dem Verdeckeln über eine bekannte Verschlusszeit T verschlossen; zu diesem Zeitpunkt sind Gasdruck und Gaszusammensetzung aus einer Gasanalyse bekannt.
4. In dem Abfallfaß findet eine zeitlich konstante Gasbildung statt; Unter der Größe Q_{H_2} wird die Bildungsrate aller Fremdgaskomponenten zusammengefaßt.
5. Der in dem Faßgas enthaltene Luftsauerstoff wird durch Korrosion verbraucht. Modellmäßig wird angesetzt, daß der O_2 -Partialdruck mit der Zeitkonstanten λ abnimmt.
6. In dem Gebinde wird weder Stickstoff verbraucht noch erzeugt.
7. Das Abfallfaß wird als nicht gasdicht angenommen; das durch das Leck L pro Zeiteinheit strömende Gasvolumen ist proportional zur Druckdifferenz zwischen Gebinde und Atmosphäre.
8. Die zeitliche Änderung des Atmosphärendrucks wird durch experimentell ermittelte Daten beschrieben.
9. Es gilt die allgemeine Gasgleichung; der Gesamtdruck entspricht der Summe der Partialdrücke.

Unter den getroffenen Annahmen läßt sich die zeitliche Änderung der Partialdrücke in differentieller Form durch die Gl. 3a-3c bzw. Gl. 4a-4c beschreiben. Es müssen zwei Fälle unterschieden werden:

1. Fall; $p_{\text{ges}} > p_{\text{at}}$; Gl 3a-3c; Faßgas strömt durch das Leck aus
2. Fall; $p_{\text{ges}} < p_{\text{at}}$; Gl 4a-4c; atmosphärische Luft dringt in das Faß ein

Für $p_{ges} > p_{at}$ gilt:

$$p_{N_2}(t + \Delta t) = p_{N_2}(t) - \frac{L}{V_0} \Delta t \frac{p_{N_2}(t)}{p_{ges}(t)} (p_{ges}(t) - p_{at}(t)) \quad \text{Gl. 3a}$$

$$p_{O_2}(t + \Delta t) = p_{O_2}(t) e^{-\lambda \Delta t} - \frac{L}{V_0} \Delta t \frac{p_{O_2}(t)}{p_{ges}(t)} (p_{ges}(t) - p_{at}(t)) \quad \text{Gl. 3b}$$

$$p_{H_2}(t + \Delta t) = p_{H_2}(t) + \frac{Q_{H_2}}{V_0} \Delta t - \frac{L}{V_0} \Delta t \frac{p_{H_2}(t)}{p_{ges}(t)} (p_{ges}(t) - p_{at}(t)) \quad \text{Gl. 3c}$$

Für $p_{ges} < p_{at}$ gilt:

$$p_{N_2}(t + \Delta t) = p_{N_2}(t) - \frac{L}{V_0} \Delta t 0,790 (p_{ges}(t) - p_{at}(t)) \quad \text{Gl. 4a}$$

$$p_{O_2}(t + \Delta t) = p_{O_2}(t) e^{-\lambda \Delta t} - \frac{L}{V_0} \Delta t 0,210 (p_{ges}(t) - p_{at}(t)) \quad \text{Gl. 4b}$$

$$p_{H_2}(t + \Delta t) = p_{H_2}(t) + \frac{Q_{H_2}}{V_0} \Delta t \quad \text{Gl. 4c}$$

Das entsprechende System gekoppelter Differentialgleichungen läßt sich unter den gegebenen Randbedingungen nicht geschlossen lösen. Zur näherungsweisen Lösung des Differenzgleichungssystems wurde ein numerischer Rechencode entwickelt.

Die Abschätzung der Gasbildungsrate eines gegebenen Gebindes erfolgt durch Variation der freien Parameter Q_{H_2} , L und λ und Anpassung des berechneten Faßdrucks p_{ges} und der drei Partialdrücke P_{N_2} , P_{O_2} und P_{H_2} an die Ergebnisse der Gasanalyse. Die Verschußzeit T und das Leervolumen V_0 des Gebindes müssen hierzu bekannt sein.

Für bestimmte Rand- und Sonderfälle des allgemeinen Problems existieren mathematisch geschlossene Lösungen. Die Korrektheit des numerischen Modells wurde durch Vergleich mit den mathematisch exakten Lösungen überprüft.

Die Leistungsfähigkeit des numerischen Verfahrens soll abschließend an drei Beispielen realer LAW-Gebinde demonstriert werden:

1. Beispiel - starke Gasbildung in gasdichtem Gebinde; Abbildung 2

Das Gebinde mit einem abgeschätzten Leervolumen von 70 dm^3 hat nach einer Verschlusszeit von 3466 Tagen einen Faßdruck von 2,18 bar und eine H_2 -Konzentration von 61,9%. Das numerische Verfahren liefert eine optimale Anpassung der Rechnung an die experimentellen Daten mit $Q_{\text{H}_2} = 0,0276 \text{ Ndm}^3/\text{Tag}$ und $L = 0 \text{ Ndm}^3/\text{Tag}$.

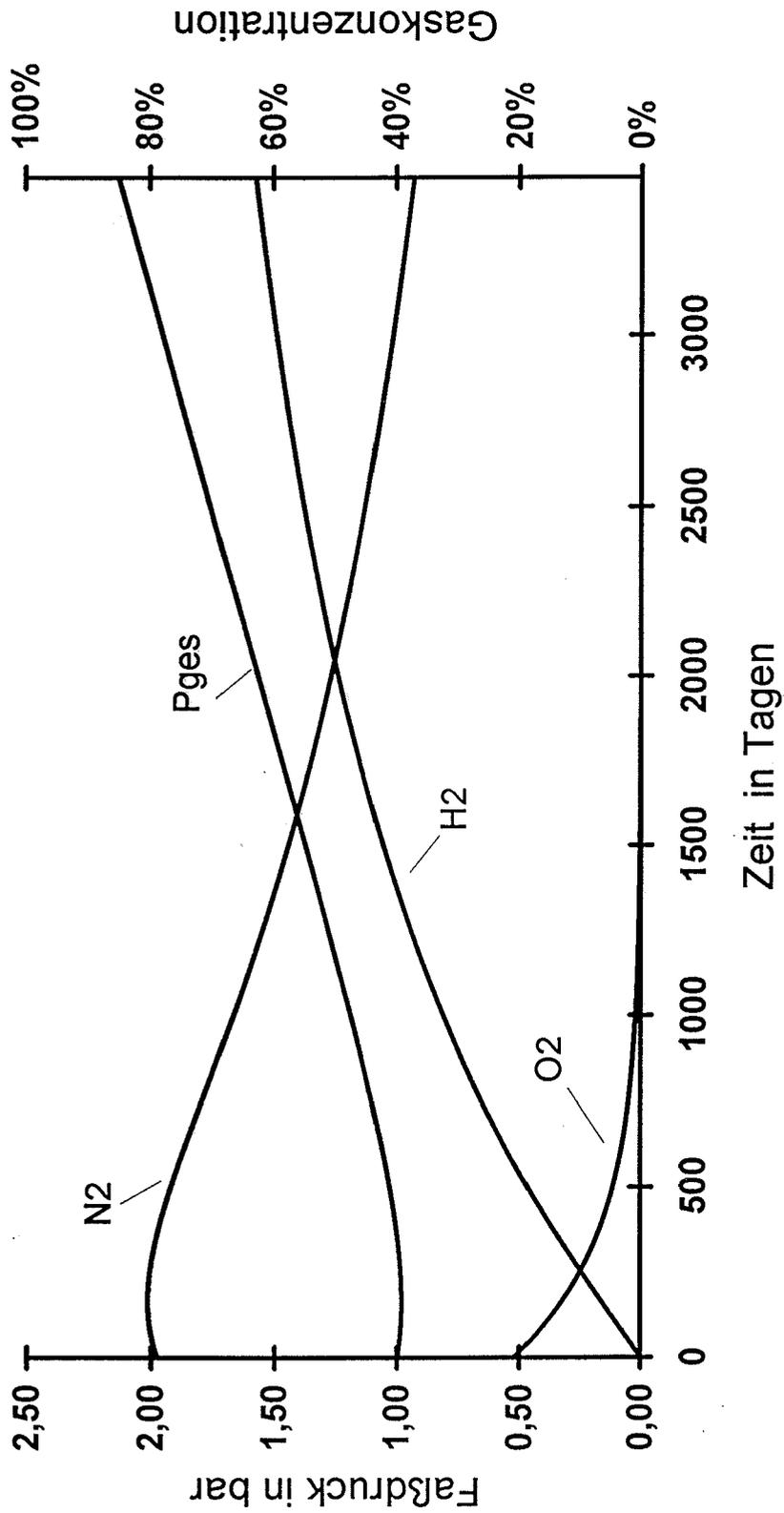
2. Beispiel - starke Gasbildung in stark undichtem Gebinde; Abbildung 3

Das Gebinde mit einem abgeschätzten Leervolumen von 70 dm^3 hat nach einer Verschlusszeit von 3650 Tagen einen Faßdruck von 1,091 bar und eine H_2 -Konzentration von 98,4%. Das numerische Verfahren liefert eine optimale Anpassung der Rechnung an die experimentellen Daten mit $Q_{\text{H}_2} = 0,11 \text{ Ndm}^3/\text{Tag}$ und $L = 1,2 \text{ Ndm}^3/\text{Tag}$. Wegen der großen Leckrate wirken sich die atmosphärischen Druckschwankungen auf den Faßdruck aus.

3. Beispiel - schwache Gasbildung in undichtem Gebinde; Abbildung 4

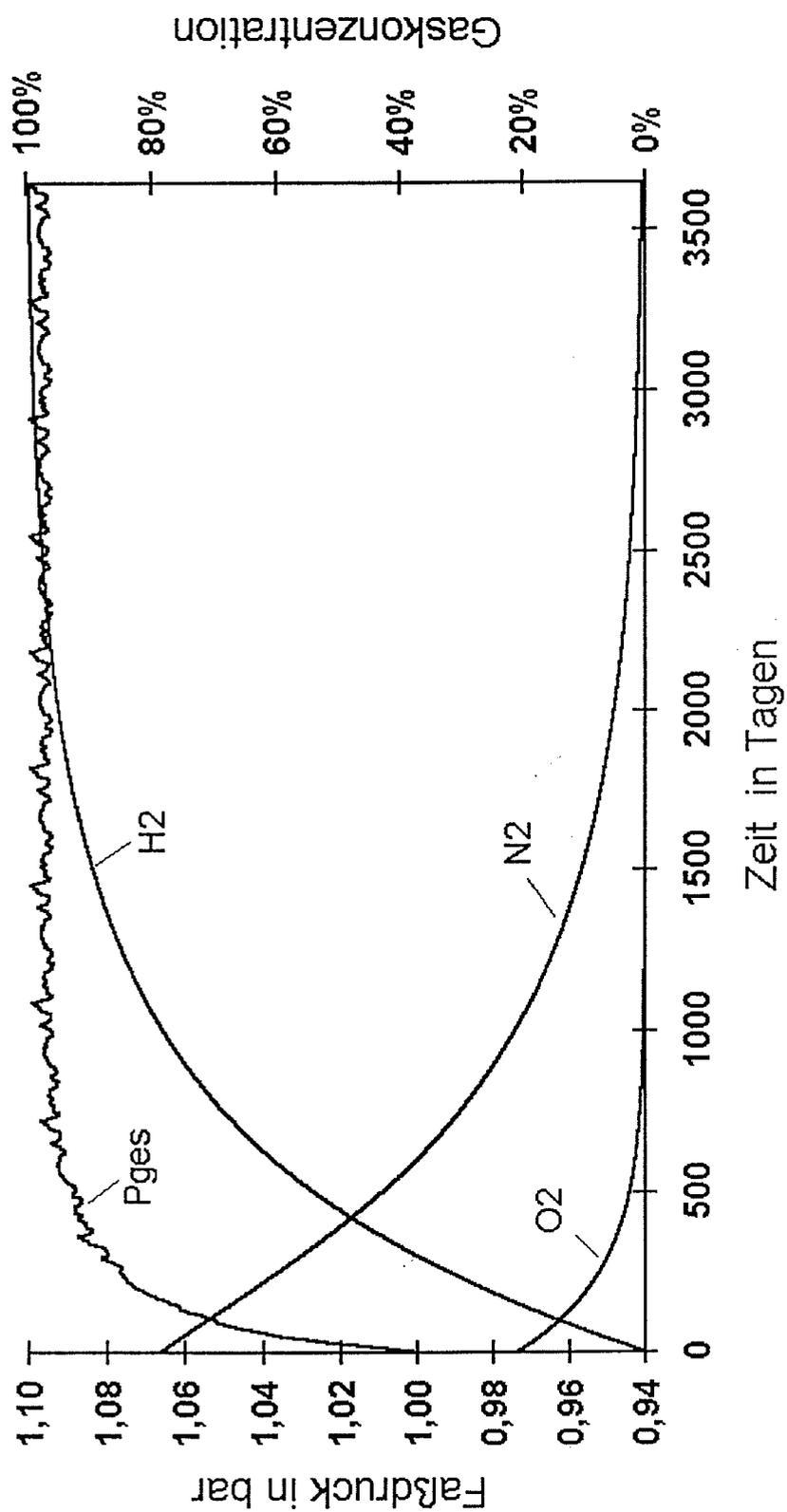
Das Gebinde mit einem abgeschätzten Leervolumen von 70 dm^3 hat nach einer Verschlusszeit von 2829 Tagen einen Faßdruck von 0,84 bar und eine H_2 -Konzentration von 0,2%. Der Luftsauerstoffsauerstoff wurde vollständig umgesetzt. Das numerische Verfahren liefert eine optimale Anpassung der Rechnung an die experimentellen Daten mit $Q_{\text{H}_2} = 0,00005 \text{ Ndm}^3/\text{Tag}$ und $L = 0,008 \text{ Ndm}^3/\text{Tag}$.

Im Rahmen der Qualitätskontrolle radioaktiver Abfälle wurden bislang an insgesamt etwa 500 LAW-Gebinden Gasanalysen durchgeführt und nach dem beschriebenen Verfahren die Gasbildungsraten abgeschätzt.



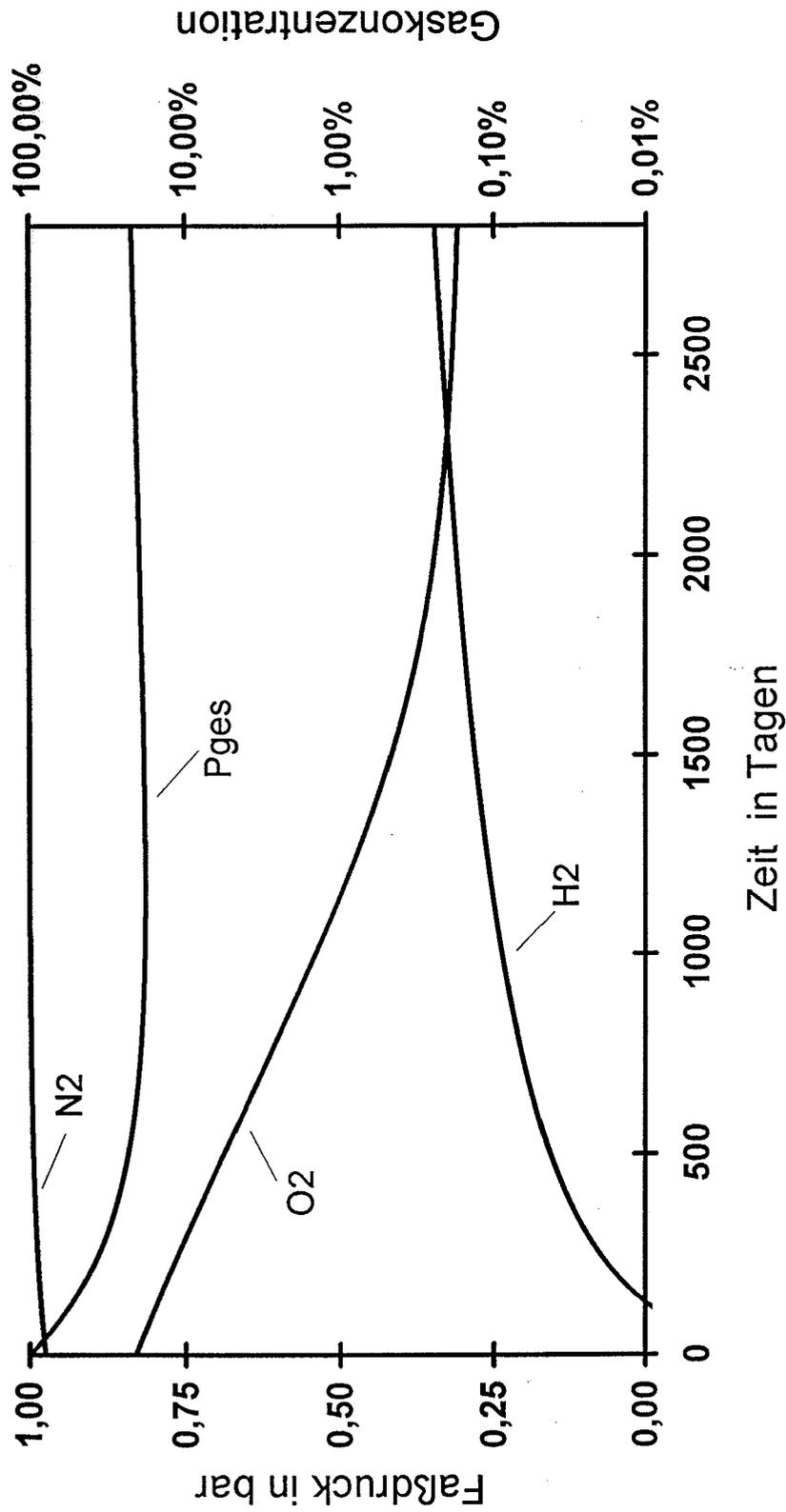
H ₂ [%]	N ₂ [%]	O ₂ [%]	P _{ges} [bar]	V ₀ [dm ³]	T [d]	Q _{H₂} [Ndm ³ /d]	L [Ndm ³ /d]	λ [d ⁻¹]
62	37	< 0,1	2,2	70	3466	0,027	0	0,003

Abb 2: Ergebnisse der numerischen Berechnung; Beispiel 1; stark gasbildend und gasdicht



H ₂ [%]	N ₂ [%]	O ₂ [%]	P _{ges} [bar]	V ₀ [dm ³]	T [d]	Q _{H2} [Ndm ³ /d]	L [Ndm ³ /d]	λ [d ⁻¹]
98	0,4	< 0,1	1,1	70	3650	0,11	1,1	0,003

Abb 3: Ergebnisse der numerischen Berechnung; Beispiel 2; stark gasbildend und gasundicht



H ₂ [%]	N ₂ [%]	O ₂ [%]	p _{ges} [bar]	V ₀ [dm ³]	T [d]	Q _{H₂} [Ndm ³ /d]	L [Ndm ³ /d]	λ [d ⁻¹]
0,2	98	< 0,1	0,84	70	2829	0,00005	0,008	0,003

Abb 4: Ergebnisse der numerischen Berechnung; Beispiel 3; schwach gasbildend und gasdicht

4. Zusammenfassung

Das Ziel der Arbeit besteht darin, ein Verfahren zu entwickeln, das eine zuverlässige Abschätzung einer Gasbildungsrate aus den Ergebnissen einer einmaligen Gasprobenahme bzw. Gasanalyse erlaubt. Ob Fässer während ihrer Verschlusszeit weitgehend gasdicht waren, läßt sich aufgrund einer einfachen Überlegung anhand des Faßdrucks und der N₂-Konzentration entscheiden:

$$p_{ges} = \frac{0,790}{K_{N_2}} \text{ in bar}$$

Fässer, die diese Bedingung erfüllen sind weitgehend gasdicht. Für solche Fässer kann die mittlere Gasbildungsrate berechnet werden nach:

$$Q_{H_2} = \frac{p_{ges} V_0 (1 - K_{N_2})}{T}$$

Zur Abschätzung der Gasbildungsrate undichter Fässern wurde ein analytisches Modell entwickelt /3/. Die Gasbildungsrate wird ermittelt durch manuelle Variation der freien Parameter des Modellansatzes und durch Anpassung der Rechenwerte an die experimentellen Ergebnisse der Gasanalyse.

5. Literaturverzeichnis

- /1/ Anforderungen an endzulagernde radioaktive Abfälle und Maßnahmen zur Produktkontrolle radioaktiver Abfälle, Endlager für radioaktive Abfälle Morsleben (ERAM), BfS-ET-14/92-REV-2, September 1993
- /2/ K. Kroth, H. Lammertz,
Untersuchungen zum Druckaufbau in 200 I-Fässern mit hochdruckverpreßtem LAW, Jül-2198, 1988
- /3/ K. Kroth
Verfahren zur Abschätzung von Gasbildungsraten aus Gasanalysedaten
KFA-interner Bericht, 1995

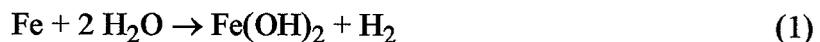
Messungen der zeitabhängigen Wasserstoffbildung bei der anaeroben Korrosion von Behälterwerkstoffen in Salzgrus und Salzlauge

Thomas Schon

*Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik
Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich*

Einleitung

In der Bundesrepublik Deutschland ist die Endlagerung radioaktiver Abfälle in einem Salzstock vorgesehen. Die Abfälle werden dabei im Sinne des Mehrbarrierenprinzips in Behältern verpackt, die im wesentlichen aus eisenhaltigen Werkstoffen (Baustahl, Gußeisen, Edelstahl) bestehen. An diesen Behältermaterialien können auch unter den in einem salinaren Endlager herrschenden Bedingungen Korrosionsreaktionen ablaufen. Da der im Endlager zunächst noch vorhandene Luftsauerstoff schnell durch Korrosionsreaktionen aufgezehrt wird, verläuft die danach stattfindende Korrosion unter anaeroben Bedingungen ab. Der Reaktionspartner für das Eisen ist dabei Wasser, das im Endlager als Restfeuchte in der Luft, im Salz oder als Laugeneinschluß vorliegen kann. Wasser kann schließlich auch durch den nicht völlig auszuschließenden Störfall "Wassereintritt ins Endlager" an die Behälteroberflächen gelangen. Bei der anaeroben Korrosion von Eisen wird als Reaktionsprodukt gasförmiger Wasserstoff gebildet:



Dieser Wasserstoff ist wegen der möglichen Bildung explosiver Gemische während der Betriebsphase des Endlagers, sowie wegen des möglichen Druckaufbaus und daraus eventuell resultierender Bildung von Wegsamkeiten für Radionuklide in der Nachbetriebsphase, unerwünscht. Der Stand des Wissens über Produktion und Verbleib von Gasen in einem salinaren Endlager wurde in einem GSF-Bericht zusammenfassend dargestellt /Müller et al. (1992)/.

Die direkte Bestimmung der Wasserstoffbildungsraten bei Korrosionsuntersuchungen ist bisher nur in Einzelfällen durchgeführt worden /Schenk (1983, 1988); Matsuda et al. (1995)/, da das Hauptaugenmerk meist auf die Standzeiten der Behälter ausgerichtet war. Während bei gravimetrischen Korrosionsuntersuchungen die anodische Teilreaktion, also die Eisenauflösung, zur Ableitung von Korrosionsraten dient, wird hier von der kathodischen Teilreaktion, der Gasbildung, ausgegangen.

Da die Messungen der Wasserstoffbildung ohne Unterbrechung des Korrosionsvorgangs durchgeführt werden können, wird eine quasi „on line“ Beobachtung der Korrosionsreaktion möglich.

Behältermaterialien und Korrosionsmedien

Bei der Aufstellung der zu untersuchenden Metalle für die Korrosionsversuche wurden die Endlagergebundemengen aus der Wiederaufarbeitung, sowie der danach bis 2030 zu erwartende Abfall berücksichtigt /GNS (1993); Weh und Rittscher (1994); Brüning et al. (1993); Mehling (1992); Papp (1990)/.

- Abfall aus der Wiederaufarbeitung

Die insgesamt kontraktierte Menge an wiederaufzuarbeitendem Brennstoff der 1. Zehnjahresperiode (1985-1994) beträgt etwa 5500 t. Davon entfallen auf COGEMA ca. 4600 t und auf BNFL ca. 880 t. Die Abfälle sollen ab 1996 zurückgeliefert werden.

- Prognose für Abfallmengen nach Erfüllung der Wiederaufbereitungsverträge

Insgesamt fallen nach Erfüllung der WA-Altverträge bei Betriebsstillegungen der vorhandenen KKW ohne Ersatzzubau bis 2030 insgesamt ca. 11.000 t Brennstoff an. Bei direkter Endlagerung in der Strecke entspricht dies etwa 2.600 Polluxbehältern.

Insgesamt ergeben sich daraus die in Tabelle 1 angegebenen Mengen an Behältermaterialien. Die für die Versuche ausgewählten Werkstoffe sind grau schattiert dargestellt, wobei statt des Baustahls 1.0037 der Baustahl 1.0038 eingesetzt wurde. Dadurch werden über 99% der im Endlager zu erwartenden Metallmengen abgedeckt.

Als Korrosionsmedien werden gesättigte NaCl-Lösung, Q-Lauge, MgCl₂-reiche Lauge sowie Salzgrus mit natürlicher Restfeuchte verwendet. Die Reaktionstemperaturen betragen bisher 23, 60 und 90°C

Tabelle 1: Behältermaterialien

Werkstoff	Art	Menge t	%
0.7043	Gufeseisen	125.298	66,00
1.6210	Baustahl	49.400	26,02
1.0037	Baustahl	7.344	3,87
1.4306	Edelstahl	855	0,45
1.4833	Edelstahl	284	0,15
1.4404	Edelstahl	380	0,20
Zirkalloy		5.924	3,12
Inconel		336	0,18
Aluminium*		7	0,004

*Bestand 12/90

Experimentelles

Die Bestimmung der Wasserstoffbildungsraten der ausgewählten Behältermaterialien erfolgte gaschromatographisch in einer nur aus Glas und Metall bestehenden Versuchsanordnung. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 1 dargestellt. Er besteht im wesentlichen aus den Komponenten Gasversorgung, Massendurchflußregler, Ofen mit sechs Korrosionsgefäßen, Probenaufbereitung und Prozeßgaschromatograph.

Die zu untersuchenden Metalle werden in Form von flachen rechteckigen Stücken mit einer Oberfläche von etwa 70 cm² in die mit dem jeweiligen Korrosionsmedium gefüllten Glasgefäße eingebracht. Die Glasgefäße besitzen ein Volumen von ca. 2 l und sind zur Temperierung in einem Ofen untergebracht. Durch Gaszu- und -ableitungen werden die Gefäße oberhalb des Flüssigkeitsspiegels mit Argon durchströmt. Nachdem das Probegas den Korrosionswasserstoff aufgenommen hat, gelangt es in die sog. Probenaufbereitung, die mit Magnetventilen und Strömungsmessern versehen ist. Über die Magnetventile wird jeweils einer der sechs Probegasströme vom Prozeßgaschromatographen angesteuert und zur Messung gebracht.

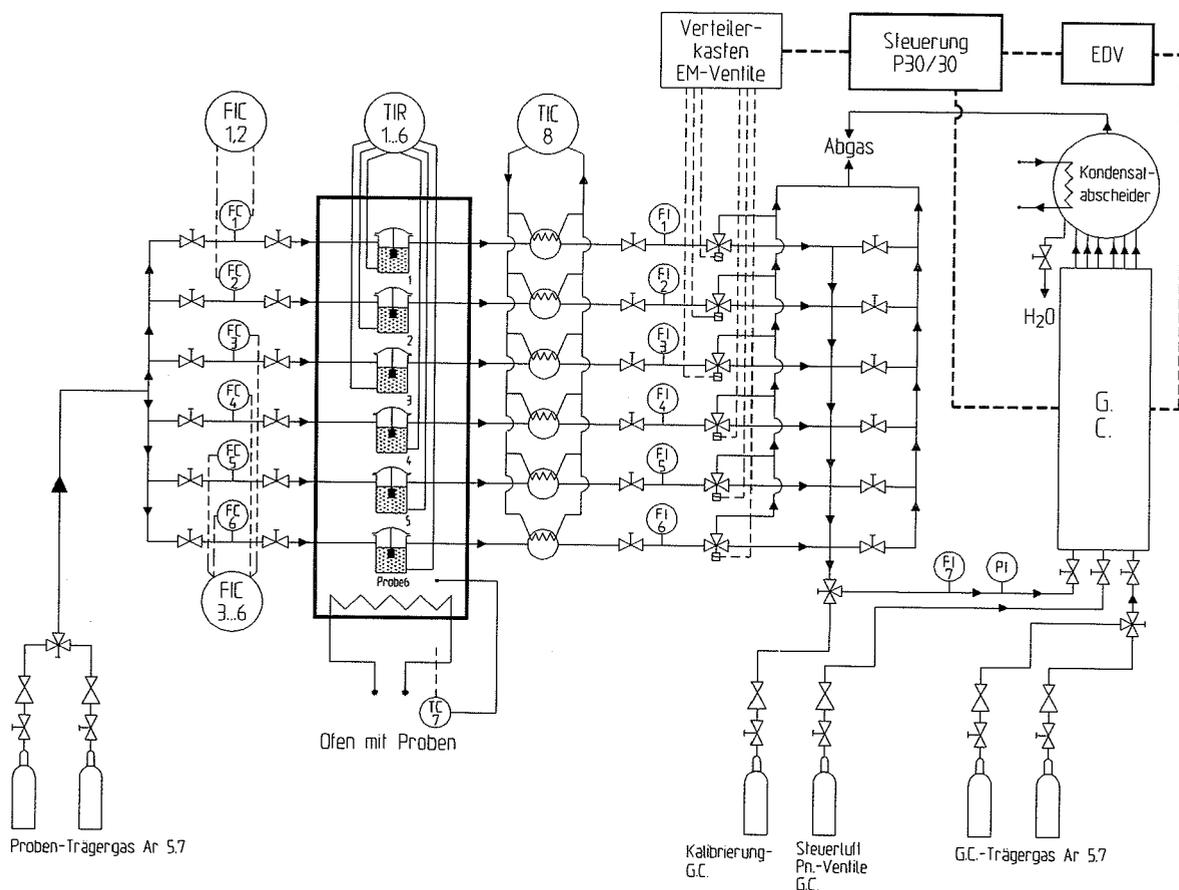


Abbildung 1: Versuchsaufbau zur Wasserstoffbestimmung

Der Gaschromatograph (Siemens P 101) ist mit einem Mikrowärmeleitfähigkeitsdetektor und einem Gasdosierventil ausgestattet. Mit einer Porapak-Säule werden zunächst die Inertgase vom Wasserdampf getrennt. In einer nachgeschalteten Molsiebsäule erfolgt dann die Abtrennung des Wasserstoffs von den übrigen Komponenten. Die Steuerung des Gaschromatographen erfolgt durch einen Programmgeber (Siemens P 30/30), der über einen Personalcomputer bedient wird. Die Nachweisgrenze des Gaschromatographen für Wasserstoff liegt bei 0,5 vpm, was bei einem Gasdurchfluß von 800 ml/h und einer Probenoberfläche von 70 cm² einer Korrosionsrate von ca. 0,3 µm/a entspricht.

Die Gasanalysen erfolgen in einem Rhythmus von 20 Minuten. Bei einer Versuchszeit von insgesamt mehreren hundert Stunden kann dadurch der Verlauf der Wasserstoffbildung, und damit auch der Korrosionsreaktion, fast kontinuierlich beobachtet werden.

Versuchsergebnisse

In den nachfolgenden Abbildungen sind beispielhaft einige Ergebnisse aus dem noch laufenden Arbeitsprogramm dargestellt.

In Abbildung 2 ist der Verlauf der Wasserstoffbildungsraten für den Werkstoff 1.0038 in Salzgrus bei Temperaturen von 60 und 90°C wiedergegeben (bei 23°C lagen die Werte unter der Nachweisgrenze des Gaschromatographen). Nach einem anfänglichen Maximum bei einer Reaktionstemperatur von 90°C werden sehr geringe Endwerte erreicht, die einer Korrosionsrate von ca. 2 µm/a entsprechen. Bei 60°C wird ein Endwert von ca. 1 µm/a erreicht.

In Abbildung 3 ist Verlauf der Wasserstoffbildung des Werkstoffs 1.0038 in ges. NaCl-Lösung dargestellt. Mit zunehmender Temperatur tritt ein immer ausgeprägteres Maximum der Wasserstoffbildung bei Versuchsbeginn auf. Die erreichten Endwerte, ausgedrückt in Korrosionsraten, liegen mit Werten von 2 µm/Jahr und darunter bei den entsprechenden Werten des Salzgrusses.

Noch weitaus deutlicher tritt der „Wasserstoffpeak“ zu Versuchsbeginn bei Versuchen in Q-Lauge auf. Abbildung 4 zeigt die Wasserstoffbildung von Werkstoff 1.6210 in Q-Lauge. Kurzfristig werden hier also Korrosionsraten von bis zu 1000 µm/a erreicht. Um die erreichten Endwerte deutlicher zu erkennen, zeigt Abbildung 5 eine Vergrößerung von Abbildung 4. Man erkennt das die Endwerte auch hier sehr gering sind und unter 10 µm/a liegen, wobei die Endwerte bei 23°C über den Werten von 60°C und 90°C liegen. Hervorgerufen wird dies wahrscheinlich durch den langsamer verlaufenden Aufbau der schützenden Oxidschicht, die sich auf der Metalloberfläche bei höheren Temperaturen schneller bildet.

In Abbildung 6 sind zum Vergleich die Wasserstoffbildungsraten von drei verschiedenen Metallen in Q-Lauge bei 90°C aufgeführt. Im Prinzip ergibt sich ein sehr ähnlicher Verlauf, wobei beim Werkstoff 1.0038 das Maximum weniger ausgeprägt ist, aber dafür langsamer abfällt. Neben den Werkstoffbezeichnungen im Diagramm sind die integral über den Versuchszeitraum ermittelten Korrosionsraten aufgeführt. Sie liegen im Bereich von 80-90 $\mu\text{m/a}$. Entsprechende Werte wurden auch bei gravimetrischen Kontrolluntersuchungen erhalten, die bei allen Versuchen durchgeführt wurden..

Einen gänzlich anderen Verlauf zeigt dagegen die Korrosion von Aluminium in Q-Lauge. Abbildung 7 zeigt die Ergebnisse bei einer Temperatur von 60°C. Hier wurden mit der Versuchszeit stetig ansteigende Wasserstoffbildungsraten gefunden; anscheinend kann sich hier keine Oxidschutzschicht bilden, die unter normalen Bedingungen das Aluminium vor Korrosion weitgehend schützt. Erklärt werden kann dies durch die pH-Abhängigkeit der Löslichkeit der Aluminiumoxidschutzschicht. Im Bereich von pH 4-9 ist die Löslichkeit minimal, bei höheren und niedrigeren Werten steigt sie dagegen stark an. Bei der Korrosion in Q-Lauge erniedrigte sich der pH-Wert im Laufe der Versuche von anfänglich pH 4,3 auf Werte unter pH 3.

In Tabelle 2 sind abschließend die für die bisher untersuchten Metalle integral über den Versuchszeitraum ermittelten Korrosionsraten, wie man sie ohne zeitliche Auflösung erhalten würde, den Endwerten mit zeitlicher Auflösung, die für eine Langzeitbeurteilung besser geeignet sind, gegenübergestellt. Bei Salzgrus und NaCl-Lösung sind die Meßwerte sehr niedrig und teilweise unterhalb der Nachweisgrenze des Gaschromatographen. Besonders deutlich tritt der Unterschied zwischen integralen und den Endwerten bei Q-Lauge und hohen Temperaturen auf. Wie schon in Abbildung 6 gezeigt wurde, findet man hier integrale Werte von 80-90 $\mu\text{m/a}$, während die Endwerte nur bei 3 und 15 $\mu\text{m/a}$ liegen.

Die Wasserstoffbildungsraten von Edelstahl und Zirkalloy waren in allen bisher durchgeführten Versuchen unterhalb der Nachweisgrenze des Gaschromatographen. Sie werden in Zukunft nach einer manometrischen Methode ermittelt, bei der die Korrosionsgefäße völlig abgeschlossen sind und mit einem Quecksilbermanometer versehen werden. Über den resultierenden Druckaufbau werden dann die Gasbildungsraten ermittelt.

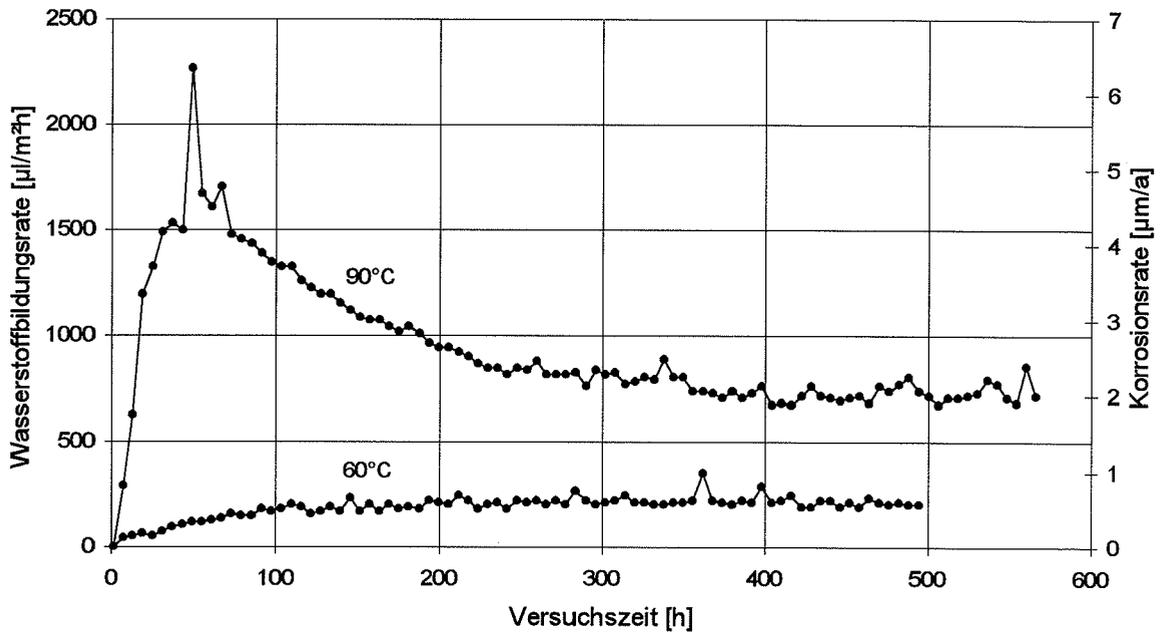


Abbildung 2: Wasserstoffbildungsraten von Werkstoff 1.0038 in Salzgrus

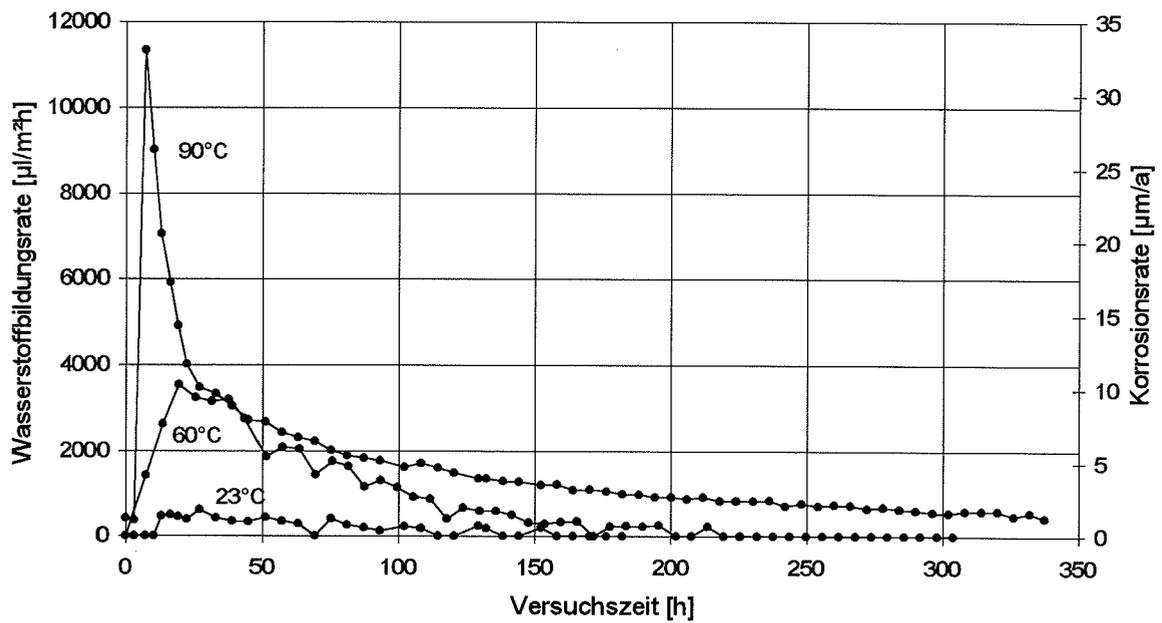


Abbildung 3: Wasserstoffbildungsraten von Werkstoff 1.0038 in ges. NaCl-Lösung

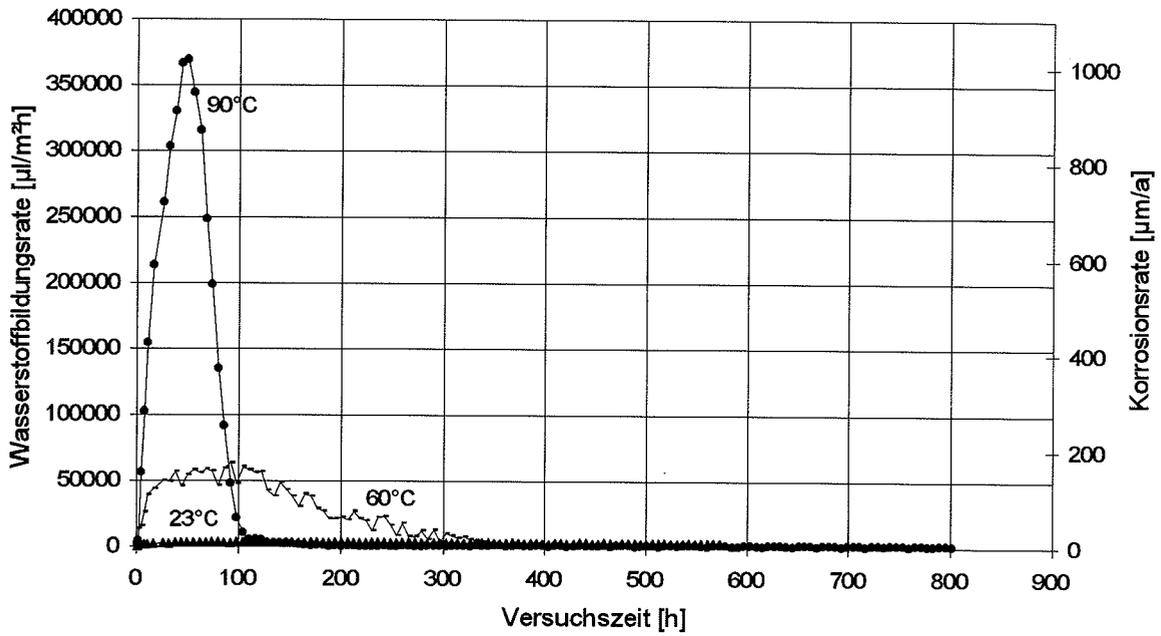


Abbildung 4: Wasserstoffbildungsraten von Werkstoff 1.6210 in Q-Lauge

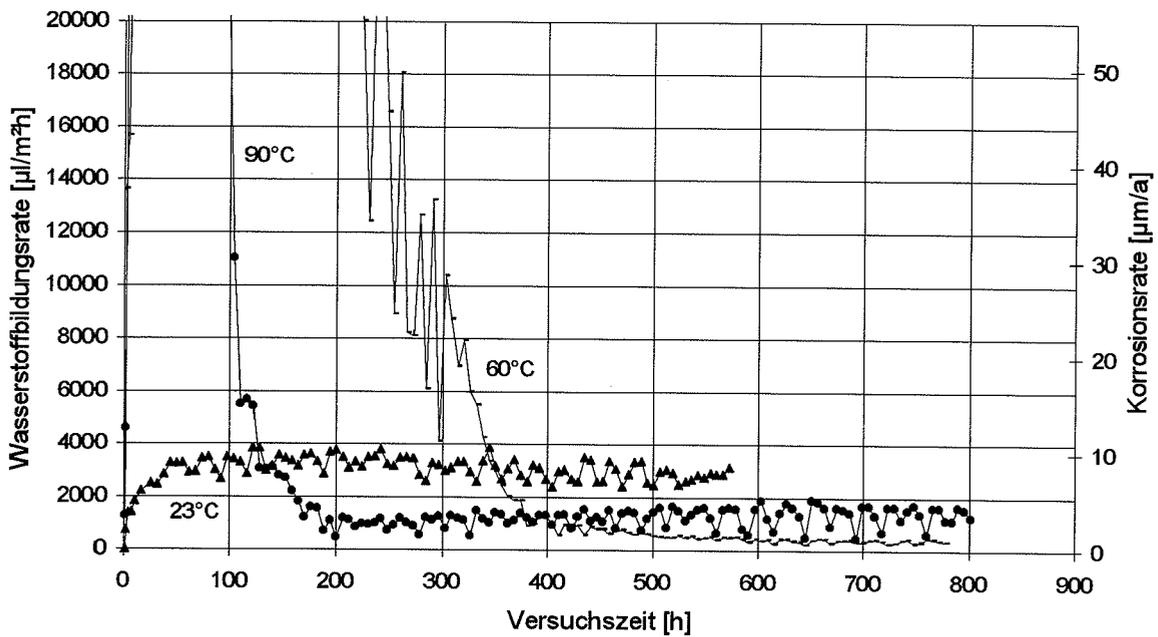


Abbildung 5: Wasserstoffbildungsraten von Werkstoff 1.6210 in Q-Lauge (Vergrößerung von Abb. 4)

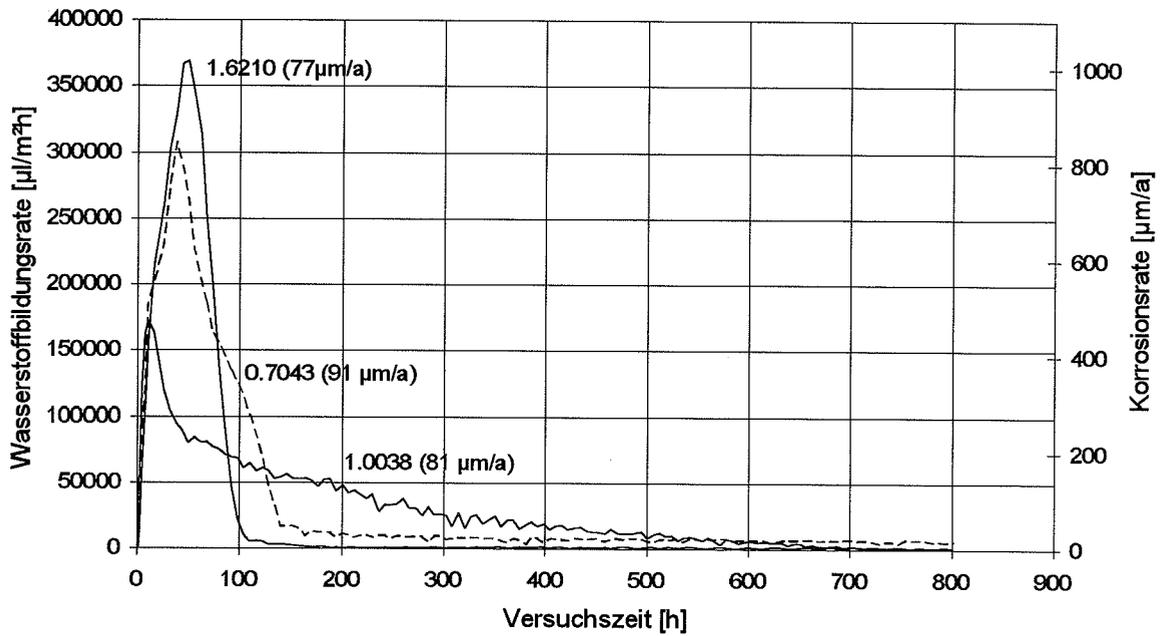


Abbildung 6: Wasserstoffbildungsraten der Werkstoffe 0.7043, 1.0038 und 1.6210 in Q-Lauge

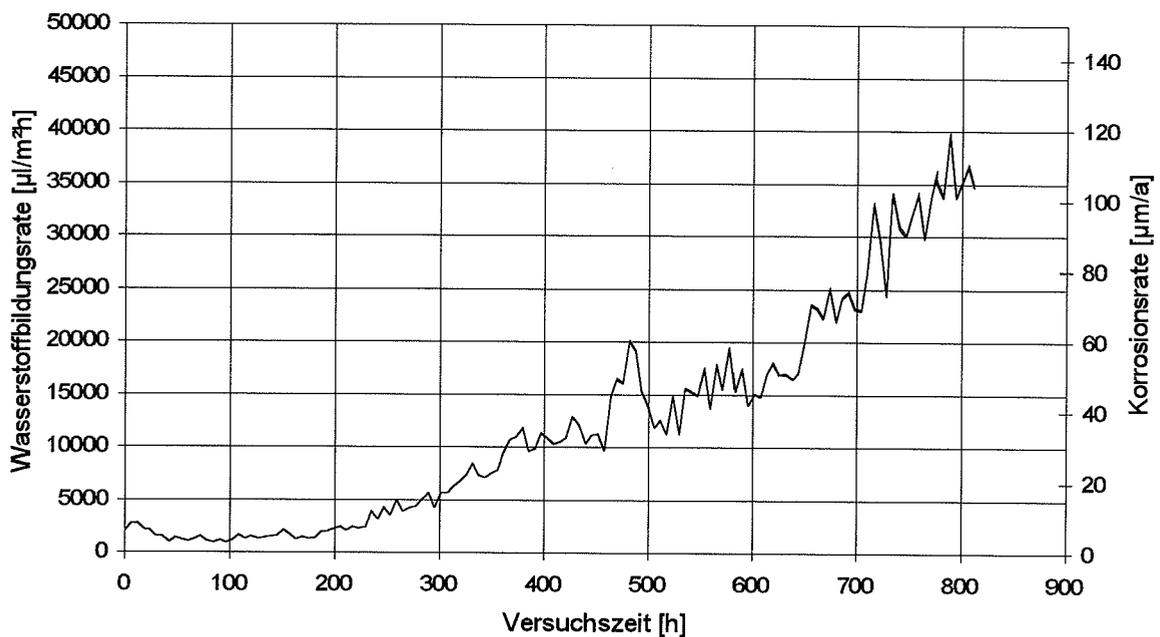


Abbildung 7: Wasserstoffbildungsrate von Aluminium in Q-Lauge bei 60°C

Tabelle 2: Integrale und Endkorrosionsraten

Werkstoff	Temperatur[°C]	Salzgrus		ges. NaCl-Lösung		Q-Lauge	
		integral [µm/a]	Endwert [µm/a]	integral [µm/a]	Endwert [µm/a]	integral [µm/a]	Endwert [µm/a]
0.7043	23	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	5,5	6,0
	60	<0,5	<0,5	2,8	<0,5	42,7	8,0
	90	3,1	2,0	4,0	<0,5	90,6	15,0
1.0038	23	<0,5	0,6	2,4	<0,5	6,8	6,0
	60	0,5	0,6	2,4	<0,5	38,8	17,0
	90	2,4	1,3	4,5	1,6	81,4	3,0
1.6210	23	0,6	<0,5	1,0	<0,5	8,5	8,0
	60	<0,5	<0,5	2,6	<0,5	38,8	1,0
	90	4,5	2,0	3,8	<0,5	77	3,0
Aluminium	60					35,1	>100

Literatur

Brüning, D. et al.,

-Zusammenfassung des Schlußberichtes-

Entwicklung von sicherheitsrelevanten Komponenten für den Transport und die Handhabung von Endlagergebänden für Abfälle aus der Stilllegung,

GNS, BA B 089/93, (Jan. 1993)

GNS-Liste über Behälterwerkstoffe, (Juli 1993)

Matsuda, Fumio et al.

An evaluation of hydrogen evolution from corrosion of carbon steel in low/intermediate level waste repositories

Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 353, (1995) 719-726

Mehling, O.,

Direkte Endlagerung von Kernbrennstoff aus Forschungsreaktoren (gemeinsames Projekt NUKEM/GNS),

(Juni 1992), FuE-92002,

Müller, W.; Morlock, G.; Gronemeyer, C.

Produktion und Verbleib von Gasen im Grubengebäude eines salinaren Endlagers -Statusbericht-

Institut für Tief Lagerung, GSF-Bericht 3/92 (1992)

Papp, R.,

Abfall-Mengengerüst Systemanalyse Endlagerkonzepte (SEK),

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Projektgruppe Andere Entsorgungstechniken, (Nov. 1990)

Schenk, R.

Experimente zur Kkorrosionsbedingten Wasserstoffbildung in Endlagern für mittelaktive Abfälle

NAGRA-Technischer Bericht 83-16 (1983)

Schenk, R.

Untersuchungen über die Wasserstoffbildung durch Eisenkorrosion unter Endlagerbedingungen

NAGRA-Technischer Bericht 86-24 (1986)

Weh, R.; Rittscher, D.,

Die Entsorgung der deutschen Kernkraftwerke, Status und Planung,

GNS, TE/RW/ak-934523, (Jan. 1994)

Die Arbeiten werden im Auftrag des Bundesamtes für Strahlenschutz durchgeführt.

Wir danken für die finanzielle Förderung.

Gasdruckentwicklung in HLW-Endlagerbohrlöchern und Auslegung von In-situ-Experimenten zur Überprüfung der wirksamen Permeabilitäten

T. Rothfuchs, K.-P. Kröhn

Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, 38122 Braunschweig

GRS/PTE - Workshop über Gase im Endlager

Braunschweig 30. und 31. Mai 1996

Vorwort

Das "Forschungs- und Entwicklungsprogramm des BMFT zur Entsorgung gefährlicher Abfälle in tiefen geologischen Formationen" (Stand Juli 1993) weist unter Punkt B 6.1 die "Entwicklung von Bohrlochverschlüssen einschließlich der Modellierung des Langzeitverhaltens auch unter Berücksichtigung der Gasentwicklung im Bohrloch" aus.

Das vorliegende Vortragspapier soll einen Überblick über den gegenwärtigen Stand des Wissens im Hinblick auf die mögliche Gasdruckentwicklung in Endlagerbohrlöchern für hochradioaktive Abfälle sowie die Auslegung von geplanten In-situ-Experimenten zur Überprüfung der Ergebnisse von Modellrechnungen geben.

1 Einleitung

Nach den "Sicherheitskriterien für die Endlagerung radioaktiver Abfälle in einem Bergwerk" des Bundesministeriums des Innern (BMI, 1983) sind die für den Betrieb eines Endlagerbergwerks geltenden Schutzziele durch das Atomgesetz (AtG) und die Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) vorgegeben. Darüber hinaus sind alle übrigen einschlägigen Vorschriften (z.B. Allgemeine Bergverordnung (ABVO) zu beachten.

Nach der Beendigung der Betriebsphase muß das gesamte Endlager sicher gegen die Biosphäre abgeschlossen werden, so daß die durch eine Radionuklidfreisetzung bedingten Individualdosen die in §45 StrlSchV genannten Grenzwerte nicht überschreiten. Abb. 1 zeigt eine Prinzipdarstellung der erforderlichen Geotechnischen Barrieren in einem Endlager.

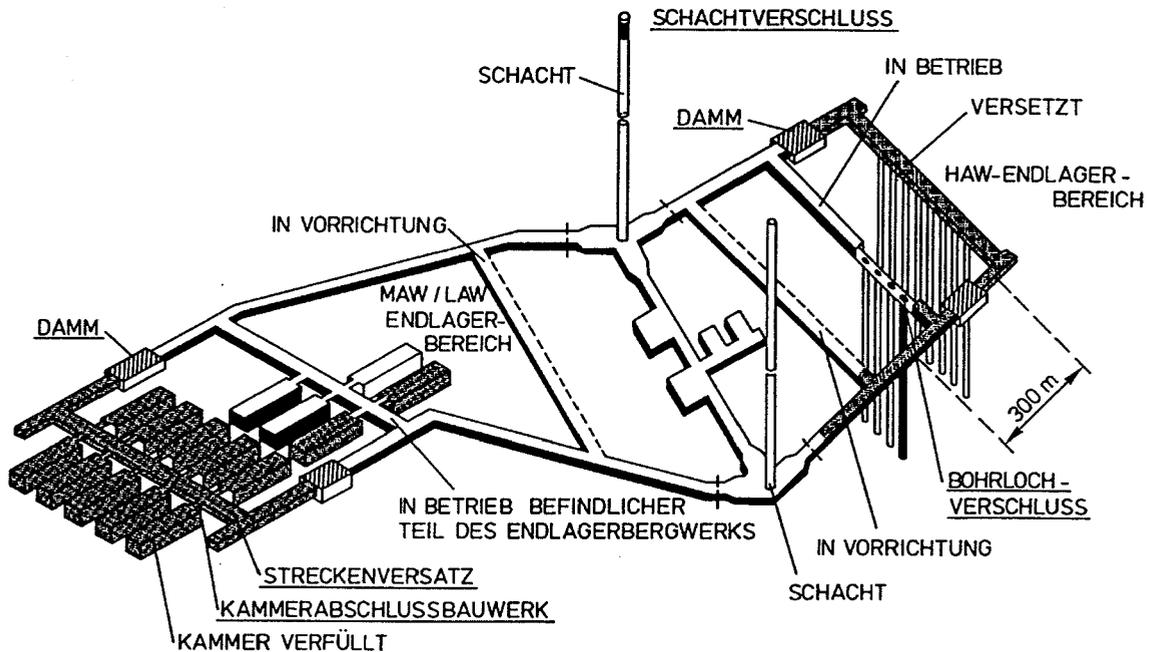


Abb. 1: Prinzipdarstellung der Geotechnischen Barrieren in einem Endlager

Generell ist nach der StrSchV das ALARA-Prinzip zu beachten. Mit Blick auf die Biosphäre (Tagesoberfläche) ist gem. §45 StrSchV die aus der Ableitung radioaktiver Stoffe aus dem Endlager bedingte Strahlenexposition des Menschen mindestens auf die effektive Dosis von 0,3 mSv im Kalenderjahr zu begrenzen. Innerhalb des Endlagers ist der Dosisgrenzwert für beruflich strahlenexponierte Personen einzuhalten, welcher z. B. für die effektive Dosis für Personal der Kategorie A 50 mSv/Jahr beträgt.

Mit Blick auf die Freisetzung radiolytisch, thermisch und durch Korrosion der Abfallbehälter gebildeter Gase aus HLW - Endlagerbohrlöchern ist eine Permeation der Gase über den Bohrlochverschluss in das Grubengebäude möglichst zu vermeiden. Während der Betriebsphase sind im Grubengebäude zumindest die Konzentrationsgrenzwerte bzgl. der Toxizität (MAK-Werte) und bzgl. der Zündung von Gasgemischen einzuhalten. Für die wichtigsten Gase sind die nach Draeger (1985) zu beachtenden Grenzwerte in der Tabelle 1 angegeben. Andererseits ist die Abfuhr der gebildeten Gase aus den Lagerbohrlöchern erwünscht, um die Entwicklung höherer Gasdrücke in den Bohrlöchern auszuschließen.

Wegen des hypothetisch zu unterstellenden nicht bestimmungsgemäßen größeren Laugenzutritts von ca. 1000 m³ ist der Bohrlochverschluss sowohl gegen einen Laugenzutritt von außen, d. h. von der Einlagerungsstrecke her, als auch gegen den Austritt kontaminierter Laugen aus dem Bohrloch (in das Endlager bzw. in die Biosphäre) auszulegen.

Tabelle 1: Maximal zulässige Gaskonzentrationen

Komponente	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration (MAK-Wert) [ppm]	Untere Zünd-Grenze [Vol %]
Kohlendioxid (CO ₂)	5000	-
Kohlenmonoxid (CO)	30	12.5
Schwefelwasserstoff (H ₂ S)	10	4.3
Methan (CH ₄)	-	5
Wasserstoff (H ₂)	-	4

Zusammenfassend lauten die Schutzziele der Bohrlochverschlüsse wie folgt:

A: Für die Betriebsphase

1. Schutz des Betriebspersonals vor direkter ionisierender Strahlung.
2. Hinreichende Rückhaltung möglicherweise austretender gas- bzw. aerosolförmiger Radionuklide und explosibler Gase bei gleichzeitiger
3. Vermeidung hoher Gasdrücke im Bohrloch.

B: Für die Nachbetriebsphase

4. Rückhaltung von möglichen Flüssigkeitszutritten aus den Strecken bzw. aus dem Bohrlochfeld in die Bohrlöcher.
5. Rückhaltung von Gasen aus dem Bohrloch.
6. Rückhaltung von kontaminierten Laugen aus dem Bohrloch nach möglichem Zutritt von Laugen.

2 Das Konzept der Bohrlochlagerung

Im Nachfolgenden ist das Konzept der Bohrlochlagerung für wärmeproduzierende hochradioaktive Abfälle (HLW), soweit heute bekannt, dargestellt.

Nach dem derzeitigen Stand sollen sowohl verglaste hochradioaktive Abfälle aus der Wiederaufarbeitung bestrahlter Brennelemente als auch zerschnittene LWR-Brennelemente (LWR-BE) ohne Wiederaufarbeitung zur Endlagerung kommen. Die Glasprodukte sowie auch ggf. die zerschnittenen Brennelemente sollen in Stahlkokillen mit nahezu identischen Abmessungen (HLW-Kokille und Pollux-Kokille) verpackt werden. Eine HLW-Kokille vom Typ Cogema 7/86 enthält 150 l hochradioaktives Glas, eine Pollux-Kokille ein Viertel eines LWR-Brennelementes. Der Kokillendurchmesser beträgt 0,43 m, die Kokillenhöhe ist 1,34 m bei einer Stapelhöhe von 1,27 m. Die Wärmeleistung einer HLW-Kokille errechnet sich nach

$$Q_i(t) = A_i(t) \cdot q_i$$

mit $A_i(t)$ als der Nuklidaktivität in Bq und q_i als der spezifischen Nuklidwärmeleistung in W/Bq. Nach GSF/ECN (1992) beträgt die Anfangswärmeleistung einer HLW-Kokille direkt nach der Verglasung ca. 1,9 kW und nach 40 Jahren Zwischenlagerung 0,585 kW.

Tabelle 2: Geometrische Daten eines HLW-Endlagers (BfS, 1990)

Teufe der Einlagerungssohle	800 m
Querschnitt der Einlagerungsstrecke	6 m x 6 m
Abstand der Einlagerungsbohrlöcher	50 m
Tiefe der Einlagerungsbohrlöcher	300 - 600 m
Durchmesser der Einlagerungsbohrlöcher	0.6 m

Nach dem Konzept des Bundesamtes für Strahlenschutz (BfS, 1990) sollen die hochradioaktiven Kokillen in 300 bis 600 m tiefe Bohrlöcher verbracht werden. Der Bohrlochabstand soll etwa 50 m betragen. Die Auslegungsdaten des HLW-Endlagers sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

Nach Scheibel et al. (1991) können maximal 19 HLW-Kokillen ohne zusätzliche Lastabtragung freistehend in einem Bohrloch übereinander gestapelt werden. Nach Bantle et al. (1989) können maximal 38 Pollux-Kokillen freistehend übereinander gestapelt werden.

Zur Lastabtragung ist daher das Einbringen von Versatz (Salzgrus) in den Ringspalt zwischen Kokillen und Bohrlochwand erforderlich. Das Bohrloch wird also sowohl im kokillenf freien Raum oberhalb des Kokillenstapels als auch im Ringspalt zwischen Kokillenstapel und Bohrlochwand "verschlossen".

Salzgrusversatz eignet sich darüber hinaus besonders gut zum Verschließen gasführender Endlagerbereiche, weil er als Schüttgut zunächst eine relativ hohe Porosität bzw. Permeabilität besitzt, wodurch die anfänglich vergleichsweise großen Korrosionsgasmengen (Wasserstoff) aus den Endlagerbereichen abströmen können und die Entstehung höherer Gasdrücke vermieden wird. Durch die zeitliche Abnahme der Versatzporosität bzw. -permeabilität infolge der Gebirgskonvergenz auf kleine Werte (bei Temperatureinfluß bis hin zur Permeabilität des unverritzten Gebirges von ca. $1E-22$ - $1E-21$ m^2) wird langfristig in der Nachbetriebsphase des Endlagers eine hohe Dichtwirkung gegenüber einem Schadstoffaustrag erreicht, z. B. wenn infolge Korrosion die abschirmende Wirkung der Behälter nicht mehr vollständig in Ansatz gebracht werden kann.

3 Zustandsbedingungen im HLW - Endlagerbohrloch

Modellrechnungen zum thermomechanischen Verhalten des Salzgebirges wurden von van den Horn und Prij (1994) im Rahmen der Phase I des DEBORA-Projektes (Spies und Rothfuchs 1993) durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß die mechanische Belastung des Bohrlochverschlusses mehr von der Streckenform und -größe abhängig ist als vom Wärmeeintrag der HAW-Kokillen. Letzterer wirkt sich innerhalb der ersten 20 bis 40 Jahre nach Einlagerung der Kokillen, das ist etwa der Zeitpunkt, zu dem das Temperaturmaximum im Verschlußbereich durchschritten wird, im wesentlichen nur auf die unteren 10 m des Bohrlochverschlusses aus und wird auch nur von den obersten 5 Kokillen der 300 bzw. 600 m langen Kokillensäule bewirkt. Insofern spielt die Kokilleneinlagerungsrate hier keine Rolle, d. h. es ist gleich, ob das Bohrloch instantan oder sequentiell mit HLW-Kokillen befüllt wird. Abb. 2 zeigt das Ergebnis des für verschiedene Zwischenlagerzeiten ermittelten Verlaufes der **Maximaltemperatur entlang der Bohrlochwand** (van den Horn und Prij, 1994). Abb. 3 zeigt den zugehörigen zeitlichen Verlauf der **radialen Verschiebung der Bohrlochwand**.

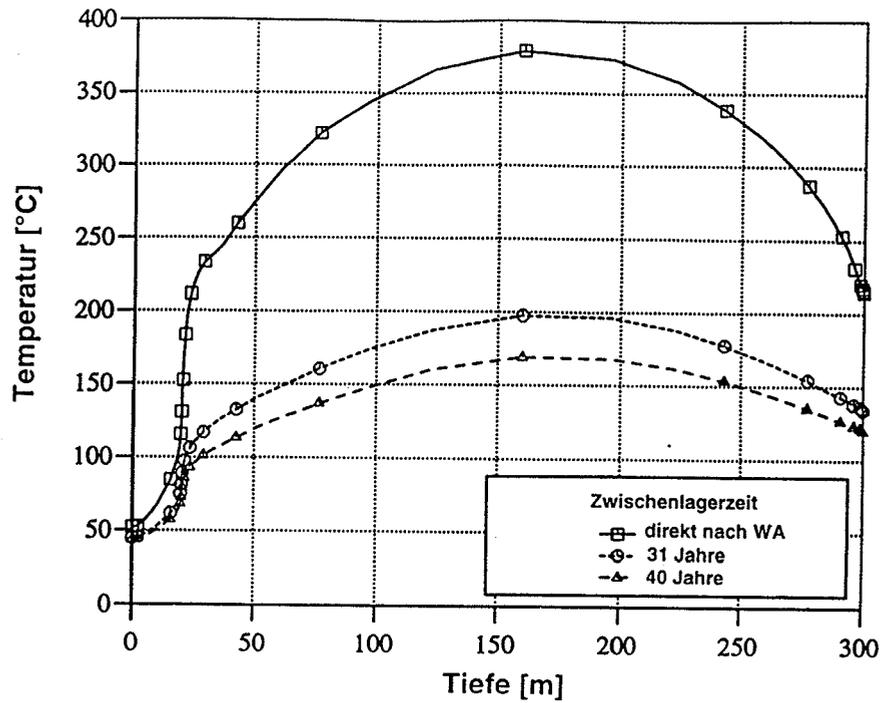


Abb. 2: Maximaltemperatur entlang der Bohrlochwand für verschiedene Zwischenlagerzeiten

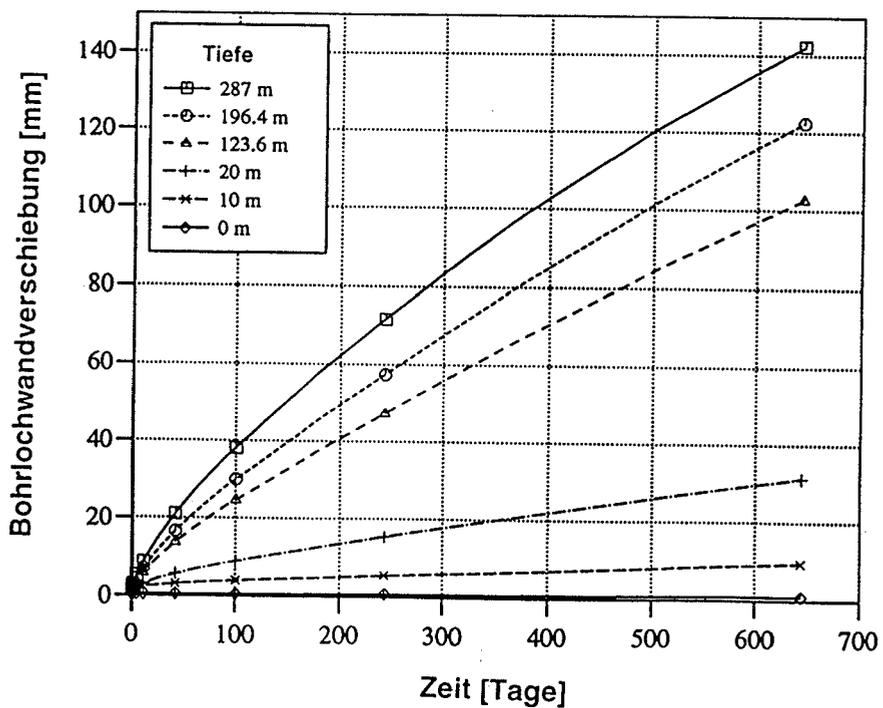


Abb. 3: Zeitlicher Verlauf der radialen Bohrlochwandverschiebung in verschiedenen Bohrlochtliefen für eine Zwischenlagerzeit von 40 Jahren

Aufgrund dieser durch die Gebirgsaufheizung induzierten Wandverschiebung kommt es zu der bereits weiter oben erwähnten Kompaktion des Salzgruses. Abb. 4 zeigt die Entwicklung der Porosität im kompaktierenden Salzgrus im Ringspalt und im Verschlußbereich oberhalb der Kokillensäule nach van den Horn und Prij (1994).

Von Spies et al. (1993) durchgeführte Modellrechnungen zur **Wasserfreisetzung aus dem Gebirge** mit dem Rechenprogramm TRAVAL (Schlich, 1986) ergaben, daß mit einem Wasseraufkommen von etwa 2 kg pro Bohrlochmeter zu rechnen ist, wodurch nach Spies et al. (1993) in einem 300 m tiefen Bohrloch **infolge Korrosion der Behältermaterialien eine Wasserstoffmenge von bis zu 100 Nm³/a** erzeugt wird.

4 Gasdruckentwicklung im HLW - Endlagerbohrloch

Innerhalb der Phase I des DEBORA-Projektes (Spies und Rothfuchs, 1993) wurden numerische Rechnungen Golder Associates (1994) mit dem Finite-Differenzen-Programm ECLIPSE (Intera, 1993) durchgeführt. Bei den Berechnungen wurde eine simultane Gasströmung durch den Bohrlochverschluß, durch den Salzgrus im Ringspalt, durch die Auflockerungszonen um das Endlagerbohrloch und die Endlagerstrecke und durch das ungestörte Gebirge berücksichtigt. Für die Berechnungen wurde ein 3D-Finite-Differenzen-Modell erstellt (vgl. Abbildung 5). Die räumliche Ausdehnung des Modells beträgt 300 x 100 x 484,5 m. Die horizontale Erstreckung des Modells beträgt in Richtung der Einlagerungsstrecke 300 m und senkrecht dazu 100 m. Auf halber Distanz in der letztgenannten Richtung liegt das Einlagerungsbohrloch, was einem Bohrlochabstand im Endlagerfeld von 50 m entspricht. Das Einlagerungsbohrloch hat eine Tiefe von 300 m, wovon die unteren 270 m mit Kokillen befüllt sind und die oberen 30 m den Verschluß aus Salzgrus darstellen. Die Ringspaltweite beträgt 8,5 cm.

Die Ausdehnung des gesamten Modells wurde so gewählt, daß in dem Berechnungszeitraum von 500 Jahren der Gasdruck im Porenraum an den Rändern des Modells nicht beeinflusst wird. Der Streckenquerschnitt beträgt 6 x 6 m und die Ausdehnung der Auflockerungszonen um die Einlagerungsstrecke können mit 2,0, 5,0, 10,0 oder 20 m modelliert werden. Die Auflockerungszone um das Einlagerungsbohrloch kann mit einer Ausdehnung von 0,5, 1,0 oder 1,5 m modelliert werden. Die Permeabilität k der Auflockerungszonen wurde zwischen $1E-16$ und $1E-20$ m² angesetzt. Die Permeabilität des unverritzten Gebirges wurde mit $1E-21$, $1E-22$ und 0 m² angesetzt. Die Permeabilität des Salzgruses im Ringspalt wurde mit $1E-12$, $1E-18$ m² und zeitabhängig, entsprechend der Porositätsabnahme in Abb. 4b, angenommen.

Da nur sehr widersprüchliche Informationen über den Porengasdruck P_i in ungestörten Steinsalzformationen zur Verfügung stehen (Herrmann und Knipping, 1993) wurden Berechnungen mit den Werten 0,11, 1,0, 2,0 und 8,674 MPa durchgeführt. Der letzte Wert entspricht der Annahme, daß der Porenraum im Deckgebirge zwischen 20 und 300 m Tiefe mit Grundwasser mit einer Dichte von 1000 kg/m³ und der Porenraum des darunter liegenden Salzgebirges zwischen 300 m und 840 m Tiefe mit gesättigter Lauge mit einer Dichte von 1100 kg/m³ gefüllt ist. Aufgrund von Beobachtungen in der Asse wird jedoch der Anfangsporengasdruck von 1 MPa als der beste Schätzwert angesehen.

Neben dem im Porenraum des Salzgebirges enthaltenen Gases wurde als Gasquelle nur noch der infolge der Kokillenkorrosion entstehende Wasserstoff (H₂) berücksichtigt, da ein Vergleich der rechnerisch ermittelten Wasserstoffmengen mit den im HAW-Versuch von Jockwer et al. (1990) gemessenen Konzentrationen von CH₄ oder CO₂ zeigt, daß die Wasserstoffmenge 2 bis 3 Größenordnungen über denen von CO₂ und CH₄ liegt.

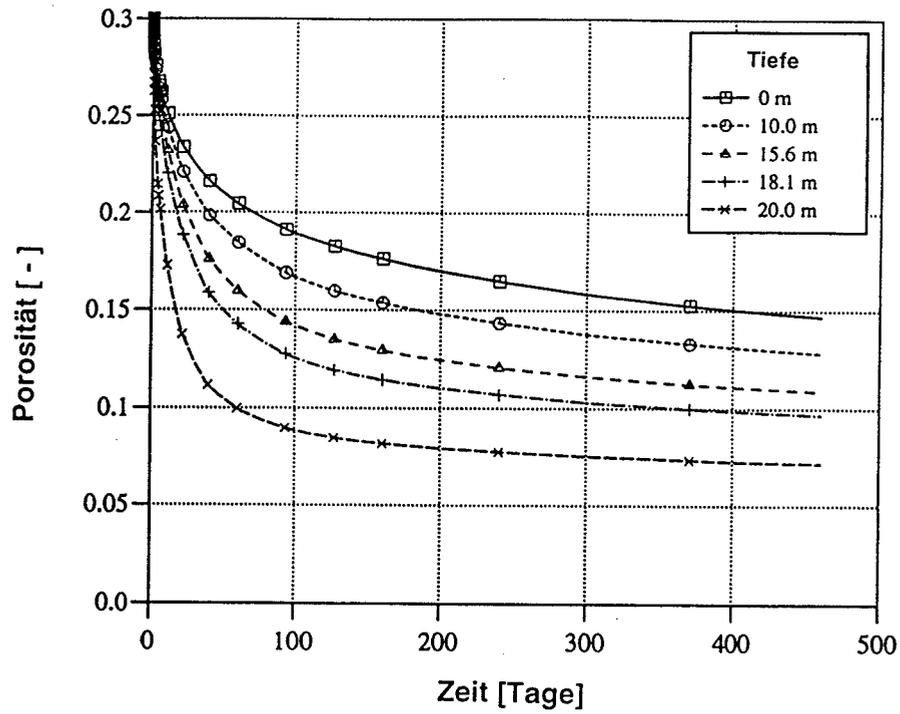


Abb. 4a: Porositätsentwicklung im Verschlußbereich eines HLW - Endlagerbohrloches für eine Zwischenlagerzeit von 40 Jahren

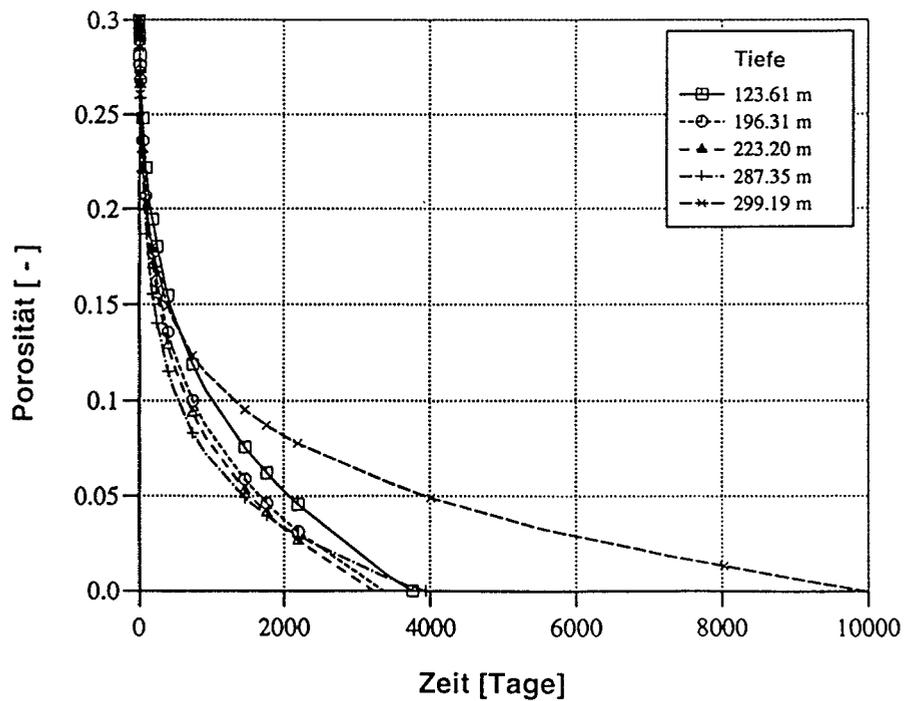
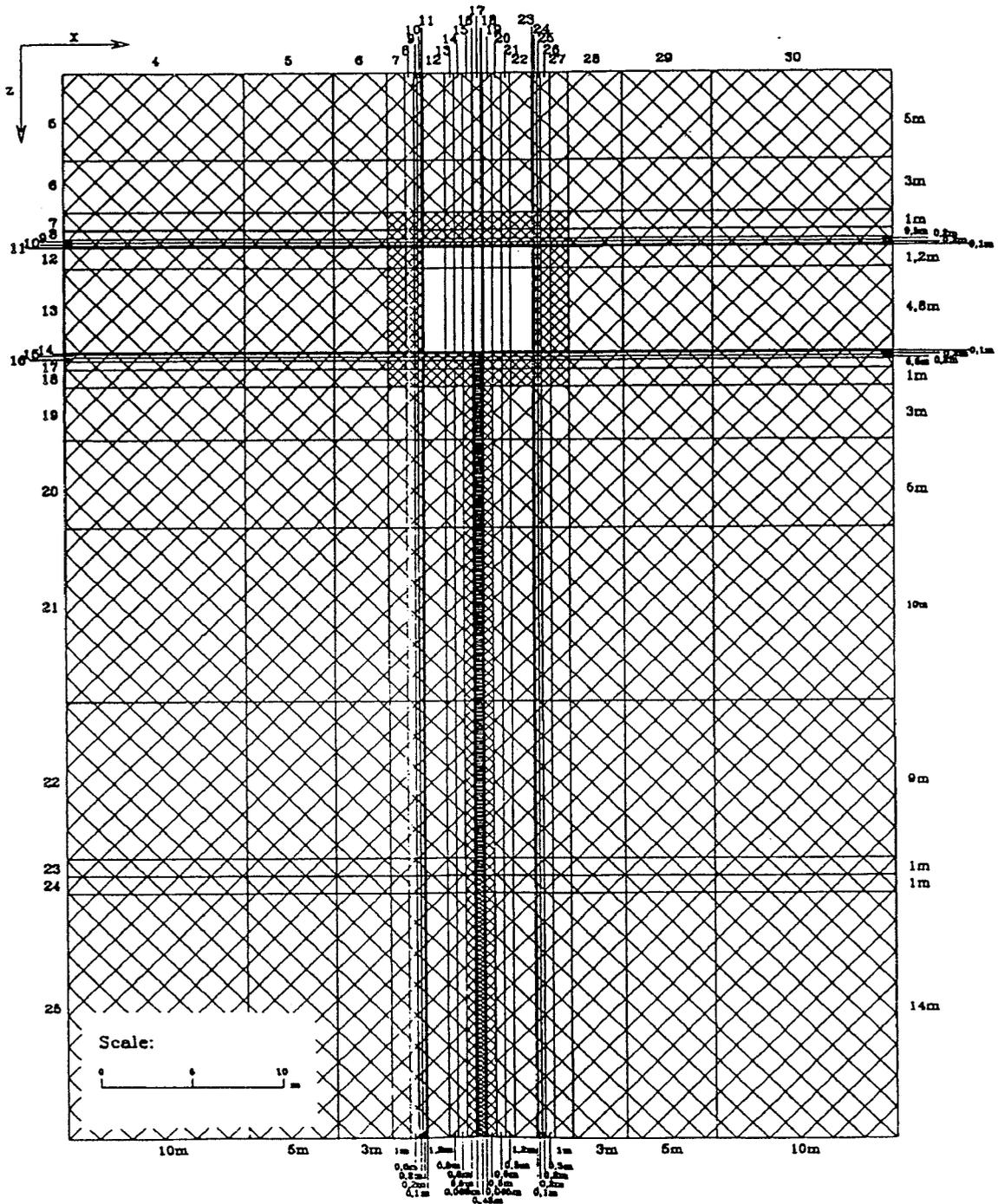


Abb. 4b: Porositätsentwicklung im Ringspalt eines HLW - Endlagerbohrloches für eine Zwischenlagerzeit von 40 Jahren



Legend:

- | | | | |
|--|-----------------------|--|----------------|
| | Undisturbed rock mass | | Canister stack |
| | Disturbed zones | | salt grit |
| | Disposal drift | | Borehole seal |



Abb. 5: Finite-Differenzen Modell zur Berechnung der Gasdruckentwicklung in einem HLW-Endlagerbohrloch

Die Wasserstoffproduktion innerhalb des HLW-Bohrloches resultiert aus der Freisetzung von Wasser aus dem Steinsalz, welche nach Spies et al. (1993) ca. 2 kg pro Bohrlochmeter beträgt (vgl. Abb. 6). Die obere Kurve in Abb. 6 zeigt den zeitlichen Verlauf der Wasserfreisetzung, die untere Kurve die resultierende Wasserstoffproduktion bei einer Kokillenkorrosionsrate von 60 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$. Diese Korrosionsrate wurde Smailos et al. (1992) entnommen und gilt für einen Feinkomstahl TSTE 355, wie er für Pollux-Kokillen vorgesehen ist. Die Ausdehnung der Auflockerungszonen um die Einlagerungsstrecke und die Bohrlöcher wurde mit 2,0 und 0,5 m angesetzt.

Dem Berechnungsmodell wurde folgender zeitlicher Ablauf zugrundegelegt:

6 Monate Streckenauffahrung,
danach 6 Monate Wartezeit,
danach Bohren der Einlagerungsbohrlöcher innerhalb von 3 Monaten,
danach Einlagerung der HLW-Kokillen innerhalb von 2 Monaten,
danach instantane Einbringung des Bohrlochverschlusses.

Abbildung 7 zeigt die wichtigsten Ergebnisse der Berechnungen der Gasdruckentwicklung. Ein Vergleich der verschiedenen Ergebnisse erlaubt folgende Schlußfolgerungen:

Der maximale Bohrlochgasdruck beträgt ca. 3 MPa und wird berechnet im Fall:

- einer geringen Permeabilität des Bohrlochverschlusses
- einer geringen Permeabilität der Auflockerungszone
- einer hohen Permeabilität des Salzgruses im Ringspalt.

Der kleinste Bohrlochgasdruck beträgt ca. 1 MPa und wird berechnet im Fall:

- einer hohen Permeabilität des Bohrlochverschlusses
- einer hohen Permeabilität der Auflockerungszone.

Die maximale Gasaustrittsrate an der Sohle der Einlagerungsstrecke tritt vorübergehend ca. 20 Jahre nach dem Verschließen des Bohrloches auf und beträgt:

- 2,2 m^3/Tag für eine Verschußpermeabilität von $1\text{E}-15 \text{ m}^2$
- $2\text{E}-3 \text{ m}^3/\text{Tag}$ für eine Verschußpermeabilität von $1\text{E}-19 \text{ m}^2$.

Die Gasfreisetzungsraten in die Einlagerungsstrecke sind relativ klein und stellen weder in der Betriebs- noch in der Nachbetriebsphase ein Sicherheitsproblem dar.

Der berechnete maximale Gasdruck im Salzgrusersatz des Bohrloches von 3 MPa scheint akzeptabel zu sein. Es besteht jedoch die dringende Notwendigkeit, die in den Modellrechnungen ermittelte Porosität bzw. Permeabilität des kompaktierten Salzgruses sowie die Gültigkeit der Annahme einer Darcy-Strömung in geringpermeablen Medien durch geeignete Labor- oder In-situ-Versuche zu überprüfen.

5 Auslegung von In-situ-Experimenten zur Überprüfung der wirksamen Permeabilitäten

Die Salzgruskompaktierung hängt entscheidend von der von außen aufgeprägten Gebirgskonvergenz ab, welche im Verschußbereich weniger, im Bohrlochringspalt dafür um so mehr von der Wärmefreisetzung des HAW abhängig ist.

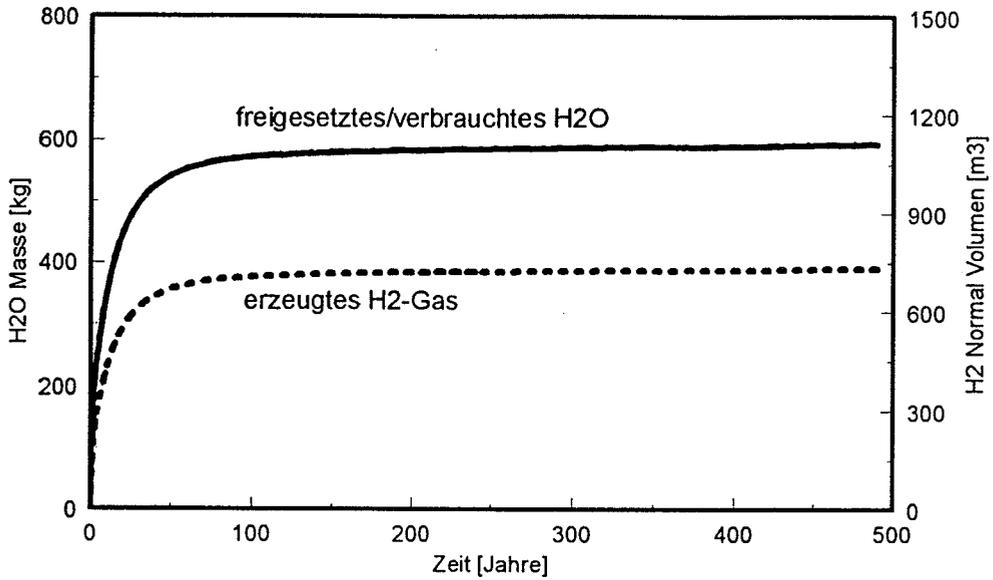


Abb. 6: Zeitliche Entwicklung der Wasserfreisetzung und der infolge der Kokillenkorrosion resultierenden Wasserstoffproduktion in einem HLW-Endlagerbohrloch

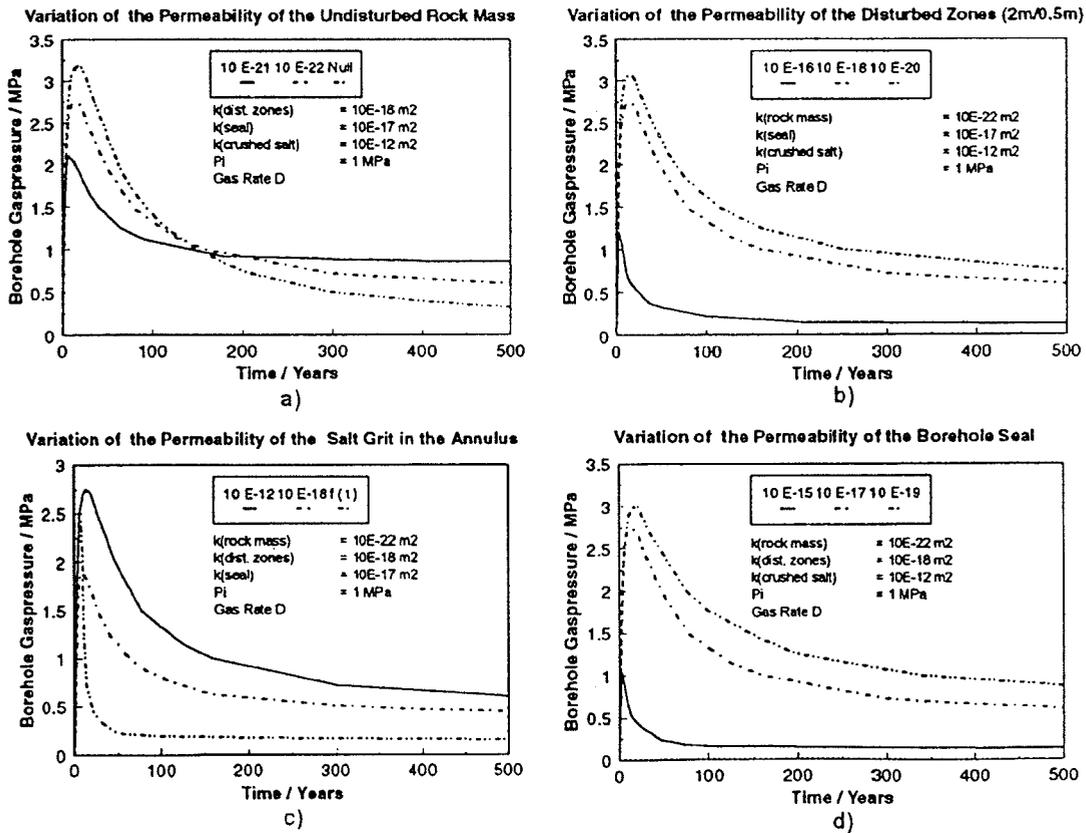


Abb. 7: Zeitliche Entwicklung des Gasdruckanstieges in einem HLW-Endlagerbohrloch

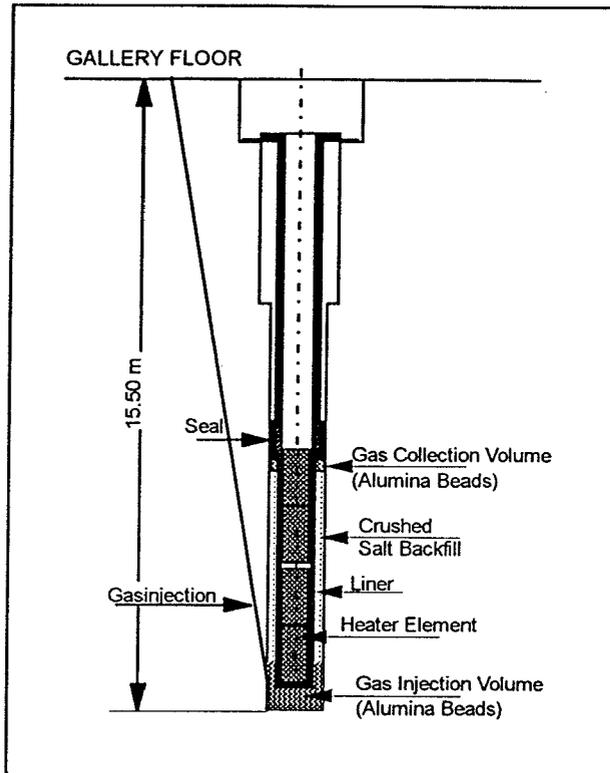


Abb.8: Auslegung des Versuches zur Untersuchung der Salzgruskompaktion im Ringspalt

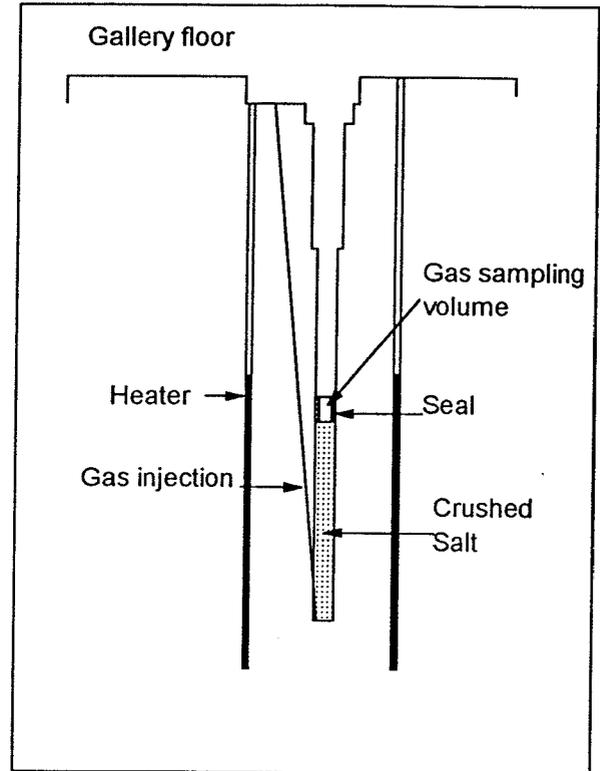


Abb.9: Auslegung des Versuches zur Untersuchung der Salzgruskompaktion oberhalb der Kokillensäule

Das Kompaktierungsverhalten und die Permeabilität von Salzgrus sind folglich sowohl im Verschlußbereich oberhalb der Kokillensäule als auch im Ringspalt zwischen den wärme-producingen Kokillen und dem Gebirge zu untersuchen, was aus meßtechnischen Gründen zwei separate Experimente erfordert. Diese sollen in der Phase II des DEBORA-Projektes im Salzbergwerk Asse durchgeführt werden.

In einem in Abb. 8 skizzierten Versuch 1 soll analog zu den Verhältnissen in einem Endlagerbohrloch die Salzgruskompaktierung im Ringspalt zwischen der Abfallsäule und dem Gebirge untersucht werden. Eine kontrollierte Aufheizung der simulierten Abfallsäule erlaubt es, eine Salzgruskompaktierung bis hin zu einer Restporosität von 1 - 2 % innerhalb von 12 bis 24 Monaten zu erreichen. Neben der Messung von Temperatur, Druck und Konvergenz im Ringspalt wird das Strömungsverhalten des über eine Schrägbohrung kontrolliert von unten in den kompaktierenden Salzgrus injizierten Stickstoffes in Abhängigkeit der verbleibenden Grusporosität bzw. Permeabilität untersucht. Der Geltungsbereich der Kompaktierungsmodelle von Salzgrus kann bei diesem Versuch über vergleichsweise große Parameterbereiche hinweg untersucht werden.

In dem in Abb. 9 skizzierten weiteren Versuch soll ein Bohrlochverschluß aus Salzgrus oberhalb der Kokillensäule im unteren Teil eines ca. 15 m tiefen Bohrloches durch eine 5 m hohe Salzgrusschüttung nachgebildet werden. Das Kompaktierungs- und Durchlässigkeitsverhalten des Salzgruses soll in gleicher Weise wie beim Versuch 1 untersucht werden. Um innerhalb der vorgesehenen Versuchsdauer von ein bis maximal zwei Jahren eine repräsentative Salzgrus-Kompaktierung zu erreichen, sollen Staberhitzer in mindestens vier peripheren Bohrlöchern betrieben werden.

6 Numerische Simulationsrechnungen zur Auslegung von Strömungsexperimenten zur Bestimmung der wirksamen Permeabilitäten

Die für die Gasausbreitung relevanten Strömungsparameter - die Permeabilität und die Porosität - können mit Hilfe der oben beschriebenen Durchströmungsversuche bestimmt werden. Ein solcher Versuch soll so einfach wie möglich angelegt sein, um klare Randbedingungen bei der technischen Konzeption zu schaffen und die anschließende Interpretation der Meßwerte zu erleichtern. Geplant ist daher ein Versuchsablauf, bei dem zunächst ein konstanter Gasdruck im Salzgrus eingestellt und dann eine plötzliche Änderung des Randdrucks aufgebracht wird. Die so erzeugte Druckwelle benötigt eine gewisse, von der Porosität und der Permeabilität abhängige Zeit, um den gegenüberliegenden Rand zu erreichen. Danach konvergiert die Gasdruckverteilung gegen einen stationären Verlauf.

Geplant sind drei Varianten dieses Versuchs, die sich hinsichtlich der Anfangs- und Randbedingungen unterscheiden und je nach Fortschritt des jeweiligen DEBORA-Experiments optimal einsetzbar sind. Bei Variante A steht das Gas zu Beginn unter Atmosphärendruck und am unteren Rand (Zustromrand) wird der Druck stufenförmig erhöht. Im ersten Augenblick des Versuchs ist der Druckgradient an der Zustromseite und damit der Gasmassenstrom theoretisch unendlich groß. Die Massenstromrate sinkt aber schnell ab und konvergiert gegen einen stationären Wert. Der Massenfluß auf der gegenüberliegenden Seite kann dagegen erst mit einer gewissen Verzögerung beobachtet werden. Er steigt dann relativ langsam an und konvergiert schließlich von unten gegen den stationären Wert.

Bei Variante B wird dagegen zunächst ein konstanter Überdruck im Salzgrus eingestellt. In diesem Fall wird der Gasdruck am oberen Rand (Abstromrand) schlagartig auf den Atmosphärendruck abgesenkt, während der Überdruck am Zustromrand aufrecht erhalten wird. Das Strömungssystem verhält sich sinngemäß wie bei Variante A, wenn Zu- und Abstromseite vertauscht werden. Aufgrund der nicht-linearen Kontinuitätsgleichung sind die korrelierenden Kurven aber nicht deckungsgleich (vgl. Abb. 10).

Variante C beginnt ebenfalls mit einem konstanten Überdruck im Gas und mit Öffnen eines Ventils am Abstromrand. Im Gegensatz zu Variante B wird hier jedoch der Zustromrand geschlossen, so daß kein Gas nachströmen kann. Der stationäre Zustand wird daher nicht durch einen konstanten Massenstrom gekennzeichnet sondern durch einen konstanten (atmosphärischen) Druck.

Bei den Varianten A und B läßt sich die Permeabilität aus den Randdrücken und dem stationären Massenstrom mit Hilfe einer analytischen Funktion berechnen. Die Porosität ergibt sich dann durch eine einfache inverse Modellierung des transienten Strömungssystems. Bei Variante C können die beiden Parameter nicht mehr entkoppelt bestimmt werden. In diesem Fall sind zwei Modellierungsschritte erforderlich.

Das Wertespektrum für die interessierenden physikalischen Größen, das im Verlauf der beiden DEBORA-Experimente zu erwarten ist, wurde durch mehrere Serien von Modellrechnungen ermittelt. Die Ergebnisse zeigen, daß die transiente Versuchsphase bei Porositäten über ca. 15 % sehr kurz sein wird, wobei zusätzlich mit sehr hohen Massenströmen zu rechnen ist. Sehr hohe Porositätswerte können also auf diesem Wege nicht ermittelt werden, weil genaue Messungen der zeitlich veränderlichen Größen unter diesen Umständen nicht möglich sind. Aus technischen Gründen sollen weiterhin die Rand- bzw. Anfangsdrücke einen Wert von acht bar nicht überschreiten. Unter diesen Einschränkungen geht der stationäre Massenstrom im Laufe des jeweiligen DEBORA-Experiments um etwa vier Größenordnungen zurück. Dabei sind Versuchsdauern zwischen wenigen Minuten und etwa einem Tag zu erwarten. Der Inhalt einer Standarddruckflasche Stickstoff wird auch bei hohen Porositäten wenigstens für ein Durchströmungsexperiment ausreichend sein.

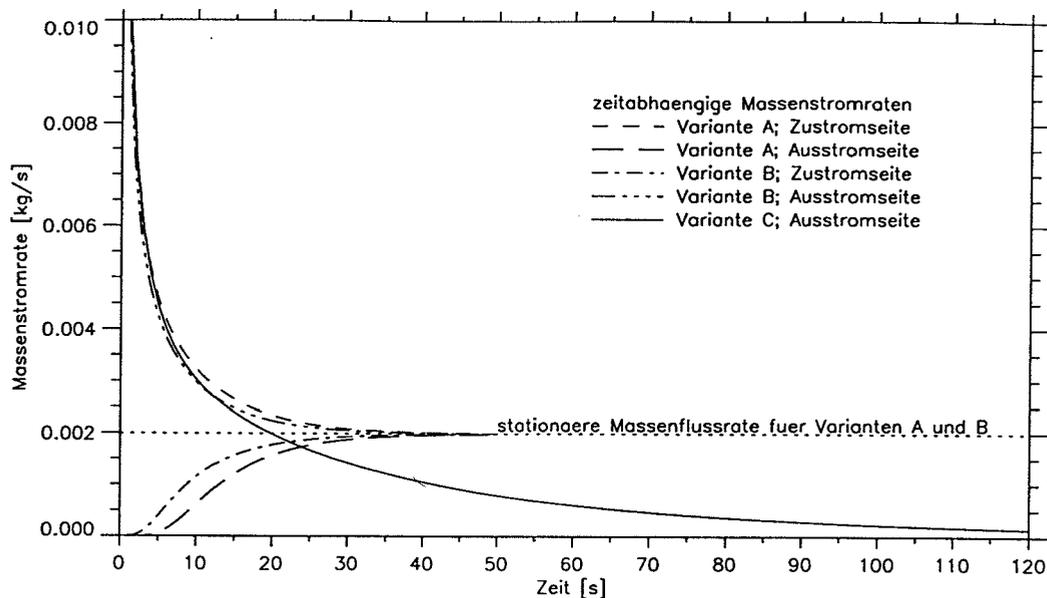


Abb.10: Transiente Massenstromraten bei Durchströmungsversuchen nach Variante A, B und C für einen beispielhaft angenommenen Zustand im Ringspalt ($k = 1.43 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$; $\Phi = 0.20$; $p_{\text{Zustrom/Anfang}} = 0.2 \text{ MPa}$)

7 Literatur

Bantle, 1991: Untersuchungen zum Absturz eines Endlagerbehälters mit Brennstababschnitten in ein Bohrloch hinsichtlich Aerosolfreisetzung in das Grubengebäude eines Endlagers, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 4918

BfS, 1990: Fortschreibung des Zusammenfassenden Zwischenberichtes über bisherige Ergebnisse der Standortuntersuchungen Gorleben vom Mai 1983, Bundesamt für Strahlenschutz, Bericht ET-2/90, Salzgitter

BMI, 1983: Sicherheitskriterien für die Endlagerung radioaktiver Abfälle in einem Bergwerk, Bundesgesetzblatt 35, 45 - 46

Draeger, 1985: Prüfröhrchentaschenbuch, Draegerwerk AG, Lübeck.

Golder Associates GmbH Celle, 1994: Modellierung des Entgasungsprozesses über die Saumzone und einen Bohrungsverschluß im Zusammenhang mit der Einlagerung wärmeerzeugender hochradioaktiver Abfälle in Bohrlochern, GSF-Contract No. 31/140190/93

GSF/ECN, 1992: The DEBORA-Project: Progress report July - December 1991, GSF-Institut für Tief Lagerung, Abteilungsbericht IFT 2/92

Hermann, A.G., Knipping, B., 1993: Waste Disposal and Evaporites - Contributions to Long-Term Safety, Springer Verlag, Berlin Heidelberg

Intera, 1993: ECLIPSE 100 User's Reference Manual 92A, Intera Petroleum Production Division, Abingdon, England

Jockwer, N., Mönig, J., Rothfuchs, T., 1990: Gas Liberation from Rock Salt Observed at Ambient and Elevated Temperatures in the HAW-Test Field at the Asse Salt Mine, Verlag TÜV Rheinland, ENC '90, Vol. IV, 2338-2342

Scheibel, G., Friehmelt, V., Schmitt, R., 1990: Voruntersuchung zum weiteren Vorgehen auf dem Gebiet Gebindeabsturz und Aerosolfreisetzung im Endlager, Battelle-Institut e. V., Abschlußbericht BF R 67.347-01 (Förderkennzeichen KWA 5902.7 des BMFT), Frankfurt/M..

Schlich, M., 1986: Simulation der Bewegung im natürlichen Steinsalz enthaltener Feuchte im Temperaturfeld, GSF-Institut für Tieflagerung, GSF-Bericht 2/86, München.

Smailos, E., Schwarzkopf, W., Kienzler, B., Köster, R., 1992: Corrosion of Carbon-Steel Containers for Heat-Generating Nuclear Waste in Brine Environments Relevant for a Rock-Salt Repository, Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 257, 399-406

Spies, Th., Prij, J., Rothfuchs, T., 1993: Sealing of HAW-boreholes in Salt Formations: Objectives and First Results of the DEBORA-Project. In: Proc. of the CEC-Workshop PEGASUS - Projects on effects of gas in underground storage facilities for radioactive waste, Brüssel, 11.-12.6.1993, CEC, EUR 14816 EN, S. 113 - 127

Spies, Th., Rothfuchs, T., Wieczorek, K., 1993: Content of moisture and hydrogen in a HLW-borehole as an important condition for the design of the borehole seal in a salt repository, Jahrestagung Kerntechnik '93, Tagungsbericht, S. 241 - 244

van den Horn, B. A., Prij, J., 1994: Thermo-mechanical Analyses of a backfilled borehole, Netherlands Energy Research Foundation ECN, ECN-C--93-045

Gemeinsamer GRS/PTE-Workshop:
Erzeugung und Verbleib von Gasen in Endlagern für radioaktive Abfälle

Braunschweig, Mai 1996

Neue Meßdaten zur Permeabilität in der Auflockerungszone

K. Wieczorek, GRS/BS

Einleitung

Es ist bekannt, daß im Steinsalz in der Umgebung von Hohlräumen (Strecken, Bohrlöcher) eine Auflockerungszone existiert, die sich durch Verformungen infolge der Spannungsumlagerungen bei der Hohlraumerstellung ausbildet (siehe Abb. 1). Das Durchlässigkeitsverhalten einer solchen Auflockerungszone ist offenbar von entscheidender Bedeutung für die Wirksamkeit von Bohrloch- bzw. Streckenverschlüssen.

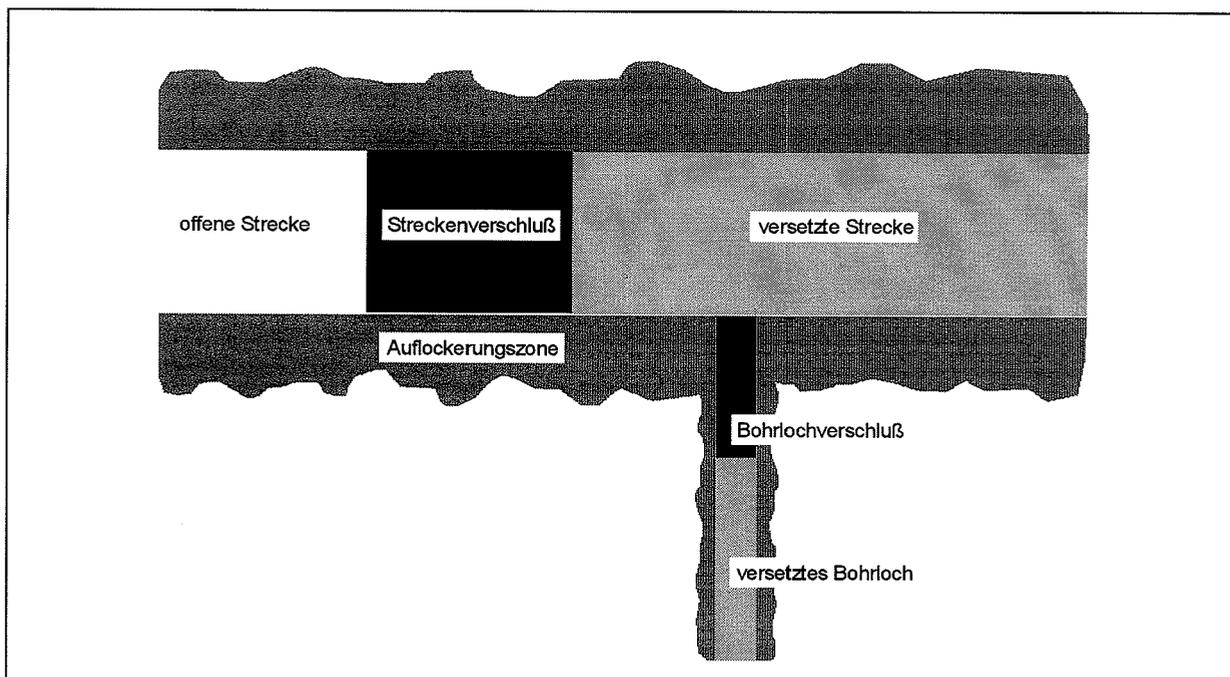


Abb. 1: Auflockerungszone um Strecken und Bohrlöcher

Das Projekt "Untersuchungen zur Auflockerungszone um Hohlräume im Steinsalzgebirge", das vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) unter dem Kennzeichen 02 C 0425 7 (bis 31.12.1995: 02 C 0204 5) gefördert wird, soll Daten zur hydraulischen Charakterisierung der Auflockerungszone bereitstellen. Es gliedert sich in einen In-situ-Teil, begleitende Labormessungen sowie Modellrechnungen zur Versuchsauslegung und Interpretation.

In dem vorliegenden Papier wird ein kurzer Überblick über das Projekt gegeben. Anschließend werden erste Meßergebnisse dargestellt.

Projektziele und Versuchsprogramm

Primäres Ziel der Untersuchungen ist die Charakterisierung der Auflockerungszone in Hinsicht auf ihre hydraulischen Parameter. Dabei sind als mögliche Fließmedien sowohl Gas als auch Flüssigkeit sowie Zweiphasensysteme zu berücksichtigen. Die zu bestimmenden Materialparameter sind damit die Permeabilität, die Porosität, die relativen Permeabilitäten (Gas/Flüssigkeit) in Abhängigkeit von der Flüssigkeitssättigung des Porenraums sowie die Kapillardruckkurven.

Aufgrund der technischen Schwierigkeiten bei der Bestimmung der interessierenden Parameter kommt als zusätzliches Projektziel die Weiterentwicklung von Verfahren zur Bestimmung hydraulischer Materialparameter für extrem dichte Gesteine hinzu.

Ein drittes Ziel, das aufgrund der zeitlichen Begrenzung des Projekts nicht unmittelbar zu erreichen ist, ist die Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der Auflockerungszone. Möglicherweise läßt sich jedoch eine Kopplung zwischen den hydraulischen Eigenschaften und der mechanischen Geschichte des Salzes herstellen, so daß die zeitliche Entwicklung der Auflockerungszone mit Hilfe von mechanischer Modellierung zu erfassen ist.

Zur Erreichung der Projektziele wurde ein Versuchsprogramm aufgestellt, das die folgenden Schwerpunkte enthält:

1. Durchführung von In-situ-Messungen: Diese umfassen
 - die Messung der (Gas-) Permeabilität des Steinsalzes in einem untertägigen Versuchsfeld in verschiedenen Abständen von einer Strecke,
 - die Injektion einer Flüssigkeit (Salzlauge) ins Steinsalz und
 - die Bestimmung ihrer Ausbreitung mit geoelektrischen Verfahren.

2. Laborversuche: Gewisse Materialparameter, die für das hydraulische und mechanische Verhalten wichtig sind, lassen sich nur im Laborversuch bestimmen. Außerdem müssen Kalibrierversuche für die geoelektrischen Messungen im Labor durchgeführt werden.
3. Modellierung: Modellrechnungen sind zur Auslegung der Versuche sowie zur Interpretation und Konsistenzüberprüfung der Einzelergebnisse notwendig.

In-situ-Versuchsanordnung und -durchführung

Die In-situ-Experimente werden in einem Versuchsfeld auf der 875-m-Sohle des Salzbergwerks Asse durchgeführt. Einen Überblick über die Versuchsanordnung gibt Abb. 2.

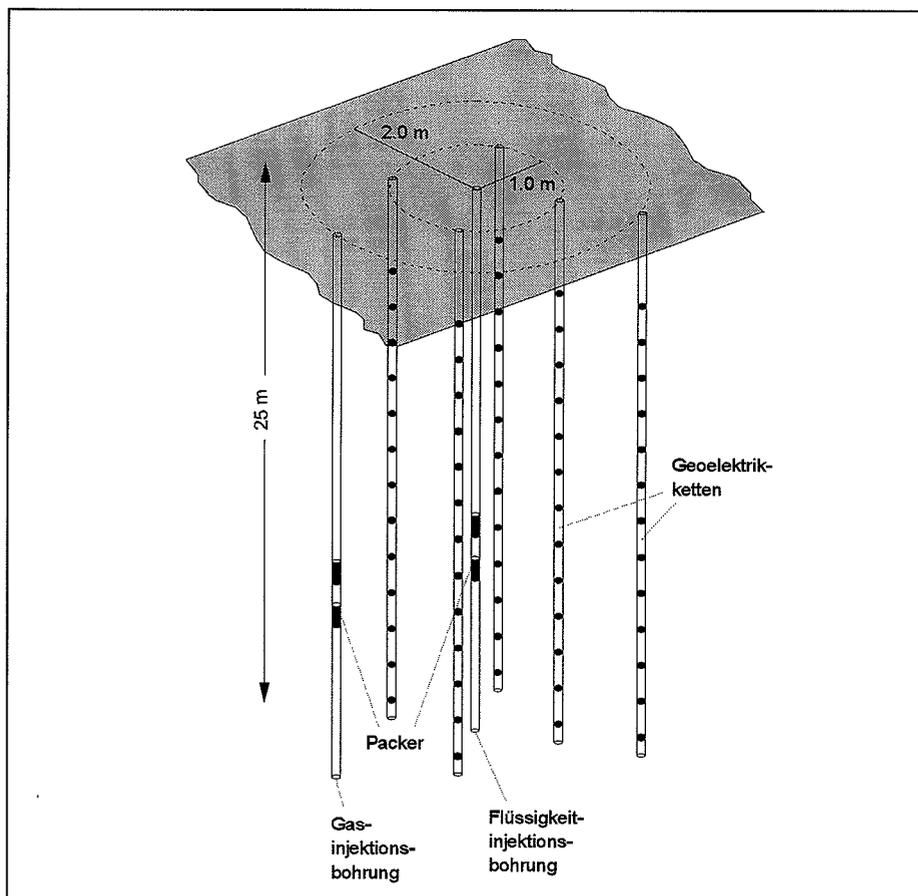


Abb. 2: Versuchsanordnung

Zwei parallele vertikale Bohrlöcher von je 25 m Tiefe dienen zur Durchführung der Gaspermeabilitätsmessungen bzw. der Flüssigkeitsinjektionstests. Das Flüssigkeitsinjektions-

bohrloch ist von fünf weiteren Bohrlöchern umgeben, die mit Geoelektriksonden instrumentiert sind. Drei zusätzliche Geoelektrikprofile auf der Streckensohle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in Abb. 2 gezeigt.

Im Gasinjektionsbohrloch werden Permeabilitätsmessungen in unterschiedlichen Tiefen durchgeführt, um ggf. eine Abhängigkeit der Permeabilität vom Abstand von der Strecke festzustellen. Flüssigkeitsinjektionstests sind in zwei Tiefen (ca. 2 m und ca. 20 m unter der Sohle) geplant. Bei diesen soll Salzlauge ins Gebirge injiziert werden. Da der Wassergehalt des Steinsalzes in direkter Weise mit seiner elektrischen Leitfähigkeit gekoppelt ist, kann die Ausbreitung der Lauge um das Injektionsintervall durch geoelektrische Messungen verfolgt werden.

Die Flüssigkeitsinjektionstests befinden sich noch in der Vorbereitungsphase; erste Ergebnisse existieren zu den Permeabilitätsmessungen, auf die hier weiter eingegangen werden soll.

Abb. 3 ist eine schematische Darstellung der Apparatur für die Gasinjektionstests. Mittels

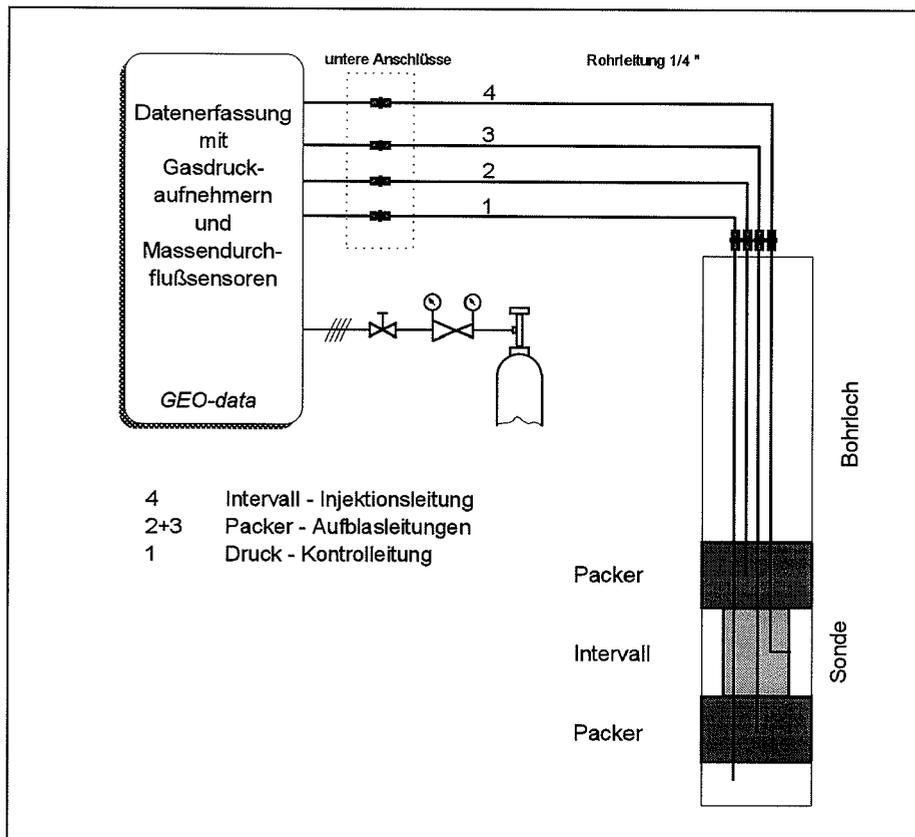


Abb. 3: Meßsystem für die Gasinjektionstests

eines Doppelpackersystems wird jeweils ein 1 m langer Bereich des Testbohrlochs abgedichtet und mit Stickstoff als Fließmedium befüllt. Die Tests werden als Pulsinjektionstests durchgeführt, d.h. auf eine kurze Injektionszeit mit großer Fließrate, bei der ein Gasdruck bis zu 35 bar aufgebaut wird, folgt eine Schließphase, während der der weitere Druckverlauf beobachtet wird. Die Meßwerte werden durch eine Datenerfassungsanlage kontinuierlich registriert.

Die Dichtelemente des Packersystems werden ebenfalls durch Stickstoff an die Bohrwand angepreßt, der maximale Packerdruck beträgt dabei 45 bar. In Zukunft soll allerdings ein Packersystem eingesetzt werden, das mit Flüssigkeit (Öl) angekoppelt wird, da bei den bisherigen Tests erhebliche Dichtheitsprobleme auftraten.

Vor Beginn der eigentlichen Versuche wurde das Packersystem in einem Stahlrohr eingebaut und auf Dichtheit geprüft. Dabei wurde festgestellt, daß Gasverluste in den Dichtelementen auftraten, die zu einem Druckanstieg im Testintervall führten. Allerdings war der Druckanstieg so gering (ca. 20 mbar/Tag), daß es zunächst gerechtfertigt erschien, dieses System für die Gasinjektionstests einzusetzen und die Meßkurven mit dem ermittelten Wert zu korrigieren. Abb. 4 zeigt den gemessenen und den korrigierten Druckverlauf des ersten Gasinjektionstests, der in einer Bohrlöchtiefe von 2 m unter der Sohle durchgeführt wurde.

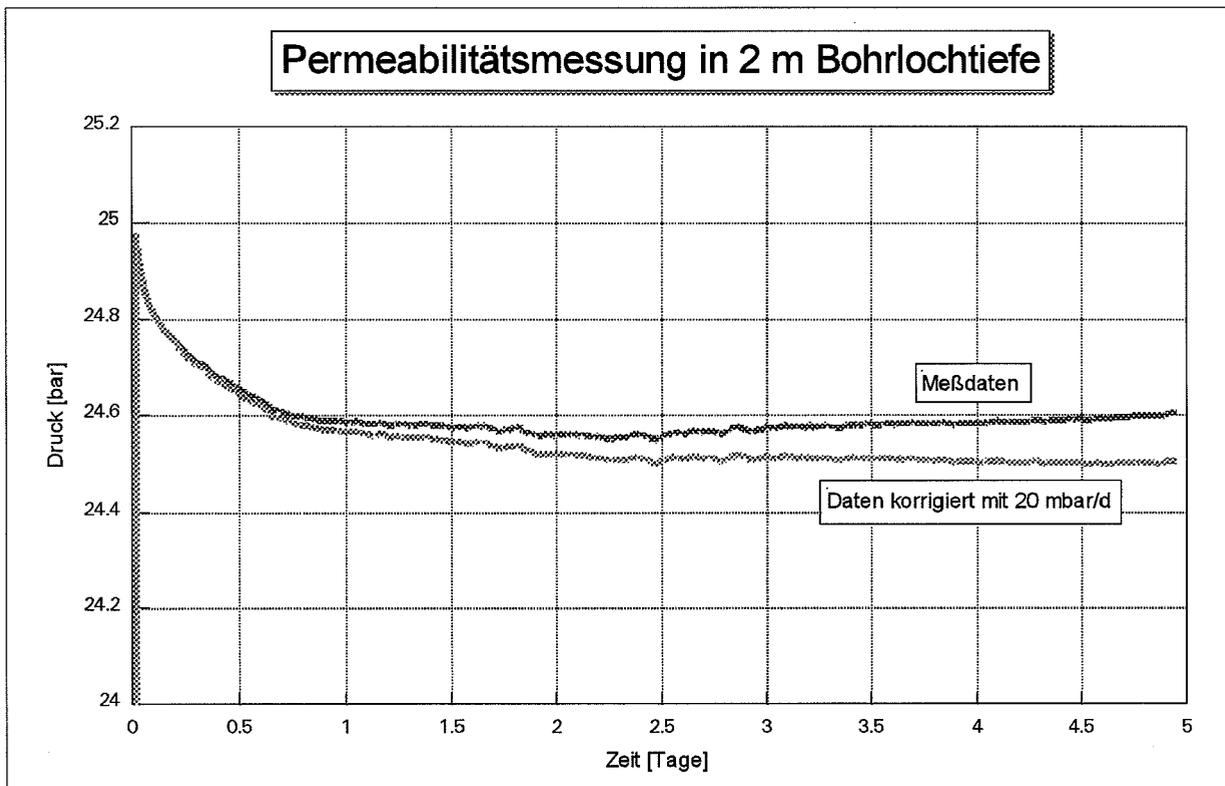


Abb. 4: Ergebnis eines Gasinjektionstests in 2 m Bohrlöchtiefe

Bei nachfolgenden Versuchen wurde allerdings festgestellt, daß sich die Undichtheit des Packersystems verstärkte, so daß eine Korrektur der Meßkurven nicht mehr möglich war. Aus diesem Grund werden hier nur die Ergebnisse der ersten Messung vorgestellt, wobei zu berücksichtigen ist, daß die im folgenden ermittelten Permeabilitätswerte - unter anderem wegen der Zuflüsse aus den Dichtelementen - als Abschätzungen nach unten anzusehen sind.

Auswertung eines Gasinjektionstests

Der Gasinjektionstest in 2 m Bohrlochtiefe wurde durch Vorwärtsmodellierung ausgewertet, die auf folgenden Grundlagen beruht.

Der Fluß in einem porösen Medium - als solches wird Steinsalz betrachtet - wird durch die Darcy-Gleichung beschrieben:

$$\frac{q}{A} = - \frac{k}{\eta_D} \text{grad } p$$

Dabei bedeutet q die Fließgeschwindigkeit, A den durchflossenen Querschnitt, k die Permeabilität, η_D die dynamische Viskosität und p den Druck. Durch Kombination mit der Kontinuitätsgleichung

$$\phi \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \frac{q}{A}) = W(t)$$

(mit der Porosität ϕ , der Fluidichte ρ und einem Quellterm $W(t)$) sowie der Zustandsgleichung

$$\frac{p}{p_a} = \left(\frac{\rho}{\rho_a} \right)^\gamma$$

(wobei γ das Verhältnis der spezifischen Wärmen des Fluids bedeutet; der Index a steht für atmosphärische Bedingungen) erhält man daraus die Differentialgleichung

$$\phi \frac{\partial}{\partial t} (p^{1/\gamma}) = \text{div} \left(\frac{k\gamma}{\eta_D} p \text{grad}(p^{1/\gamma}) \right) + W(t) \frac{p_a^{1/\gamma}}{\rho_a}$$

(vgl. Peterson et al., 1985).

Für die Auswertung des Gasinjektionstests wurde ein eindimensionales Finite-Differenzen-Programm eingesetzt, das die obige Differentialgleichung numerisch löst. Dabei wurde ein Modell betrachtet, das das Bohrloch (als Medium mit Porosität 1 und sehr hoher Permeabilität) und das umgebende Steinsalz (als homogenes Medium mit 0.2 % Porosität und je nach Rechnung wechselnder Permeabilität) umfaßt. Die auftretenden Parameter sind mit

Ausnahme von k und ϕ bekannt. Insbesondere ist $W(t)$ im Fall eines Pulsinjektionstests 0; die Modellierung beginnt zum Zeitpunkt des Anfangs der Einschließphase. Ein Problem stellt die unbekannte Anfangsdruckverteilung im Porenraum des Steinsalzes dar; als nullte Näherung wurde ein konstanter Porendruck von 1 bar gewählt. Abb. 5 zeigt zwei berechnete Druckkurven für Permeabilitäten von 10^{-23} m^2 und 10^{-22} m^2 zusammen mit der korrigierten Meßkurve.

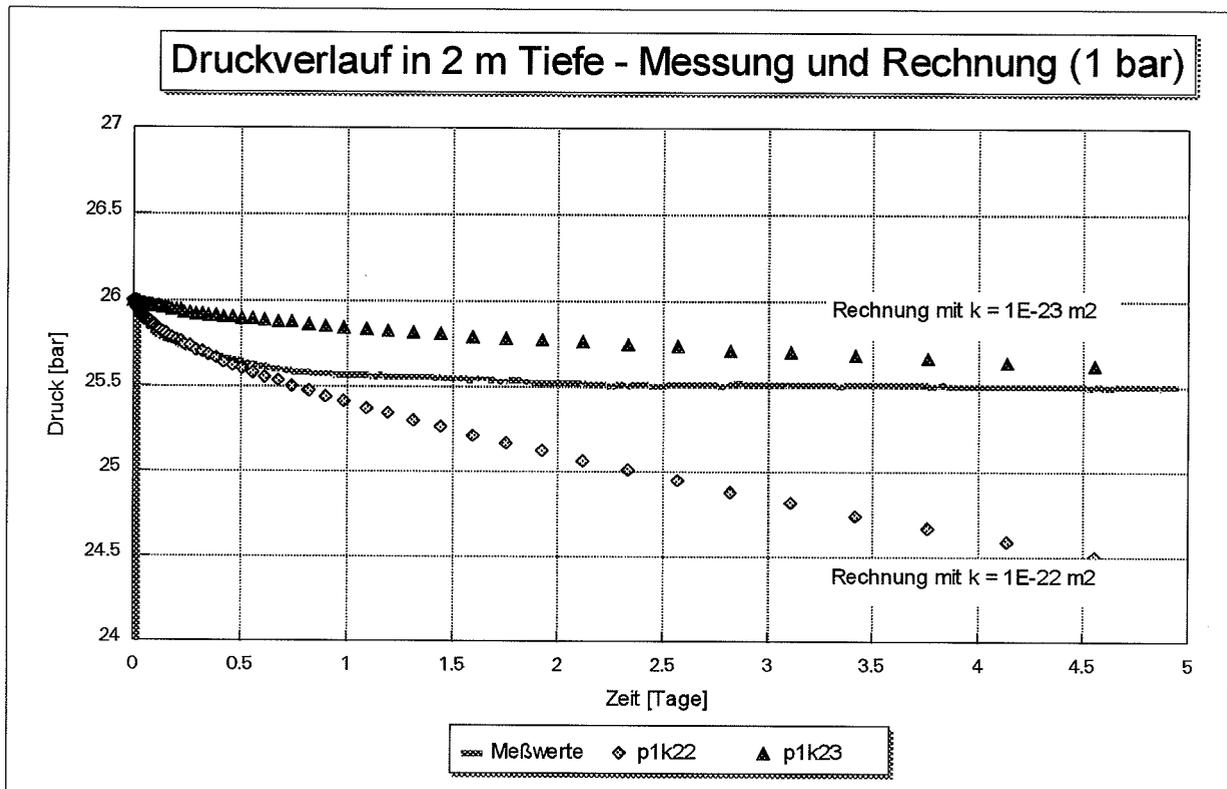


Abb. 5: Zwei berechnete Druckverläufe im Bohrloch für einen Anfangsporendruck von 1 bar im Vergleich zur korrigierten Meßkurve

Obwohl die Meßkurve von den beiden berechneten Kurven eingeschlossen wird, wird der Kurvenverlauf doch nur sehr schlecht angepaßt. Offenbar ist zur Modellierung eine realistischere Anfangsporendruckverteilung erforderlich. Einen räumlich konstanten Porendruck > 1 bar anzunehmen, ist jedoch unrealistisch: Da sowohl die Strecke als auch das Testbohrloch vor Versuchsbeginn eine gewisse Zeit offenstanden, muß bei einem Porendruck > 1 bar ein Fluß des Porengases vom Nahbereich des Hohlraums in den Hohlraum stattgefunden haben. Damit ist die Notwendigkeit gegeben, die Vorgeschichte eines Versuchs mitzumodellieren. Der Ansatz zur Modellierung der Vorgeschichte wird in Abb. 6 verdeutlicht.

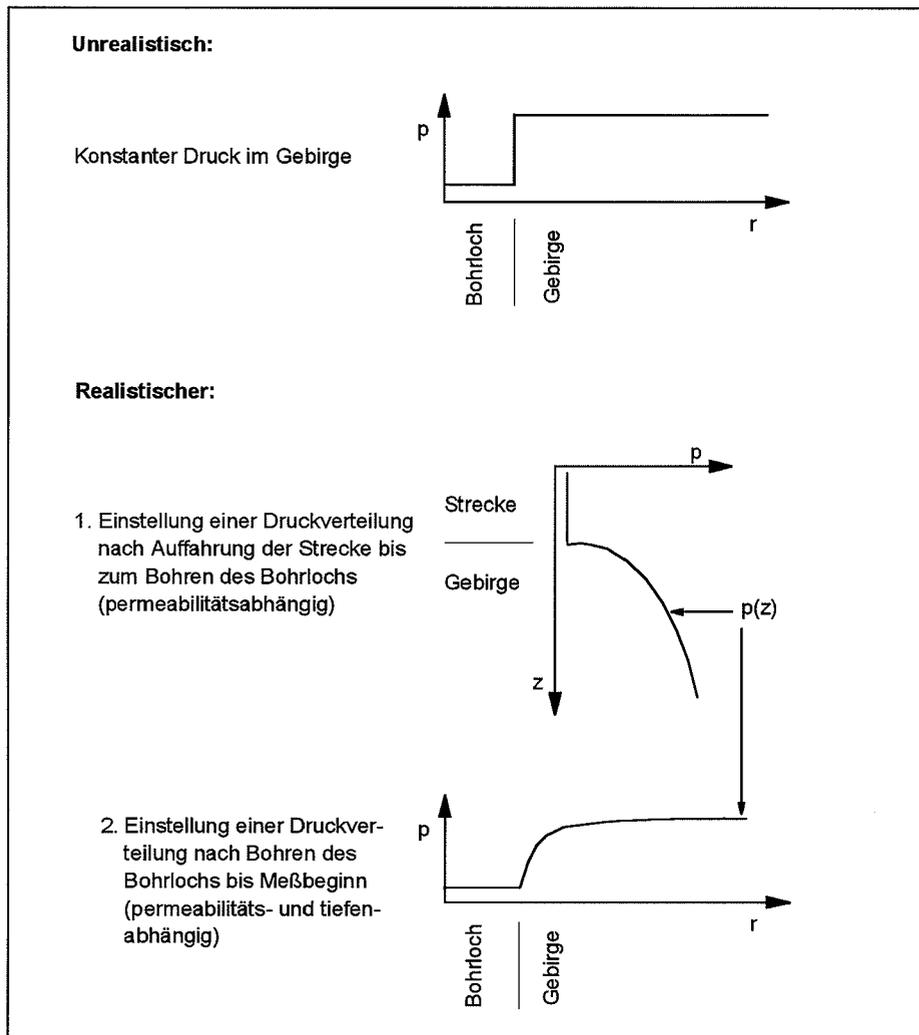


Abb. 6: Verteilung des Gasdrucks im Porenraum

In Abb. 6 oben ist der (unrealistische) Ansatz eines räumlich konstanten Porendrucks > 1 bar dargestellt. Stattdessen wird folgender Ansatz bevorzugt:

- Bei Auffahrung der Versuchsstrecke ist der Porendruck konstant; danach kommt es in Abhängigkeit von Porosität und Permeabilität des Gebirges zur Ausbildung einer (instationären) Druckverteilung, wie sie in Abb. 6, Mitte, angedeutet ist.
- Bei Auffahrung des Bohrlochs wiederholt sich dieser Vorgang, allerdings ist der "initiale" Porendruck bei Bohrlocherstellung nicht der Anfangswert bei Auffahrung der Strecke, sondern der Wert, der sich in der betrachteten Bohrlochtiefe (im vorliegenden Fall 2 m) inzwischen eingestellt hat (Abb. 6 unten).
- Bis zum Beginn des Gasinjektionstests stellt sich eine Druckverteilung ein, die dann als Anfangsverteilung für die Modellierung der Messung zugrundegelegt wird.

Alle drei Modellierungsschritte wurden für einen initialen Porendruck von 100 bar durchgeführt. Dabei müssen jeweils alle drei Schritte mit derselben Permeabilität und Porosität ausgeführt werden. Das bedeutet, daß bei jeder Modellierung der Messung mit einem Paar Permeabilität/Porosität auch die Modellierung der Vorgeschichte wiederholt werden muß.

In Abb. 7 ist das Ergebnis mehrerer derartiger Modellierungen zusammen mit der korrigierten Meßkurve dargestellt. Bei allen Rechnungen betrug die Porosität 0.2 %, für die Permeabilität wurden Werte von $2 \times 10^{-22} \text{ m}^2$, $3 \times 10^{-22} \text{ m}^2$ und $5 \times 10^{-22} \text{ m}^2$ eingesetzt.

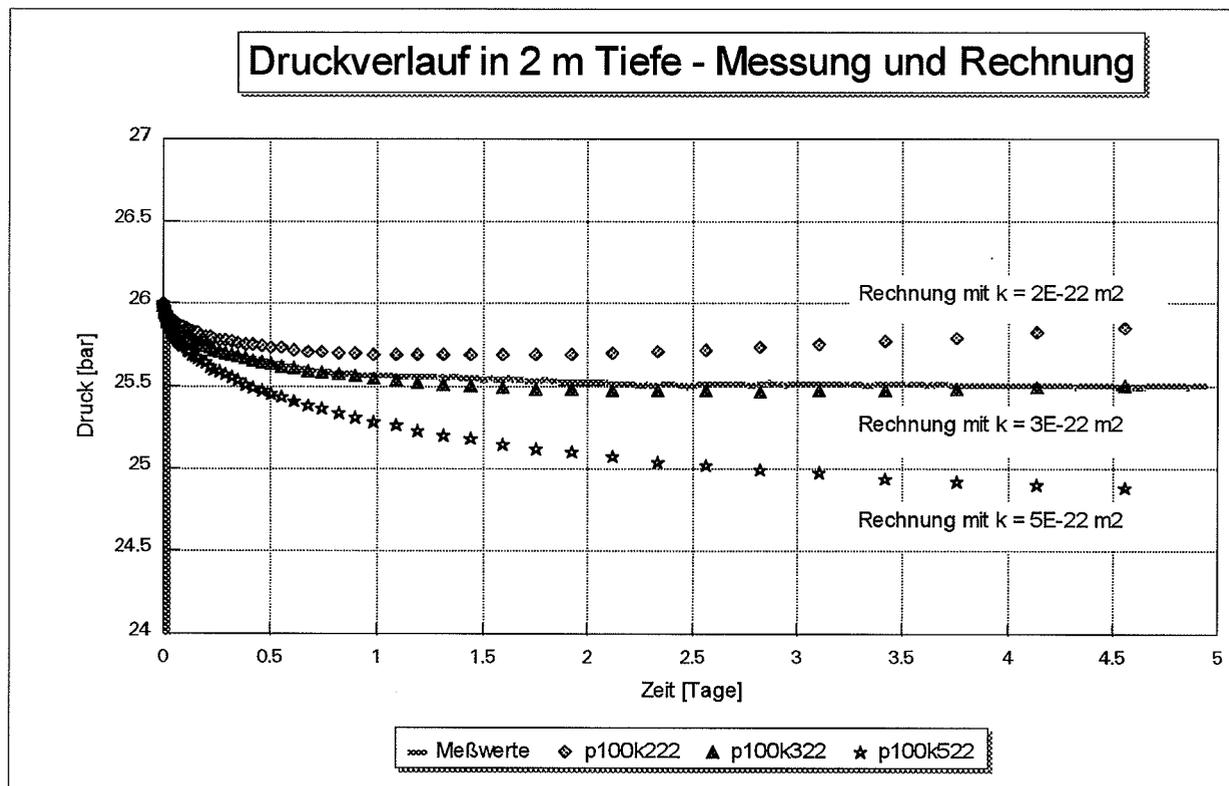


Abb. 7: Berechnete Druckentwicklung im Bohrloch für verschiedene Permeabilitäten mit Berücksichtigung der Vorgeschichte zur Erfassung der Anfangsdruckverteilung - Vergleich mit der korrigierten Meßkurve

Bei Betrachtung von Abb. 7 fallen folgende Punkte auf:

- Der Kurvenverlauf wird sehr gut angepaßt, insbesondere sind die Meßkurve und die für $k = 3 \times 10^{-22} \text{ m}^2$ berechnete Kurve nahezu gleich.
- Das Verfahren besitzt eine hohe Selektivität: Für vergleichsweise geringe Permeabilitätsunterschiede sind die Kurven deutlich verschieden.

Natürlich kann man aus diesem Ergebnis nicht schließen, daß die Gebirgspermeabilität 2 m unter der Sohle genau $3 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2$ beträgt. Stattdessen ist dieser Wert eher als Abschätzung nach unten zu sehen, und zwar aus folgenden Gründen:

- Die Gaszuflüsse aus den Dichtelementen ins Testintervall können höher sein als angenommen, dadurch würde ein zu geringer Druckabfall im Testintervall verursacht, der eine zu niedrige Permeabilität vortäuscht.
- Ein vermutlich vorhandener Gehalt des Steinsalzes an adsorptiv gebundener Feuchte wurde nicht berücksichtigt. Dieser kann die Gasausbreitung behindern, so daß man bei einem Gasinjektionstest nicht die absolute, sondern die effektive Permeabilität bestimmt, die erheblich geringer sein kann.

Als weitere Unsicherheit kommt die Wahl des initialen Porendrucks (vor Beginn der Streckenauffahrung) hinzu, bei der es sich im vorliegenden Fall eines einzelnen isolierten Injektionstests nur um eine mehr oder weniger plausible Schätzung handeln kann.

Um diese Unsicherheiten auszuräumen, sind Messungen mit einer zuverlässigen Apparatur in unterschiedlichen Bohrlochtiefen notwendig. Diese liefern dann auch die eingangs erwähnte Abhängigkeit der Permeabilität vom Streckenabstand, d.h. eine räumliche Permeabilitätsverteilung. Außerdem sind Labormessungen zur Bestimmung der relativen Permeabilitäten bei Teilsättigung mit Wasser notwendig, um den Übergang von der effektiven zur absoluten Permeabilität zu ermöglichen.

Zusammenfassung und Ausblick

Die bisherigen Ergebnisse der In-situ-Untersuchungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Es müssen hohe Anforderungen an das Meßsystem gestellt werden, um zu auswertbaren Ergebnissen zu kommen.
- Bei der Auswertung der Messungen muß eine realistische Anfangsdruckverteilung zugrundegelegt werden.
- Die Permeabilität des Salzes in 2 m Bohrlochtiefe ist sicher höher als 10^{-22} m^2 .

Die zukünftigen Arbeiten im Bereich der In-situ-Messungen schließen weitere Gasinjektionstests mit einer neuen, mit Flüssigkeit zu setzenden Packersonde ein, durch die die Freiheitsgrade im initialen Porendruck und der räumlichen Verteilung der Permeabilität reduziert werden sollen. Durch geoelektrische Messungen soll unter anderem der Wassergehalt des Salzes in situ vor Beginn der Flüssigkeitsinjektionstests ermittelt werden. Zusammen mit Laboruntersuchungen zur Ermittlung von relativen Permeabilitäten können damit Aussagen über absolute Permeabilitäten getroffen werden.

Literatur

Peterson, E., Lagus, P., Brown, J., Lie, K., 1985: WIPP Horizon In Situ Permeability Measurements - Final Report, SAND85-7166, Sandia National Laboratories, Albuquerque, New Mexico and Livermore, California.

**Gemeinsamer GRS/PTE-Workshop über
"Erzeugung und Verbleib von Gasen in Endlagern für radioaktive Abfälle"
30. - 31. Mai 1996, Braunschweig**

**Bestimmung des Diffusions- und Permeabilitätsverhaltens
von Wasserstoff
in Steinsalz und kompaktiertem Salzgrus**

Hanskurt Fröhlich

**Battelle Ingenieurtechnik GmbH
Eschborn**

**Claus- Rupert Hohenthanner
Technische Hochschule
Darmstadt**

**Dr. Siegfried Förster
Technische Universität Bergakademie
Freiberg**

**Im Auftrag des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft,
Forschung und Technologie**

Förderkennzeichen: 02 E 8492/3 und 02 E 8462/9

Einleitung

In Endlagern für radioaktive Abfälle in Steinsalzformationen muß in verschiedenen Bereichen mit der Bildung und Freisetzung von Wasserstoff gerechnet werden. Für eine langfristig sichere Endlagerung ist zu gewährleisten, daß hiervon keine Gefährdung für das Endlager ausgehen kann. Um fundierte Aussagen zum Verbleib oder Transport des Wasserstoffs treffen zu können, werden daher Daten über sein Permeations- und Diffusionsverhalten in Steinsalz benötigt.

Die im folgenden dargestellten Arbeiten hatten zum Ziel, das Permeabilitäts- und Diffusionsverhalten von Wasserstoff in Steinsalz und Steinsalzversatz in Abhängigkeit unterschiedlicher, praxisrelevanter Einflußparameter zu bestimmen bzw. über Modellansätze zu berechnen und damit Daten für die Beschreibung der Transportvorgänge von Wasserstoff in den verfüllten Bereichen eines Endlagers in Steinsalz bereitzustellen.

Voruntersuchungen

Um die verschiedenen Einflußparameter quantifizieren zu können, wurden die Salze auf ihre chemische und mineralogische Zusammensetzung sowie auf ihre Korngrößenverteilung analysiert und ihr Feuchtigkeitsgehalt und die Sorptionsisothermen bestimmt.

In Vorversuchen wurden verschiedene Techniken zur homogenen Kompaktion von Salzgrus und zur diffusionsdichten Einbettung der Salzproben erprobt, sowie der Einfluß des Probendurchmessers und der Salzaggregatgröße auf das Durchlässigkeitsverhalten überprüft. Diese Voruntersuchungen ergaben, daß eine Übertragbarkeit der Ergebnisse von Laboruntersuchungen auf die realen Endlagerverhältnisse nur dann sinnvoll ist, wenn der verwendete Salzgrus das gleiche Kornspektrum besitzt wie das für die Verfüllung der untertägigen Hohlräume vorgesehene Material. Ein Absieben der größeren Aggregate ist dabei zulässig. Resultierend aus diesen Ergebnissen und um eine Übertragbarkeit der Ergebnisse vom Labor auf das anstehende Gebirge zu gewährleisten, wurden die Hauptuntersuchungen nur mit Original Versatzmaterial und bei in-situ relevanten Gebirgsdrücken durchgeführt. Um Vergleiche mit gewachsenem Steinsalz zu ermöglichen, wurden auch Bohrkerne aus gewachsenem Steinsalz untersucht.

Ergebnisse der Permeabilitätsuntersuchungen

Die Untersuchungen wurden mit Salzgrus aus dem ehemaligen Salzbergwerk Asse aus unterschiedlichen Teufen (Stäbfurt- und Leine-Serie) und aus dem Grubenfeld Bernburg (Leine-Steinsalz) durchgeführt. Die Kompaktion des Salzes erfolgte als Vorkompaktion in einer Presse unter endlagertypischen Temperatur- und Feuchtebedingungen (LAW: 30 °C, 35 % rel Luftfeuchte; HAW: 150 °C). Die Endkompaktion wurde in den Meßzellen unter allseitigem Überlagerungsdruck erreicht. Die untersuchten Bohrkerne stammten vorwiegend aus dem Steinsalzbergwerk Asse, Stäbfurt-Serie. In Bild 1 sind die gemessenen Permeabilitäten als Funktion der

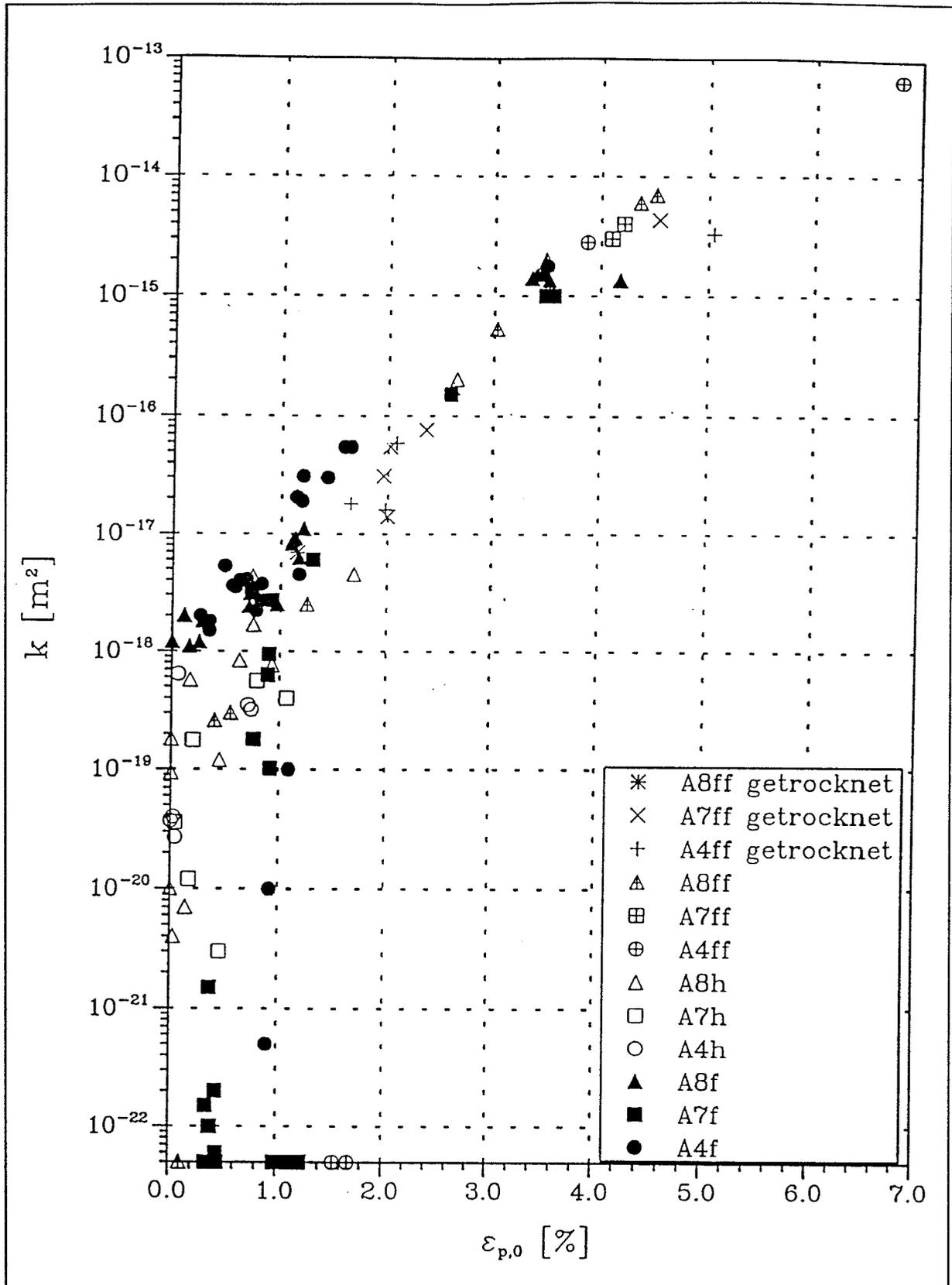


Bild 1: Permeabilität in Abhängigkeit von der totalen Porosität

totalen Porosität für die aus kompaktierten Salzgrus hergestellten Proben zusammengefaßt. Die Probenbezeichnung "A" steht für Asse-Salz; die Zahl für die Teufe, in der das Salz gewonnen wurde; die Bezeichnungen "f", "ff" bzw. "h" stehen für die Bedingungen unter denen das Versatzmaterial gelagert bzw. kompaktiert wurde ("f" entspricht Lagerbedingungen 30 °C; 35 % rel. Feuchte und Kompaktion bei Raumtemperatur; "ff" entspricht Lagerbedingungen 30 °C; 75 % rel. Feuchte und Kompaktion bei Raumtemperatur; "h" entspricht Lagerbedingungen 30 °C; 35 % rel. Feuchte und Kompaktion bei 150 °C).

Der experimentell nachgewiesene Zusammenhang zwischen Porosität und Permeabilität läßt zwei Bereiche erkennen. Im Bereich der totalen Porosität von ca. 7 % bis 1,5 % fällt die Permeabilität exponentiell von ca. $1 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ auf ca. $5 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$ ab. Sowohl der Einfluß der Salzart als auch die Salzfeuchte und die Herstellungsart (kalt oder heiß kompaktiert) haben in diesem Bereich nahezu keinen Einfluß auf die Permeabilität. Lediglich einige Proben aus den hygroskopischen Salzen aus 490 m und 700 m Teufe zeigten im Porositätsbereich zwischen 1,5 % und 5 % innerhalb weniger Tage einen zeitlichen Permeabilitätsabfall von bis zu 4 Zehnerpotenzen, bis auf die untere Permeabilitätsmeßgrenze. Die Probenporosität nach der Messung betrug dabei noch bis zu 2 %.

Ab Porositäten $< 1,5 \%$ sind Abhängigkeiten von o.g. Parametern bei allen Salzarten nicht mehr zu vernachlässigen. Besonders die aus feuchtem Salz gepreßten Proben sowie die Proben aus dem polyhalithaltigen Salz aus 700 m Teufe sind deutlich geringer durchlässig. Die Permeabilität fällt unterhalb dieser Porosität bei vielen Proben bis auf die untere Meßgrenze von $k = 5 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2$ steil ab.

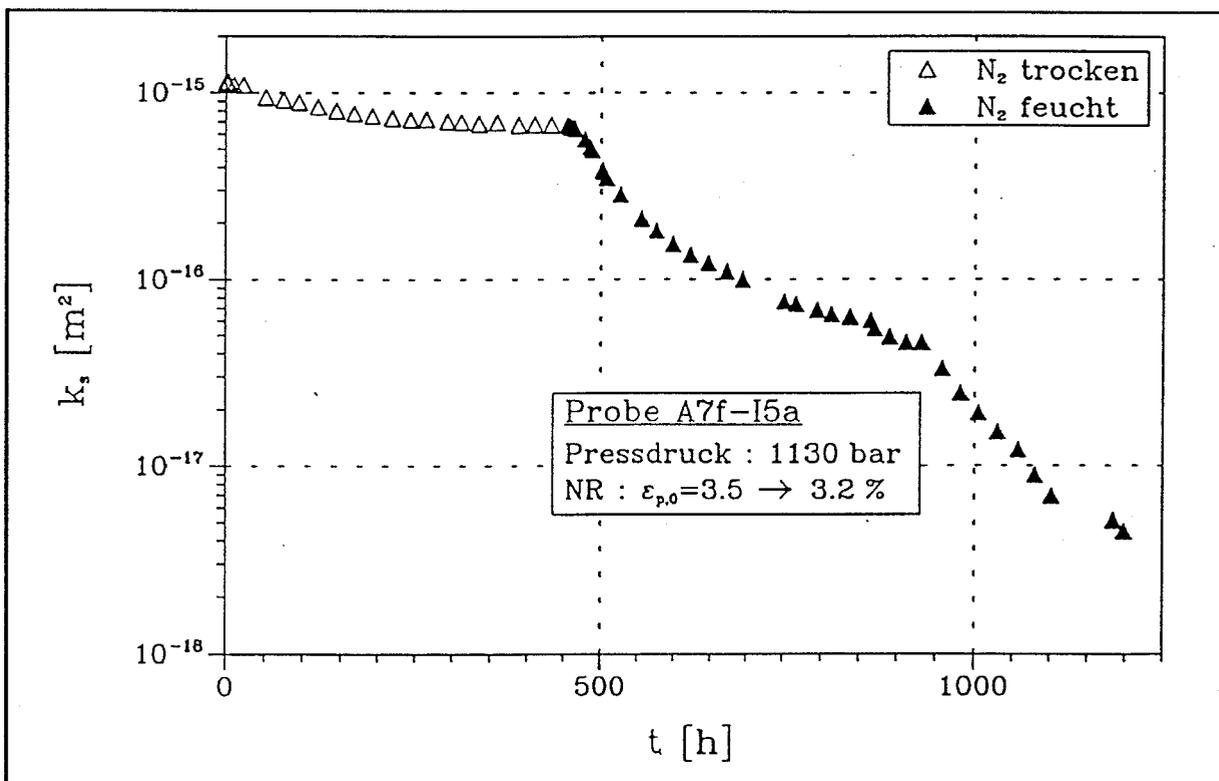


Bild 2: Einfluß der Feuchte auf den Permeabilitätsverlauf

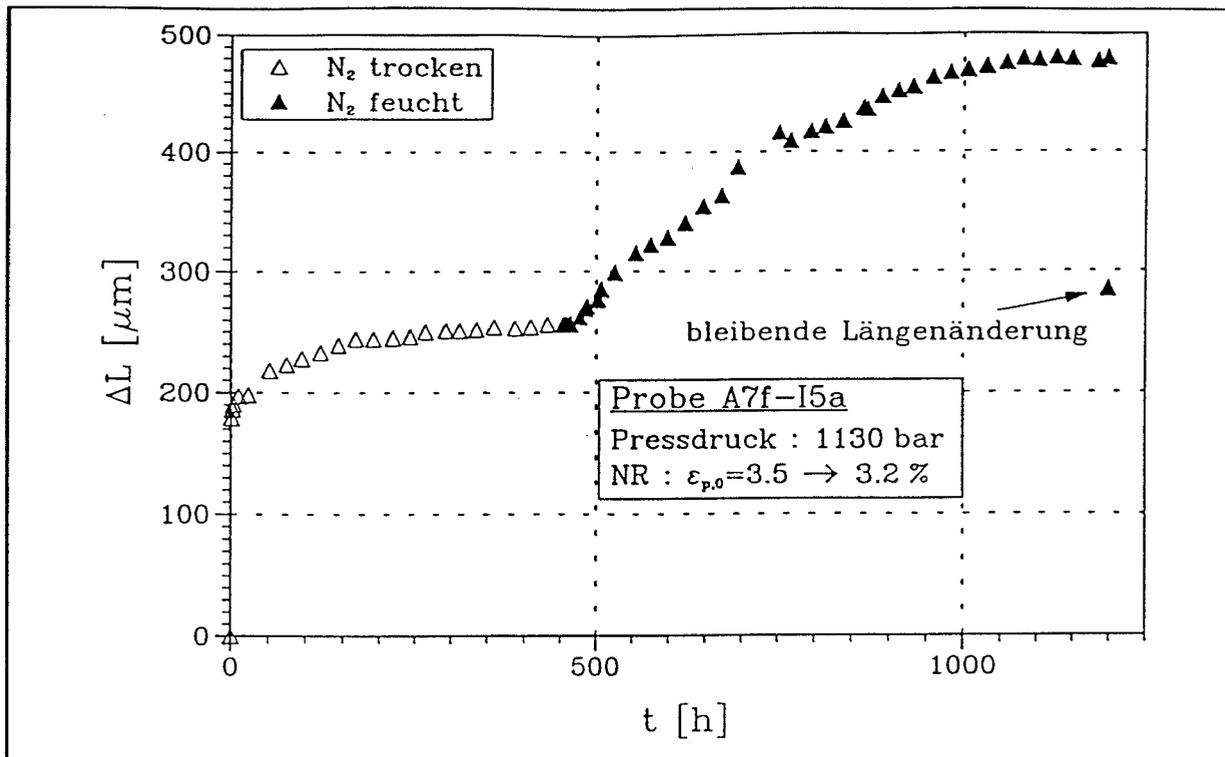


Bild 3: Zeitliche Längenänderung der Probe bei einem Überlagerungsdruck von 200 bar

Der Einfluß der Feuchte auf das Permeabilitäts- und das Nachkompaktionsverhalten der Modellsalzkerne ist exemplarisch in den Bildern 2 und 3 dargestellt. Die mit 200 bar Überlagerungsdruck belastete Probe wurde anfänglich mit trockenem und ab einer Versuchszeit von 450 h mit befeuchtetem Stickstoff durchströmt. Die Permeabilität nimmt während der Messungen mit dem trockenem Stickstoff nur geringfügig ab. Die Probenlänge ändert sich nach einem Sprung infolge des aufgebrachteten Überlagerungsdruckes nur noch gering. Das anschließende Durchströmen mit befeuchtetem Stickstoff führt zu einer weiteren drastischen Abnahme der Permeabilität über mehrere Zehnerpotenzen und zu einer merklichen Längenänderung. Diese Längenänderung zeigt deutlich, daß durch die Beaufschlagung der Probe mit Feuchtigkeit sich die Permeabilität nicht nur dadurch verringert, daß der Porenraum mit Feuchte beladen wird, sondern daß auch die Kriechkompaktion beschleunigt wird.

Entscheidend für die Permeabilität eines porösen Stoffes ist die für das Strömungsmedium zugängliche Porosität. Zu ihrer Bestimmung wurden verschiedene Methoden untersucht. Die Bestimmung der zugänglichen und der Vergleich mit der totalen Porosität zeigte, daß die Kompaktionsdauer und der Kompaktionsdruck den entscheidenden Einfluß auf das Verhältnis dieser beiden Hohlraumanteile im kompaktierten Salzgrus haben. Bei Proben, die mit niedrigem Kompaktionsdruck und langer Kompaktionszeit hergestellt wurden, ist der Unterschied zwischen totaler und zugänglicher Porosität deutlich geringer als bei den mit hohem Druck kompaktierten Proben, Bild 4.

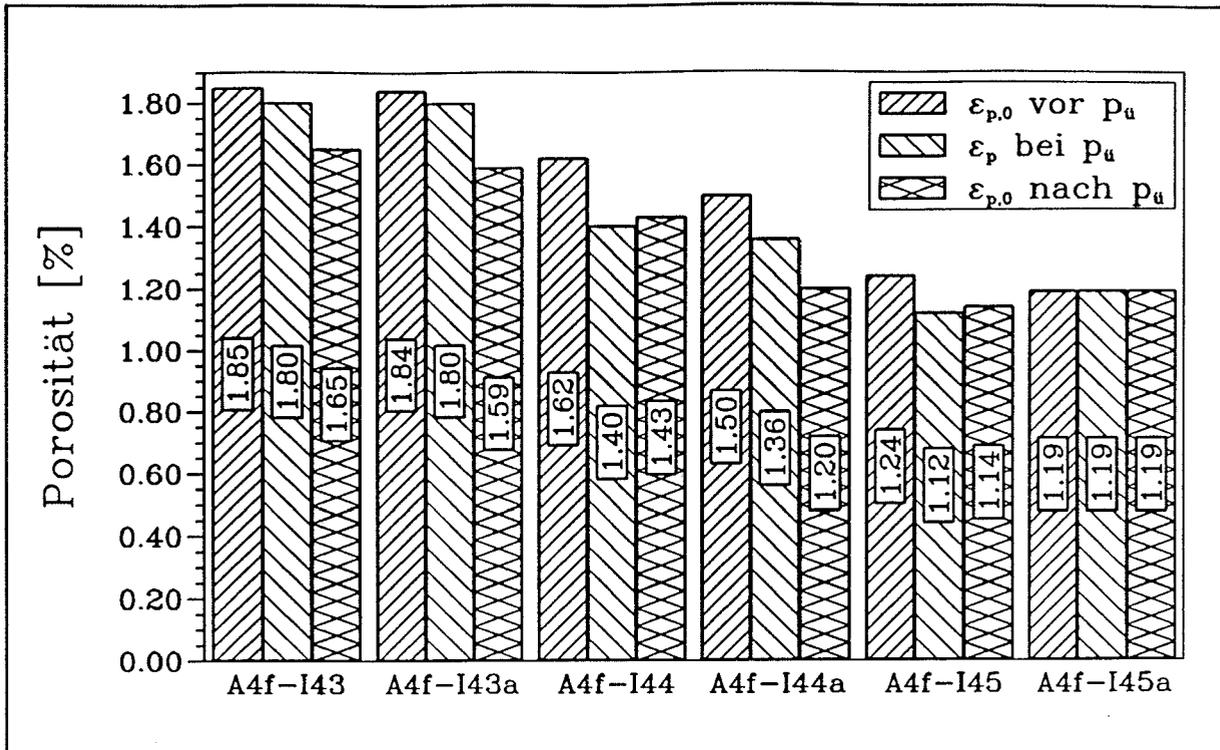


Bild 4: Vergleich der totalen Porosität vor und nach Belastung mit einem Überlagerungsdruck mit der zugänglichen Porosität bei Überlagerungsdruck. Proben wurden mit 1500 bar 10 min (I43), 30 min (I44) und 60 min (I45) lang kompaktiert.

Der Einfluß des Überlagerungsdruckes auf das Permeabilitätsverhalten ist in Bild 5 dargestellt. Bei Langzeituntersuchungen mit einem Überlagerungsdruck von 200 bar (Kriechkompaktion) ist zwischen Proben mit größerer ($k > 10^{-15} \text{ m}^2$) und geringerer Anfangspermeabilität zu unterscheiden. Bei großer Anfangspermeabilität (geringe Kompaktionsdichte bzw. große Porosität) ist - unabhängig von der Salzart - der Einfluß des Überlagerungsdruckes auf die zeitliche Permeabilitätsabnahme gering. Je kleiner jedoch die Anfangspermeabilität, desto größer die zeitliche Permeabilitätsabnahme, wobei diese von der Salzart und von der Salzfeuchte abhängig ist. Bei intensiv getrockneten Salzkernen ist auch bei kleiner Initialpermeabilität der Einfluß des Überlagerungsdruckes auf die zeitliche Permeabilitätsabnahme vernachlässigbar.

Im Rahmen der Permeabilitätsmessungen wurden auch die aus dem Auswerteverfahren (Darcy-Gleichung) resultierenden Einflüsse wie Gleitströmung, Turbulenzeffekte sowie Porenstruktur und deren Einfluß auf die Genauigkeit der Permeabilitätsmessung untersucht. Die aus dem Auswerteverfahren resultierenden Abweichungen zwischen der gemessenen "scheinbaren" und der "wahren" Permeabilität sind zwar durch entsprechende Messungen nachweisbar, jedoch spielen sie im Vergleich zu den oben genannten Einflüssen eine untergeordnete Rolle.

Die dargestellten Ergebnisse resultieren aus Permeabilitätsmessungen an über 400 Salzkernproben.

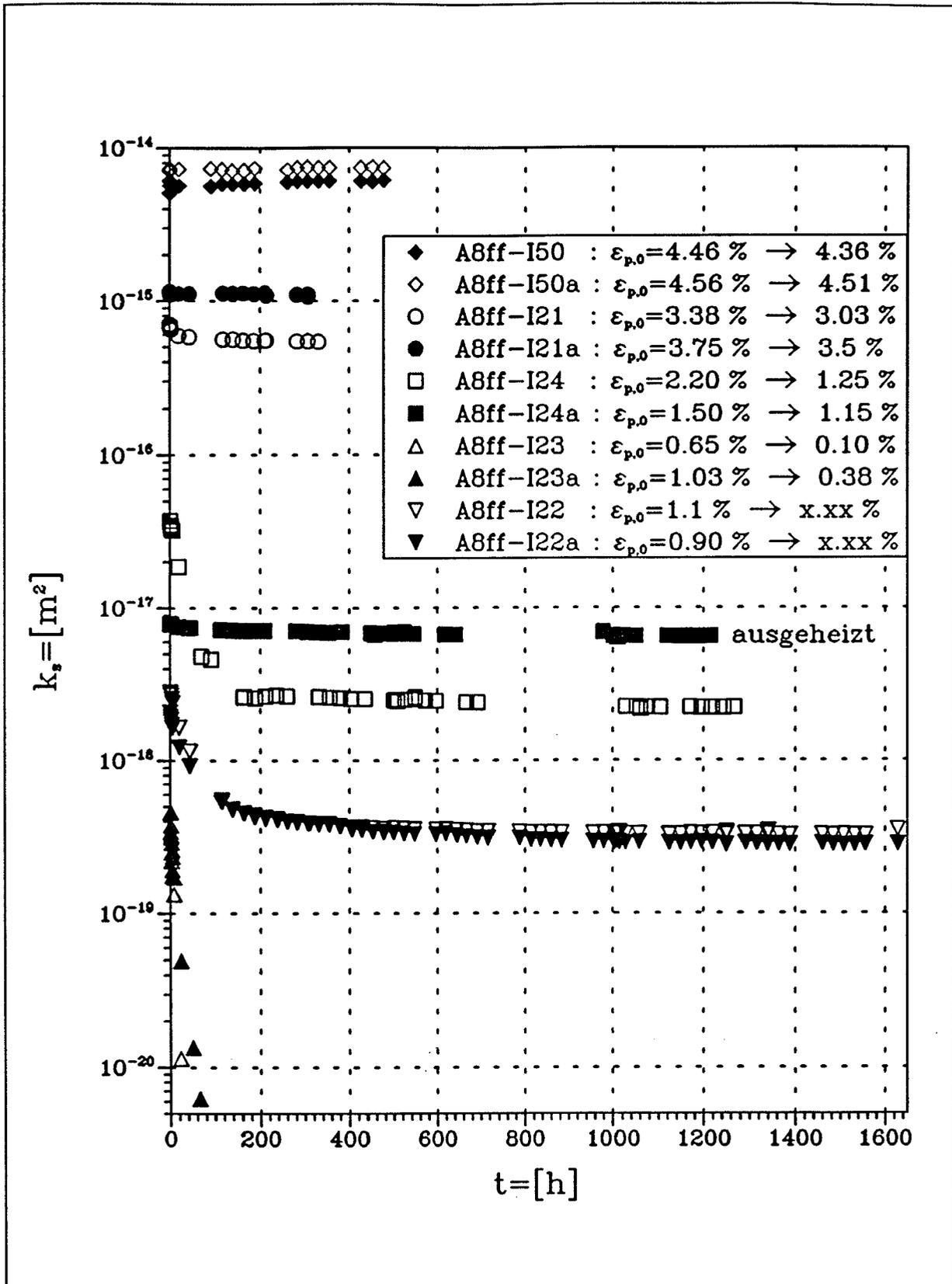


Bild 5: Zeitliche Permeabilitätsverläufe von A8ff-Proben

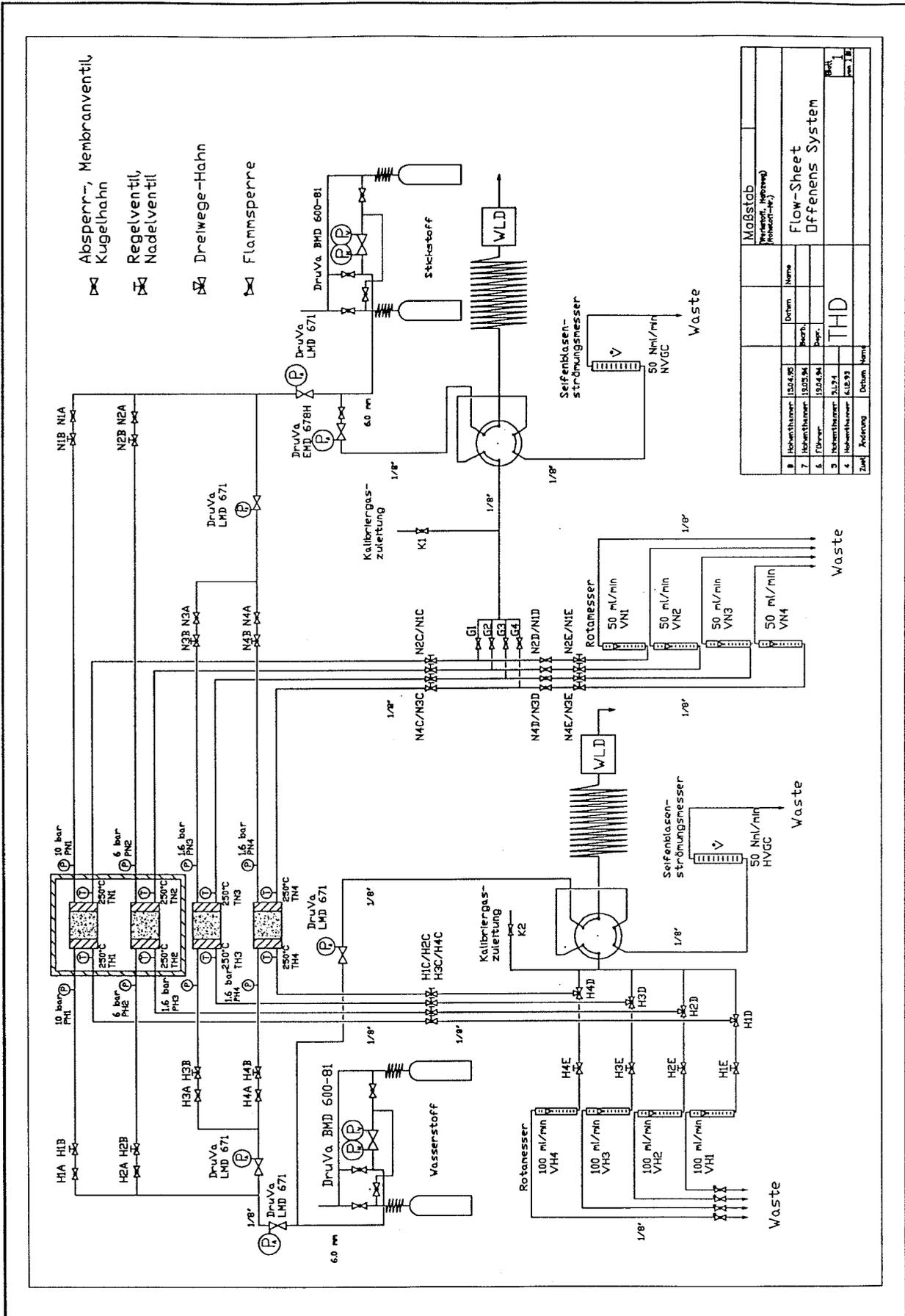


Bild 6: Fließbild der Diffusionsanlage mit vier Strängen

Ergebnisse der Diffusionsuntersuchungen

Die Untersuchungen zur Diffusion erfolgten an Apparaturen mit offenem, halb offenem und geschlossenem System mit Stickstoff und Wasserstoff als Meßgase. Die Systemunterschiede beziehen sich auf die Bewegungszustände der beidseitig des Salzprobenkerns befindlichen Gasvolumina in der Wasserstoff- und Stickstoffschleife. Bild 6 zeigt das Fließbild der Diffusionsmeßanlage "offenes System" mit vier Strängen.

Die Auswertung der Messungen ergab, daß der diffusive Stoffstrom durch den kompaktierten Salzgrus mit steigendem Gasdruck nur geringfügig zunimmt, Bild 7. Diese geringe Druckabhängigkeit des Stoffstroms infolge eines Konzentrationsgradienten deutet darauf hin, daß der Stofftransport im Grenzbereich von Übergangsgebiet zum Kontinuumsgebiet erfolgt. Der Einfluß der Molekularbewegung nach Knudsen ist sehr klein. In Bild 8 sind die aus dem gemessenen Diffusionsstrom berechneten effektiven Diffusionskoeffizienten D_e in Abhängigkeit vom Gasdruck aufgetragen. Die Druckabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten ist deutlich erkennbar. Ab einem Absolutdruck von $p = 1,2$ bar fällt der effektive Diffusionskoeffizient mit steigendem Gasdruck fast hyperbolisch ab.

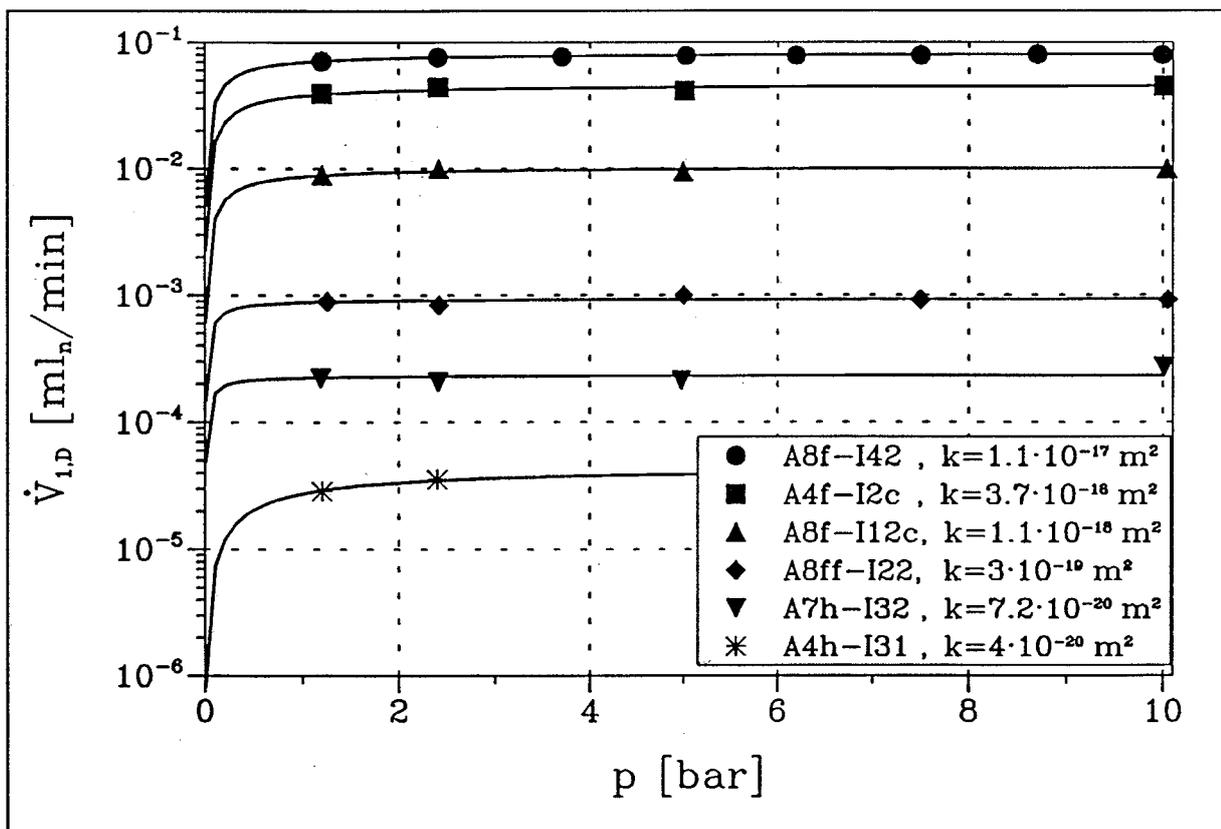


Bild 7: Wasserstoffdiffusionsströme durch Salzproben bei unterschiedlichen Druckstufen (bei Raumtemperatur)

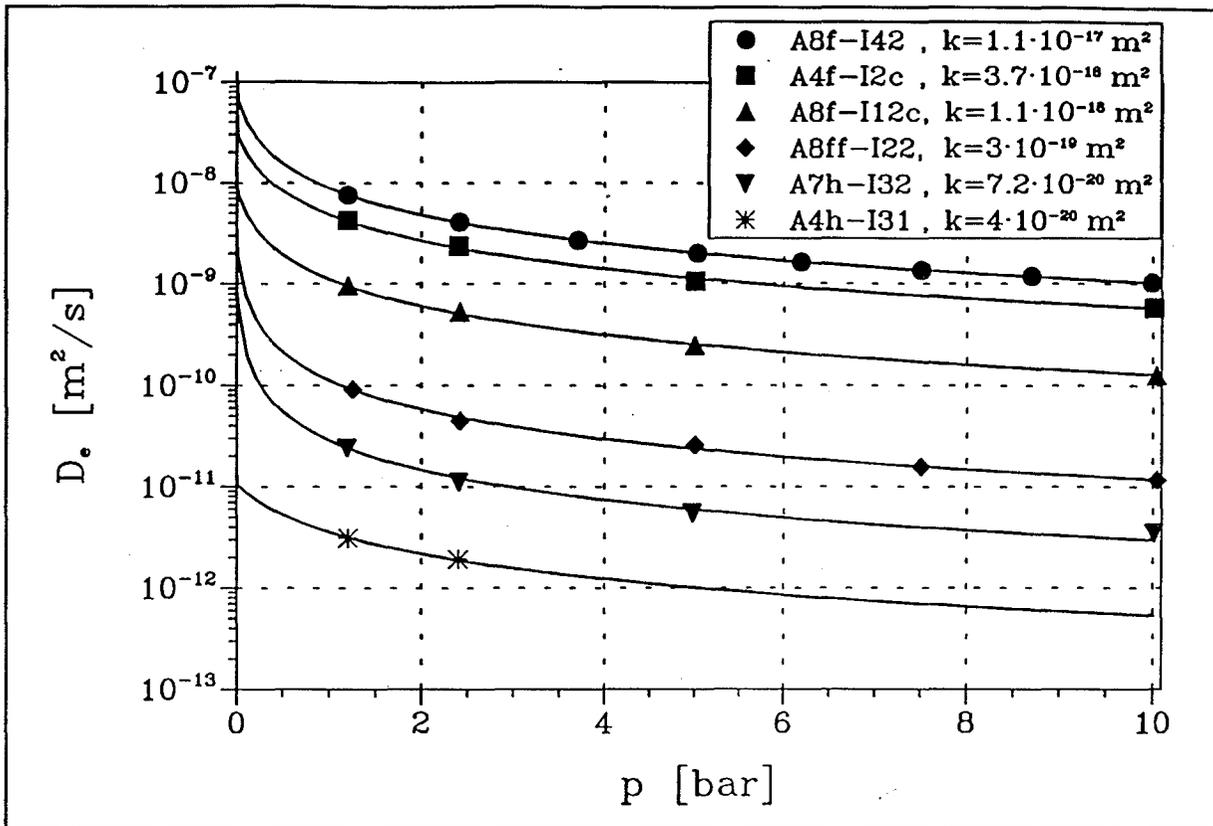


Bild 8: Effektive Diffusionskoeffizienten als Funktion des Gasdruckes (bei Raumtemperatur)

In Bild 9 sind die mit dem Gasdruck multiplizierten effektiven binären Diffusionskoeffizienten über der wahren Permeabilität aufgetragen. Aus dem Bild ist ersichtlich, daß mit abnehmender Permeabilität auch der Diffusionskoeffizient abnimmt. Die Ergebnisse zeigen aber auch, daß das Diffusionsverhalten der Salzproben trotz gleicher Permeabilität sehr unterschiedlich sein kann. Verifiziert man die Salzkerne nach ihrer Vorgeschichte, so stellt man fest, daß die heiß kompaktierten Proben (HAW-typisch), bei gleicher Permeabilität, einen größeren Diffusionskoeffizienten besitzen als die kalt kompaktierten (LAW-typisch). Wie die Analyse der Porenstruktur ergab, erfolgt bei den heiß kompaktierten Proben der Stofftransport durch viele kleine Poren, während er bei den kalt kompaktierten durch wenige große Poren erfolgt. Das zugängliche Porenvolumen ist bei den heiß kompaktierten ebenfalls deutlich größer als bei den kalt kompaktierten. Bei gleicher Permeabilität kann der Diffusionsstrom durch eine Probe mit vielen kleinen Poren um mehr als eine Zehnerpotenz größer sein als durch eine Probe mit wenigen großen Poren. Die Porenstruktur ist entscheidend für die Größe des diffusiven Stoffstroms.

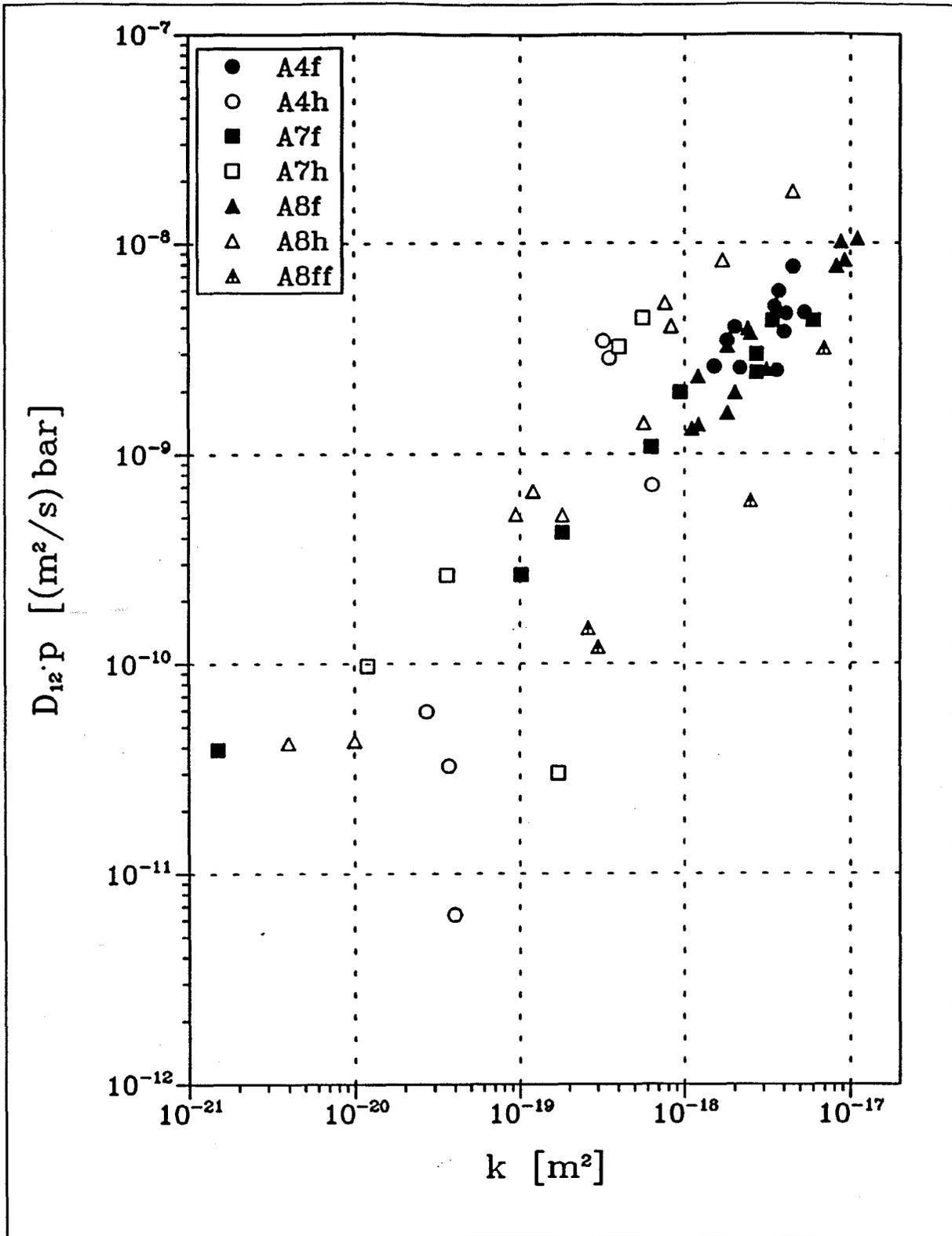


Bild 9: Mit Gasdruck multiplizierter effektiver binärer Diffusionskoeffizient als Funktion von der Permeabilität (bei Raumtemperatur)

Außerdem wurde untersucht, welcher Transportmechanismus dominiert, und ab welchem Druckgradienten der Stofftransport durch Permeation den durch Diffusion überwiegt. In Bild 10 ist der überlagerte Wasserstoffstrom infolge von Diffusion und Permeation durch zwei Salzkerne mit nahezu gleicher Permeabilität, aber unterschiedlichen Klinkenbergfaktoren in Abhängigkeit vom Differenzdruck gezeigt. Bei der Probe A8f-I10 dominiert ab einem Druckgefälle von $p_e - p_a \approx 0,2$ bar der Permeationsstrom am Gesamtstrom, und der Diffusionsanteil ist vernachlässigbar. Bei der Probe A8h-I25c wird dagegen ein größerer Differenzdruck ($p_e - p_a \approx 0,6$ bar) benötigt, bis der Anteil des Diffusionsstromes am Gesamtstrom vernachlässigbar ist. Dieser Unterschied im Diffusionsverhalten, bei gleicher Permeabilität der Proben ist wieder auf die unterschiedliche

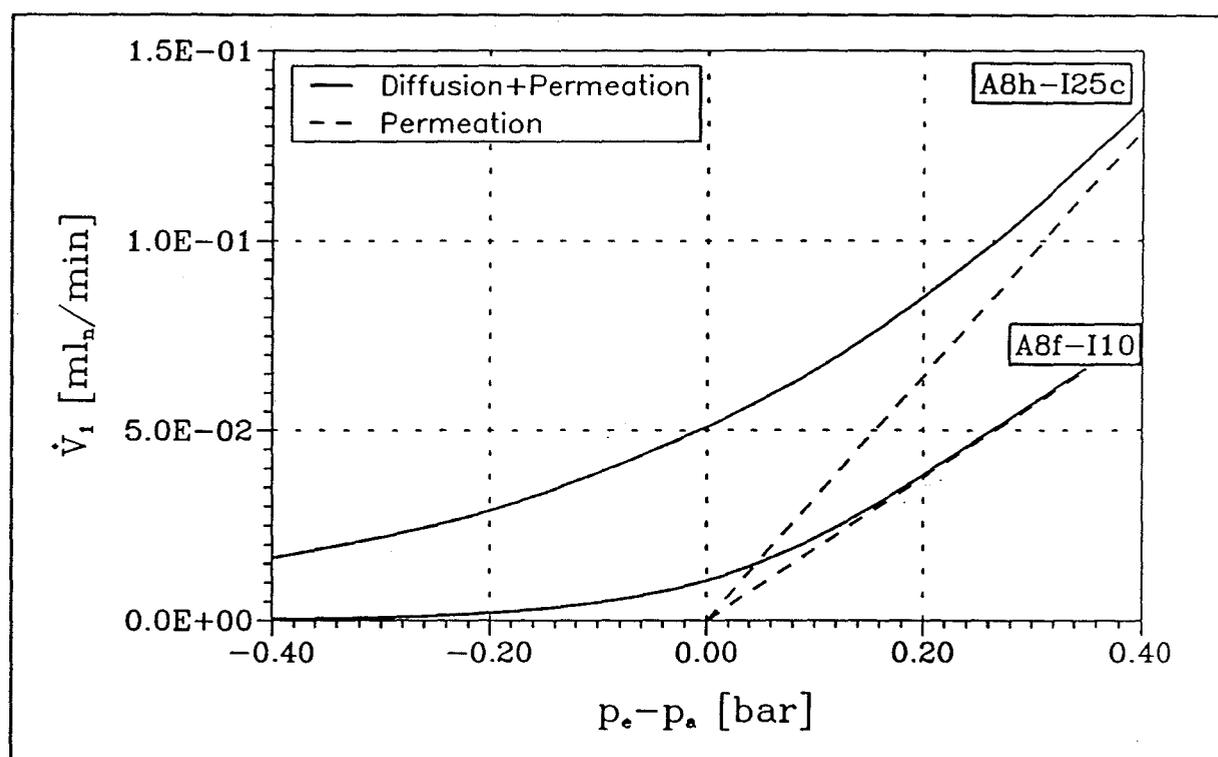


Bild 10: Vergleich zwischen überlagertem Stoffstrom (Diffusion und Permeation) und reinem Permeationsstrom

Porenstruktur der Proben zurückzuführen. Für Abschätzungen kann man in der Praxis davon ausgehen, daß ab einem Druckgefälle von $p_e - p_a > 1$ bar bei Permeabilitäten $> 10^{-18} \text{ m}^2$ der diffusive Anteil am gesamten Stoffstrom vernachlässigt werden kann.

Die Ergebnisse der Diffusionsmessungen resultieren aus der Untersuchung von ca. 150 Salzproben.

Wie die Untersuchungen zeigten, sind im Labor gewonnene Durchlässigkeitskennwerte nur dann aussagefähig, wenn die Randbedingungen der Messungen exakt angegeben werden.

GRS-Workshop "Erzeugung und Verbleib von Gasen im Endlager"
30./31.05.1996 in Braunschweig

Geomechanische Konsequenzen der Gasbildung im Endlager

Otto Schulze, BGR - Hannover (Aufzeichnungen zu Vortragsunterlagen)

Einleitung

Gase im "Poren"-Raum des Wirtsgesteins verändern die Druckverhältnisse und wirken damit unmittelbar auf die geomechanischen Eigenschaften (z.B.: Ultraschall-Laufzeiten, elastische Eigenschaften) sowie auf das geomechanische Verhalten (z.B.: Bruchfestigkeit, Auflockerung). Der Begriff "Poren" wird nachfolgend im allgemeinen Sinne gebraucht - also für intrakristalline Einschlüsse, transkristalline und interkristalline Risse, interkristalline Korngrenzensäume, inkohärente oder aufgelockerte Korn- und Phasengrenzen etc. .

Über die Wirkung von Gasen auf physikalische Gesteinseigenschaften (Kohäsionsminderung infolge Spannungs-Riß-Korrosion) wie auch auf die chemischen (Mineralumwandlung infolge Umlösung zwischen meta-stabilen Mineral-Phasen) kommt eine indirekte Beeinflussung der geomechanischen Eigenschaften hinzu. Die Vielzahl der Effekte wird nicht in jedem Einzelfall für die Beschreibung und Vorhersage des geomechanischen Verhaltens von Bedeutung sein. Die Erfahrung im Bergbau und bei ingenieur-geologischen Fragestellungen hat jedoch gezeigt, daß insbesondere Aspekte wie Herkunft der Gase, Verteilung im Gestein und Bindungsform, Art und Menge bedeutsam werden können.

Literatur:

Herrmann, A.G. (1988): Gase in marinen Evaporiten.- PTB informiert, No. 2/88.

NEA/OECD (1991): Gas generation and release from radioactive waste repositories.- Proc. Workshop NEA/ANDRA, Aix-en-Provence, 23-26 September 1991.

siehe dort:

Brewitz, W. & J. Mönig: Sources and migration pathways of gases in rock salt with respect to high-level waste disposal, p.41 ff.

Jockwer, N., J. Mönig, U. Hunsche & O. Schulze: Gas release from rock salt, p. 215 ff.

Für die (stoffgesetzliche) Beschreibung und Vorhersage der geomechanischen Konsequenzen ist der "Gas"-Druck der Aspekt mit der zentralen Bedeutung. Das soll Gegenstand der Erörterung in diesem Beitrag sein.

Der Begriff "Gas" umfaßt notwendig reale Gase und Kondensate (und damit deren nicht-ideales Gasverhalten unter veränderlichen p,T-Bedingungen). In diesem Zusammenhang sei zum Thema "Geomechanische Konsequenzen" nur am Rande erwähnt, daß das Auftreten von Bläsern an das Auftreten von Kondensaten gekoppelt ist (Markgraf, 1971).

Der "Gas"-Druck im Porenraum kann im Falle des sogenannten "Unverritzten" noch einfach eingegrenzt werden (auf Gründe zu Ausnahmen wird hier nicht eingegangen, siehe dazu Herrmann (1988)):

$$p_{\text{pore}} \leq p_{\text{litho}} = p_{\text{max}}$$

$$p^* = p_{\text{pore}}$$

Porendruck

$$p_0 = p_{\text{litho}} = \rho \cdot g \cdot h$$

lithostatischer Druck der auflastenden Gesteinssäule

ρ mittlere Gesteinsdichte

Dies Symbole werden nachfolgend häufig verwendet.

Im Falle der Endlagerung von Abfallbehältern kommt Gas durch Prozesse wie Radiolyse, Korrosion, mikrobakterielle Umsetzung hinzu. Die Druckentwicklung in einem Endlager ist damit eine komplexe Funktion vieler Prozesse: $\text{Druck} = f(\dots, t)$.

Die Diskussion dieses Aspekts ist aber nicht Gegenstand dieses Beitrags.

Bei der Diskussion der geomechanischen Konsequenzen der Gasbildung kann nach zwei, ihrem Wesen nach verschiedenen Beanspruchungsarten unterschieden werden:

Festigkeit: entsprechende Stoffgesetze behandeln die Festigkeit als zeit-unabhängige Eigenschaft; dies wird durch experimentelle Befunde gut bestätigt;
bei Bruch gilt: $\Delta V > 0$, das Volumen nimmt zu und damit auch die Auflockerung.

Kriechen: entsprechende Stoffgesetze behandeln Kriechen als zeit-abhängige Eigenschaft; beim Langzeit-Kriechen gilt (beim stationären Kriechen per Definition): $\Delta V \approx 0$.

Festigkeitsverhalten von Salzgesteinen

Zum Festigkeitsverhalten von Salzgesteinen gibt es viele Untersuchungen. Im Experiment wird dehnungs-geregelt (Stauchrate $\Delta \varepsilon / \Delta t = \text{const.}$) oder spannungs-geregelt (Rate der Differenzspannung $\Delta \sigma / \Delta t = \text{const.}$) belastet. Als Bruchfestigkeit wird in der Regel der "peak-point" im Spannungs-Verformungs-Diagramm definiert. Dieser Punkt erweist sich bei Steinsalz in der Tat als wenig abhängig von der Belastungsrate (d.h.: wenn bei Kurzzeit-Belastung der Bruch innerhalb von Minuten bis zu weniger als ca. einem Tag erfolgt), vergl. Abb. 1.

Die bei der BGR ermittelte nachstehende empirische Beziehung für die Bruchfestigkeit wird durch viele Untersuchungsergebnisse bestätigt, vergl. Abb. 2 (geschlossene Symbole):

$$\tau_{0B} = 2.7 (\sigma_0 / \sigma^*)^{0.65}$$

τ_{0B} Schubfestigkeit bei Bruch

mit $\sigma_0 = 1/3 \cdot (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$

mittlere Normalspannung

$\tau_0 = 1/3 \cdot [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]^{1/2}$

Schubspannung

$\sigma^* = 1 \text{ MPa}$ Normierung

σ_0 Hauptspannungen mit $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \sigma_3$

Bei dieser und gleichwertigen Formeln zur Bruchfestigkeit ist der Einfluß eines Porendruckes nicht berücksichtigt.

Anmerkung: Die obige Formel für die Bruchfestigkeit ist insoweit konservativ, als mehr als 90 % der Untersuchungsergebnisse eine höhere Bruchfestigkeit liefern. Die Formel hat daher die Bedeutung eines konservativen Festigkeitskriteriums, da bei höherer Schubspannung (oder geringerer Normalspannung) spontaner Bruch erwartet werden muß.

Einfluß des Porendrucks auf die Festigkeit

Die mittlere Normalspannung im Gestein folgt aus dem lithostatischen Druck:

$$\sigma_0 = p_{\text{litho}} = \rho \cdot g \cdot h = p_0 .$$

Die Annahme, $\sigma_0 = \text{const.}$, ist innerhalb eines Gesteinsbereiches und über lange Zeiten sicher zutreffend.

Unter Einfluß eines Porendrucks kann die lokal wirkende, effektive Normalspannung davon verschieden sein. Wie diese zu ermitteln bzw. anzusetzen ist, hängt von der Fragestellung ab (Maßstab).

Das nachfolgend diskutierte Konzept eines mittleren effektiven Druckes wird in der Regel unzureichend sein für die Beschreibung des Spannungszustands an der Spitze eines Mikrorisses, das Konzept ist jedoch für die Fragestellungen in der Ingenieurs-Geologie in der Regel angemessen:

$$p_e = p_0 - s \cdot p^*$$

- p_e mittlerer effektiver Überlagerungsdruck oder effektive Normalspannung
- p_0 lithostatischer Überlagerungsdruck oder mittlere Normalspannung (σ_0)
- p^* mittlerer Porendruck
- s Wichtungs-Faktor (Walsh - Parameter)

Das Konzept und der Wichtungs-Faktor sind von Walsh (1981) eingehend diskutiert worden:

$$s = 1 - v_p \cdot \beta_s / (\Delta v_p / \Delta p)$$

- v_p Poren-Volumen
- β_s Kompressibilität des Poren behafteten Gesteins

Für lediglich elastisch reagierendes Gestein (ν Poisson-Zahl) wird als Lösung angegeben:

$$s \approx [2(1 + 2\nu)] / (5 - 2\nu) \quad \text{für } \nu = 0.27 \text{ (Steinsalz) würde folgen } s = 0.7 ;$$

bei duktilem Gestein ($\nu = 0.5$ mit $\Delta V = 0$) folgt: $s = 1$
und bei $\nu = 0$ folgt $s = 0.4$.

Die Anwendbarkeit des Konzeptes eines mittleren effektiven Druckes ist von Walsh (1981) insbesondere im Hinblick auf die Permeabilität von Gesteinen theoretisch und experimentell überprüft worden. Dort ist auch das Verfahren zur Bestimmung von s auf Grundlage von experimentellen Befunden diskutiert (Walsh, 1981; Fig. 3).

Peach (1991; p. 51 ff) hat dieses Verfahren auf seine Befunde zur Permeabilität von Steinsalz (Asse, Speisesalz und synthetische Preßlinge) angewendet und nachgewiesen, daß der Walsh-Parameter $s = 1$ zutreffend ist.

Das Konzept eines mittleren effektiven Druckes ist mit $p_e = p_0 - s \cdot p^*$ und $s = 1$ bei der Vorhersage der Gesteinspermeabilität allerdings nur dann anwendbar, wenn die Abhängigkeit der Permeabilität von der Porenstruktur wie von Walsh (1981) begründet angesetzt werden kann:

$$k / k_0 = [1 - (\sqrt{2} \cdot h / a_0) \cdot \ln(p_e / p_{e0})]^3 \cdot [1 + f(b, p_e)]$$

- k Permeabilität
 h mittlere Oberflächenrauigkeit der Risse (Poren)
 a₀ mittlere Rißweite (Porengröße)
 b = dα/dp_e mit α = (Rißoberfläche im Kontakt) / (Gesamt-Rißoberfläche)
 k₀, p_{e0} Referenzparameter

Der erste Term beschreibt die Abhängigkeit der Permeabilität von der Rißgeometrie und vom Porendruck, der zweite die Abhängigkeit von der sogenannten Tortuosität α, die selbst auch wieder vom Druck abhängen kann.

Nach Ausweis der Befunde von Peach (1991; p. 52) wird die im ersten Term beschriebene Abhängigkeit bestätigt und für den zweiten Term gilt die Näherung $b = d\alpha/dp_e \approx 0$; das heißt: das Verhältnis von geschlossener Rißoberfläche (Kontaktfläche) zu Gesamt-Rißoberfläche ist vernachlässigbar druckabhängig - daraus folgt: $f(b, p_e) = 0$. Damit wird insgesamt die Voraussetzung bestätigt, daß während eines Durchströmungsexperimentes die Porenstruktur zeitlich stabil bleibt und vernachlässigbar schwach und dabei elastisch reversibel vom Porendruck p* bzw. vom mittleren effektiven Überlagerungsdruck p_e abhängt.

Wird durch Belastung eine Gefügeveränderung erzeugt (Auflockerung oder Verdichtung), wird sich auch die Permeabilität verändern. Die Ursache für die veränderte Permeabilität liegt in einer veränderten Porosität (d.h.: als Funktion von Porendichte, -form und -größe - oder direkt dem von Poren eingenommenen Volumenbruchteil gleichgesetzt). Das Konzept des mittleren effektiven Porendruckes ist auch dann als weiterhin zutreffend bestätigt worden (s = 1). Die Veränderung in der Porosität wird über einen entsprechend angepaßten Referenzparameter k₀ berücksichtigt. Die Ermittlung von k₀ bzw. die Abhängigkeit der Permeabilität von der Porosität wird u.a. von Stormont & Daemen (1992) eingehend diskutiert.

Nach dieser Diskussion des Konzeptes eines mittleren effektiven Porendruckes im Hinblick auf die Permeabilität ist aber noch nicht nachgewiesen, ob für die Vorhersage der Festigkeit von Salzgesteinen und insbesondere von Steinsalz das Konzept mit s = 1 ebenfalls zutrifft - ob also die mikrostrukturelle Wechselwirkung zwischen Gestein und Poren, die mit "Gas" gefüllt sind, bei der Rißbildung, dem Rißfortschritt und dem makroskopischen Bruch mit diesem Konzept ausreichend zutreffend berücksichtigt wird.

Im folgenden wird zunächst davon ausgegangen, daß das Konzept auch hierfür zutrifft (s = 1). Für die Bruchfestigkeit τ_{0B} gilt das bereits weiter oben erwähnte, experimentell ermittelte (konservative) Festigkeitskriterium:

$$\tau_{0B} = 2.7 (\sigma_0 / \sigma^*)^{0.65}$$

Wird das Konzept des mittleren effektiven Druckes auch hier angewendet, folgt für die Schubspannung τ₀ definitionsgemäß:

$$\tau_0 = 1/3 \cdot [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]^{1/2}$$

und mit Berücksichtigung von p*

$$\begin{aligned}\tau_0^*(p^*) &= 1/3 \cdot [\{(\sigma_1 - p^*) - (\sigma_2 - p^*)\}^2 + \{(\sigma_2 - p^*) - (\sigma_3 - p^*)\}^2 + \{(\sigma_3 - p^*) - (\sigma_1 - p^*)\}^2]^{1/2} \\ &= \tau_0\end{aligned}$$

Die Schubspannung ist also vom Porendruck p^* unabhängig.

Die mittlere Normalspannung $\sigma_0 = 1/3 \cdot (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$ wird bei Berücksichtigung des Porendruckes p^* zu

$$\sigma_0^* = \sigma_0 - p^* .$$

Die Abb. 2 zeigt den Verlauf des Festigkeitskriteriums ohne (1) und mit (2) Berücksichtigung eines mittleren Porendruckes $p^* = p_{\text{pore}}$. In das Diagramm ist für einige Beispiele der zu erwartende Festigkeitsverlust eingetragen, wenn sich in Poren ein Druck von $p^* = 5 \text{ MPa}$ aufbaut. Mit abnehmender Normalspannung wird das Überschreiten des Festigkeitskriteriums also wahrscheinlicher erreicht.

Es sei nochmals erwähnt, daß bei dieser Betrachtungsweise das Gestein als "undurchlässig" angenommen wird. Der Porenhalt und der Porendruck muß in den Einschlüssen, Bohrlöchern, Kavernen ... also erhalten bleiben und das Poren-"Gas" darf die Kohäsion an geschlossenen Grenzflächen nicht herabsetzen. Diese Voraussetzungen sind auch in "unverritztem" Steinsalz nicht selbstverständlich erfüllt.

Im Gegensatz dazu sind in der Bodenmechanik oft "Lockergesteine" Gegenstand der Erörterung. Die Randbedingungen sind in Abb. 3 skizziert. Die Gesteinssäule produziere wieder den lithostatischen Druck:

$$\sigma_0 = p_{\text{litho}} = \rho \cdot g \cdot h = p_0 .$$

Wird zum Zeitpunkt $t = 0$ in einem durchgängig offenen (drainierten) Porensystem ein Porendruck aufgebaut, erfolgt die Lastaufnahme über den "hydrostatischen" Porendruck (Terzaghi-Effekt):

$$\underline{t = 0} : \quad p_e = 0 \quad p^* = p_0$$

Nur wenn die Möglichkeit besteht, in dem durchgängig offenen Porensystem den Porendruck abzubauen, wird mit der Zeit der Lastabtrag auf das Korngerüst erfolgen:

$$\underline{t \rightarrow \infty} : \quad p_e \rightarrow p_0 \quad p^* \rightarrow 0 .$$

Zu diesem Modell ist folgendes anzumerken:

Im Salzgestein wird der Terzaghi-Effekt erst beim Auftreten von Dilatanz erwartet - wenn also bei der Belastung die Grenze vom kompressiven Gesteinsverhalten ($\Delta V \leq 0$) zum dilatanten Gesteinsverhalten ($\Delta V > 0$) überschritten worden ist. Und selbst wenn mit Überschreiten der Dilatanzgrenze (sie ist also als ein auf den Spannungszustand bezogenes Kriterium definiert) die Bedingung für Entfestigung erfüllt ist, tritt daraufhin nicht unmittelbar der makroskopische Bruch auf. Dafür ist noch hinreichend Verformung unter diesem Spannungszustand erforderlich (Energiekriterium auf Grundlage der irreversiblen Verformungsarbeit und der irreversiblen Auflockerungsarbeit). Dieses Konzept wird von Cristescu & Hunsche (1996) diskutiert.

Immerhin wird aber unmittelbar mit Überschreiten der Dilatanzgrenze schon ein Anstieg in der Permeabilität sowie Auflockerung beobachtet (Peach, 1991).

Darauf soll nachfolgend näher eingegangen werden.

Hydro-Frac-Versuche

Die Spannungsverteilung um ein offenes (Innendruck: $p_i = 0$) vertikales Bohrloch gibt Abb. 4 wieder. Zum Zeitpunkt $t = 0$ (elastischer Grenzfall) gilt direkt an der Bohrlochwand (Langer, Wallner & Wassmann, 1984; siehe auch: Prij, 1991; p. 104ff):

$$\sigma_z (r=0) = p_0 = p_{\text{lithostatisch}}$$

$$\sigma_\phi (r=0) = 2 \cdot \sigma_z \quad \text{tangentele Umfangsspannung}$$

$$\sigma_r (r=0) = 0 \quad \text{Radialspannung}$$

Als kritischer Frac-Druck in einem abgepackerten Bohrloch (Salzgestein ohne Zugfestigkeit) wird erwartet (siehe Abb. 4): wenn $p_i \rightarrow 2 \cdot \sigma_z$, dann $(\sigma_\phi - p_i) \rightarrow 0$.

Bei Frac-Versuchen in Steinsalz wird der (elastische) Erwartungswert in keinem Fall erreicht. Wird berücksichtigt, daß Steinsalz auf Grund seiner Kriechfähigkeit Spannungen umlagert und abbaut - und damit die Umfangsspannung σ_ϕ auf Werte von annähernd gleicher Größe wie den lithostatischen Druck absinken läßt, so wird der stets unter dem Erwartungswert liegende Frac-Druck plausibel.

Das "Konzept" hätte demnach weiterhin Bestand.

Eine davon abweichende Interpretation kann aus der Arbeit von Fokker (1995) abgelesen werden. Danach ist der unter dem Erwartungswert liegende Frac-Druck mit dem Wirken des Terzaghi-Effektes auch beim Steinsalz verbunden. Wenn also ein Porendruck aufgebaut wird, setzt dieser nicht nur die Wirkung des Überlagerungsdruckes p_0 herab, sondern reduziert die Kohäsion im von Poren freien Gesteinsverbund. Entsprechende experimentelle Hinweise gibt die Abb. 5 wieder. Zylindrische Prüfkörper sind unter einem allseitigen Druck ($p_0 = 30$ MPa oder $p_0 = 10$ MPa) hinsichtlich ihrer Durchlässigkeit untersucht worden. Sobald der zur Durchströmung aufgewendete Druck (d.h. der Porendruck p^*) den Überlagerungsdruck p_0 erreicht ($\Delta p = p^* - p_0 \rightarrow 0$), steigt die Durchlässigkeit sprunghaft an. Dieser Befund ist notwendig mit der spontanen Auflockerung des Gesteins infolge Terzaghi-Durchlässigkeit verbunden.

In Abb. 6 sind Ergebnisse aus triaxialen Festigkeitsuntersuchungen dargestellt. Bei einem während des Versuches konstanten Manteldruck ist die axiale Spannung σ_1 in Schritten von 0,1 bis 1 MPa so erhöht worden, daß die Verformungsrate $\dot{\epsilon} \leq 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ bis zur Entfestigung infolge makroskopischen Bruches eingehalten wurde. Die Spannung σ_1 , bei der Entfestigung und Bruch auftrat, ist in Abb. 6 in Abhängigkeit vom Überlagerungsdruck p_0 für zwei verschiedene Steinsalztypen aufgetragen. Bei uniaxialer Belastung ($p_0 = 0$) liegt die uniaxiale Bruchfestigkeit σ_{ucs} zwischen ca. 20 bis 40 MPa, bei höherem Druck p_0 steigt die erreichbare Bruchfestigkeit wie dargestellt an. Bei einigen Proben, die nicht ummantelt worden waren oder bei denen während der Belastungssteigerung ein Ventil im Mantel geöffnet worden ist, wurde sowohl für Öl, N_2 -Gas als auch Lauge als Druckmedium stets nur die uniaxiale Festigkeitsmarke erreicht - dann setzte Entfestigung ein. Der Bruch erfolgte bei der dann konstant gehaltenen axialen Spannung $\sigma_1 = \sigma_{\text{ucs}}$ binnen 2-6 Tagen.

Fokker (1995) weist darauf hin, daß bei seinen Versuchen an Steinsalz das Auftreten des Terzaghi-Effektes ein Artefakt sein kann. An Proben, die unter allseitigem Druck von $p_0 \sim 20-30$ MPa unter einer Differenzspannung von $\Delta\sigma = 40$ MPa um ca. 6-10 % verformt worden waren, hat es bei nachfolgender Belastung mit $\sigma_{1\text{max}} \leq 40$ MPa trotz direkter Einwirkung von Durchströmungsmedien (d.h. offene Ummantelung) keine Entfestigung während des Versuches mehr gegeben.

Offenbar waren die Proben durch die Vorbehandlung so verdichtet und so verfestigt, daß auch unter quasi-uniaxialer Belastung sehr wohl das Dilatanzkriterium erfüllt war, aber keine Verformung für fortschreitende Auflockerung mehr hinzukam und so das für das Durchströmungsmedium zugängliche Porensystem als gegen den Terzaghi-Effekt unempfindlich geschlossen blieb.

Zusammenfassung und Bewertung der bisherigen Diskussion

Beides läßt sich am geeignetsten anhand von Abb. 7 beginnen (Hunsche, 1994). In Abhängigkeit vom lithostatischen Druck bzw. dem mittleren effektiven Überlagerungsdruck wird unterhalb der Dilatanzgrenze kein Bruch auftreten - Auflockerung und Kriech-Bruch werden ebenfalls nicht erwartet. Dies gilt auch, wenn Gas oder Kondensat in Poren unter Druck steht oder sich ein Porendruck durch Gasbildung aufbaut. Allerdings ist im Hinblick auf den Porendruck die in Abb. 2 für die Grenze die Kurzzeit-Festigkeitsgrenze geführte Argumentation analog anzuwenden. Die Verschiebung der Dilatanzgrenze durch den Einfluß des Porendrucks bleibt jedoch gering, da die Dilatanzgrenze weniger steil als die Festigkeitsgrenze mit ansteigendem Überlagerungsdruck ansteigt (bei Anwendung der Kriterien a und e in Abb. 7). Bei einer Belastung unterhalb der Dilatanzgrenze wird mit $\Delta V \leq 0$ auch über lange Zeiten eine konstante oder - im Falle bereits aufgelockerte Gesteins - eine abnehmende Permeabilität erwartet.

Bei einem Belastungszustand oberhalb der Dilatanzgrenze - aber noch unterhalb der Festigkeitsgrenze - ist für das Gestein Auflockerung und letztlich (Kriech-)Bruch sowie ein Anstieg der Permeabilität zu erwarten. Für die Bewertung der Barrierenfunktion eines Wirtsgesteins für ein Endlager muß die Zeitfunktion für den Dilatanzfortschritt modelliert werden. Meines Wissens liegt hierzu noch kein geschlossenes Modell vor, welches die beobachteten Phänomene erfaßt. Einen Ansatz liefern wie erwähnt die Arbeiten von Cristescu & Hunsche (1996).

Bei der Abb. 7 fällt auf, daß selbst das als spannungsabhängig definierte Dilatanzkriterium noch nicht sehr genau bekannt ist. Skrotzki (1984) hat eine theoretisch fundierte Diskussion des Übergangs vom duktilen Verhalten zum mit Dilatanz behafteten spröden Verhalten vorgelegt. Grundgedanke ist, daß mit anwachsender aufgezwungener Verformungsrate die mikroskopischen Deformationsprozesse vom homogenen Versetzungsgleiten und -klettern durch Quergleitprozesse, denen die "einfachen" Gleitsystem-Familien nicht mehr zur Verfügung stehen, abgelöst werden. Das Quergleiten hat den Aufbau von lokalen Spannungskonzentrationen zur Folge. Die Abhängigkeit dieser Mechanismen vom drei-dimensionalen Spannungszustand ist meines Wissens nicht bekannt, so daß die im Experiment und auch die in situ beobachteten Phänomene und somit auch das Dilatanzkriterium noch nicht auf dieser Grundlage diskutiert werden können.

In Abb. 8 ist skizziert, welche physikalischen Effekte sensibel mit dem "Gefügestand" gekoppelt sind und daher empirisch zum "Monitoring" genutzt werden können (Popp, 1994 u. 1990). Das Diagramm steht für die Vorgänge in carnallitischem Salzgestein. Dort wird erwartet, daß bei Auflockerung das Mineral in den Porenraum entwässert, wodurch sich die elektrische Leitfähigkeit erhöht. Im Falle von Steinsalz wird mit Auflockerung der Porenraum relativ trockener, wodurch die elektrische Leitfähigkeit abnimmt.

Von Peach (1991) und Stormont & Daemen (1992) sind die meines Wissens fundiertesten Untersuchungen zur Dilatanzentwicklung von Salzgestein in Abhängigkeit vom "Belastungszustand" vorgelegt worden - wie auch Messungen zur davon abhängigen Permeabilität. "Belastungszustand" - d.h.: hydrostatische und deviatorische Belastung bei unterschiedlichen Überlagerungs- und Porendrücken durch das Durchströmungsmedium.

In Abb. 9 (Peach, 1991; siehe dort Figure 3.15 & 3.16) wird nachgewiesen, daß nach nur ca. 2% Verformung und nach nur ca. 0,1% Volumenzunahme die Durchlässigkeit bereits um drei Größenordnungen zugenommen hat. Stormont & Daemen (1992) legen gleichartige Befunde vor. Diese empfindliche Abhängigkeit der Permeabilität von der Volumenänderung bzw. integralen "Porosität" skizziert die Abb. 10. Nach Stormont & Daemen (1992) bewirkt ein geringer Anstieg in der "Porosität" in einem anfangs "undurchlässigen" Gestein einen drastischen Anstieg in der Permeabilität, weil in der Umgebung von Einschlüssen, Korngrenzen, geschlossenen Mikroporen etc. bereits geringe Verformungen zu Spannungskonzentrationen mit spontaner Mikrorißbildung führen, welche verbindende Wegsamkeiten zwischen noch nicht von Anbeginn zugänglichen Poren schaffen. Sobald die "Verbindungen" bestehen, bewirkt die weitere Zunahme der "Porosität" u.a. aufgrund des abnehmenden Verhältnisses von Strömungsquerschnittsfläche zu Porenvolumen einen abklingenden Permeabilitätszuwachs.

Trotz der guten Übereinstimmung in den Ergebnissen der genannten Autoren muß auf folgendes hingewiesen werden. Die zur Erzeugung von Dilatanz durchgeführten Deformationsexperimente sind dehnungs-geregelt erfolgt, wobei die Stauchrate $\Delta\varepsilon/\Delta t = \text{const.}$ in der Größenordnung von $\Delta\varepsilon/\Delta t \approx 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ gelegen hat. Dadurch wird nach relativ kurzer Verformung eine hohe Deviator-Spannung erzeugt ($\Delta\sigma \geq 30 \text{ MPa}$ nach 2% axialer Verformung) und die Verformung wird somit fast von Anbeginn im Dilatanz-Regime ablaufen. Bei Kriechversuchen ($\Delta\sigma = \text{const.}$, wobei in der Regel gilt: $\Delta\sigma \ll 30 \text{ MPa}$) werden Verformungen von mehr als 10 % erreicht, ohne daß die Volumenzunahme zu Versuchsende 1% erreicht hat. Dieser Zusammenhang ist sehr anschaulich in Abb.1 ablesbar (untere Bildhälfte, Figure 3.3 b). Obwohl dort nur die Bruch-Grenzlinie eingezeichnet ist, gilt der Zusammenhang zwischen Differenzspannung, Stauchrate und Überlagerungsdruck in analoger Weise für die Dilatanzgrenze.

Bei der Diskussion der Langzeit-Barrierenwirkung des Wirtsgesteins Steinsalz ist ein weiterer Aspekt zu diskutieren: der zur Dilatanz gegenläufige Effekt der Verheilung. Im Gegensatz zu elastisch reagierenden Gesteinen findet bei Steinsalz unter erneut kompressiver Belastung nicht nur die Volumenreduktion durch elastisch reversible Kompression statt, sondern die irreversible Konsolidation durch Volumenkriechen kommt hinzu.

In Abb. 11 (Stormont & Daemen, 1992) ist ablesbar, daß die Permeabilität mit gesteigertem allseitigem Druck wie bei elastisch reagierendem Material spontan abnimmt. Die spontane Abnahme (bis zu einer Größenordnung) bleibt gegenüber der irreversiblen Permeabilitätsabnahme gering. Im dargestellten Beispiel nimmt die Permeabilität durch Volumenkriechen um mehrere Größenordnungen ab und erreicht den "undurchlässigen" Ausgangszustand. Die Konsolidation wird durch geringe Mengen von Wasserdampf im Porenraum aufgelockerten Salzgesteins drastisch beschleunigt. Ein Beispiel dafür zeigt Abb. 12 (Borgmeier, 1992). Dieser Effekt ist ausführlich bei Peach (1991; p. 88, Figure 3.32) diskutiert.

Mit Blick auf diesen Befund ist die Diskussion des in Salzgesteinen allgegenwärtigen "Gases" Wasserdampf zu führen. Dazu sind in der BGR zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden. An dieser Stelle soll aber nicht mehr darauf eingegangen werden, eine Zusammenstellung und Bewertung dieser Untersuchungen ist bei Hunsche & Schulze (1996) zu finden.

Literatur

- M. Borgmeier (1992): Untersuchungen zum belastungsabhängigen Durchlässigkeitsverhalten von Steinsalz für Gase unter besonderer Berücksichtigung der Porenraumbeladung.- Dissertation, Universität Clausthal.
- Cristescu, N. & U. Hunsche (1996): A comprehensive constitutive equation for rock salt: determination and application.- In: The Mechanical Behavior of Salt III; Proc. Third Conf., Palaiseau (France) 1993; Editors: M. Gorheychi, P. Berest, H. Hardy, Jr. & M. Langer; p. 191 - 205. Trans Tech Publications, Clausthal.
- Fokker, P.A. (1995): The behaviour of salt and salt caverns.- Proefschrift, Technische Universiteit Delft.
- Hunsche, U. (1994): Uniaxial and triaxial creep and failure tests on rock: Experimental technique and interpretation.- In: N.D. Cristescu & G. Godia (eds.): Visco-Plastic Behavior of Geomaterials, CISM-Courses and Lectures No. 350, p.1-54, Springer Verlag.
- Hunsche, U. & O. Schulze (1994): Das Kriechverhalten von Steinsalz.- Kali und Steinsalz, Bd. 11, S. 238-255.
- Langer, M., M. Wallner & Th.H. Wassmann (1984): Gebirgsmechanische Bearbeitung von Stabilitätsfragen bei Deponiekavernen im Salzgebirge.- Kali und Steinsalz, Bd. 9, S. 66-76.
- Markgraf, P. (1971): Der gegenwärtige Stand der Theorie des Ausbruchmechanismus unter besonderer Berücksichtigung des thermodynamischen Zustandsverlaufes der Ausbruchgase.- Freiburger Forschungshefte, A493, 45-47, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- Peach, C.J. (1991): Influence of deformation on the fluid transport properties of salt rocks.- Proefschrift, RUU, Utrecht.
- Popp, T. (1994): Der Einfluß von Gesteinsmatrix, Mikrogefügen und intergranularen Fluiden auf die elastischen Wellengeschwindigkeiten und die elektrische Leitfähigkeit krustenrelevanter Gesteine unter pT-Bedingungen.- Dissertation, Universität Kiel.
- Popp, T. (1990): Petrophysikalische Untersuchungen an "Carnallit" bei Temperaturen von 20°C-120°C und statischen und deviatorischen Druckbedingungen.- Diplomarbeit, Universität Kiel.
- Prij, J. (1991): On the design of a radioactive waste repository.- Proefschrift, Universiteit Twente.
- Skrotzki, W. (1984): An estimate of the brittle to ductile transition in salt.- In: Hardy, H. R. Jr. & Langer, M. (eds.): The Mechanical Behavior of Salt, Proc. of the First Conf., University Park (USA) 1981; p. 381-388; Trans Tech Publications, Clausthal.
- Stormont, J.C. & J.J.K. Daemen (1992): Laboratory study of gas permeability changes in rock salt during deformation.- Int. J. Rock Mech. Min. Sci. & Geomech. Abstr.; v. 29, p. 325-342.
- Walsh, J.B. (1981): Effect of pore pressure and confining pressure on fracture permeability.- Int. J. Rock Mech. Min. Sci. & Geomech. Abstr., v. 18, p. 429-435.

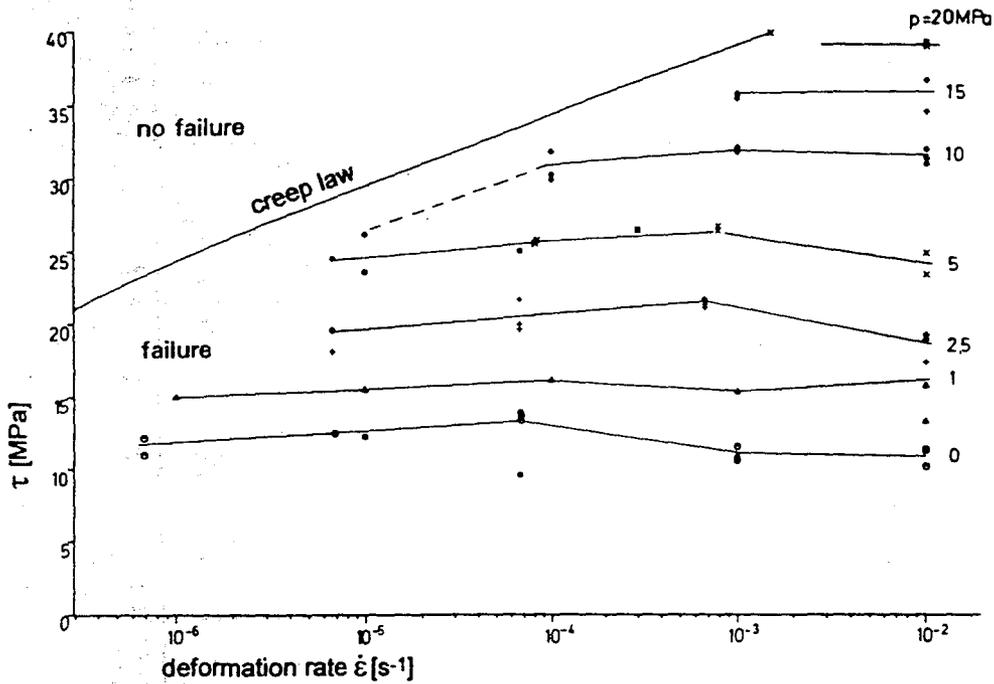


Figure 3.3a: Strength of rock salt from the Asse mine (Northern Germany) determined from triaxial compression tests on cylindrical specimens at a great number of confining pressures p and deformation rates $\dot{\epsilon}$ at room temperature (BGR). The line denoted with "creep law" represents the $\dot{\epsilon} - \tau$ conditions for steady state creep.

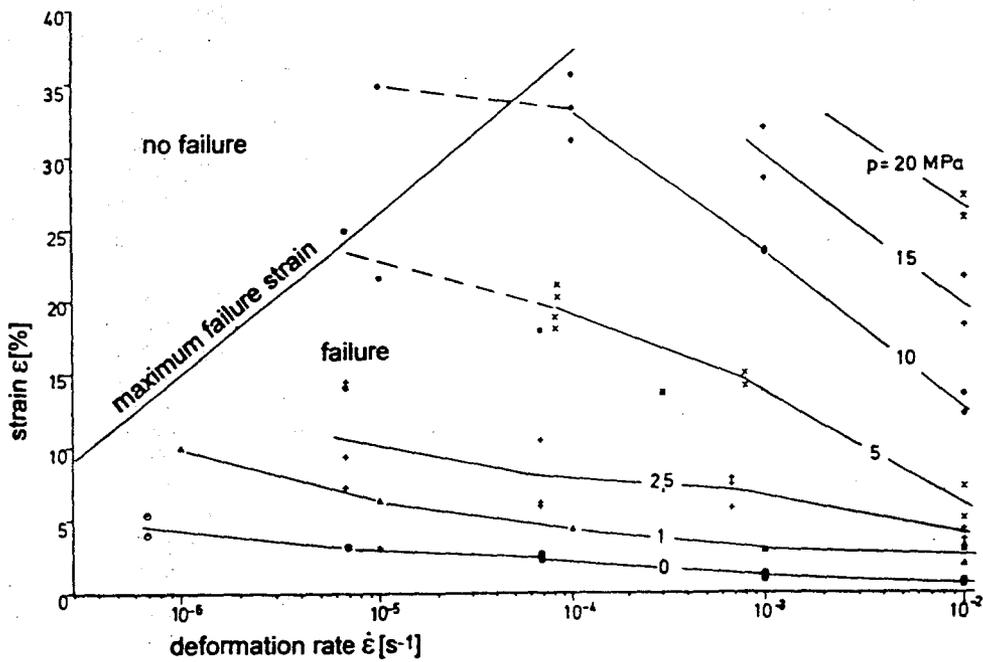


Figure 3.3b: Strain at failure for the same tests as shown in figure 3.3a, which were performed on virgin samples. There was practically no failure above the line denoted with "maximum failure deformation".

Abb. 1: Hunsche (1994)

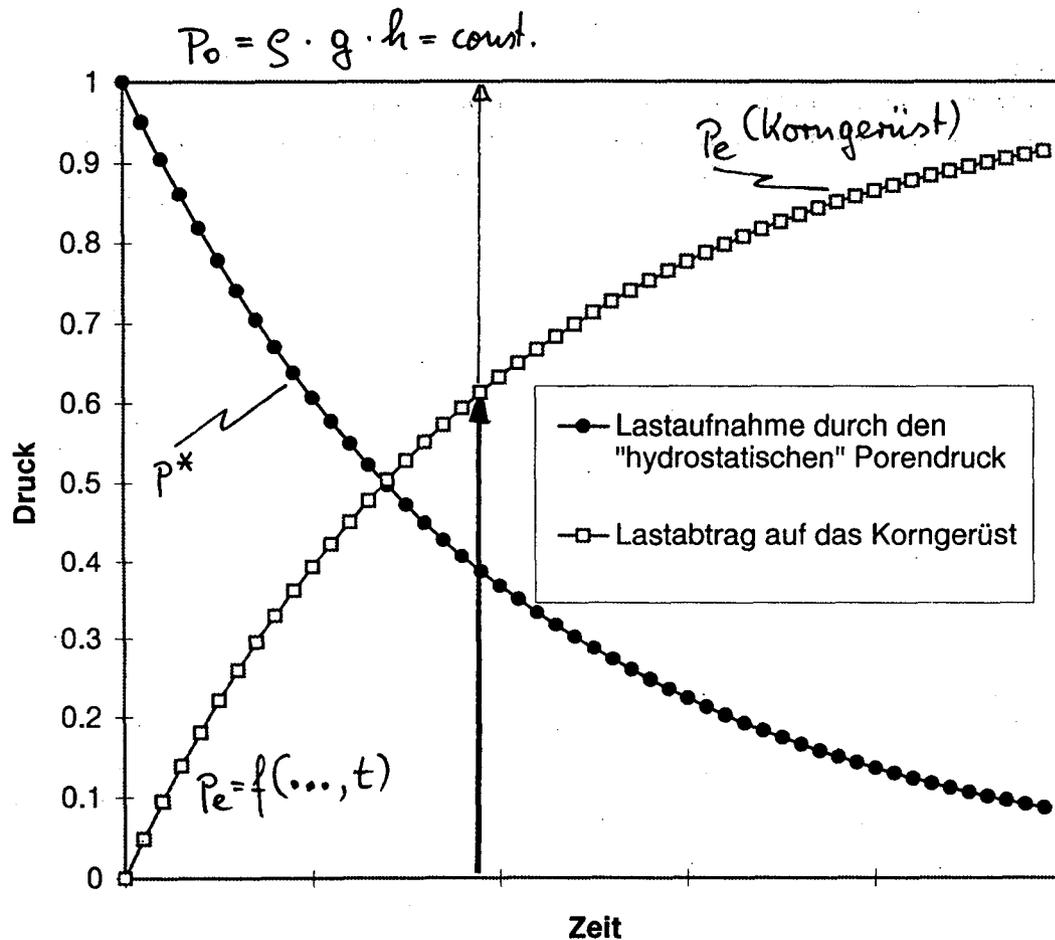


Abb. 3:

Konzept eines mittleren effektiven Porendrucks in "undurchlässigem" Gestein
 => Steinsalz
 oder:
 Terzaghi-Material mit durchgängigem (teil-drainiertem) Porensystem
 => Lockergestein (Bodenmechanik)

$$P_0 = \text{const.} \quad P_0 = p_e + p^*$$

$$t = 0: \quad p_e = 0 \quad p^* = P_0$$

$$t \rightarrow \infty: \quad p_e \rightarrow P_0 \quad p^* \rightarrow 0$$

durchgängig offenes (drainiertes) Porensystem
 mit zeit-abhängigem Druckausgleich

Bruchfestigkeit: $\tau_{0B} = f(\sigma_0)$; empirisch: $\tau_{0B} = 2.7(\sigma_0/\sigma_N)^{0.65}$

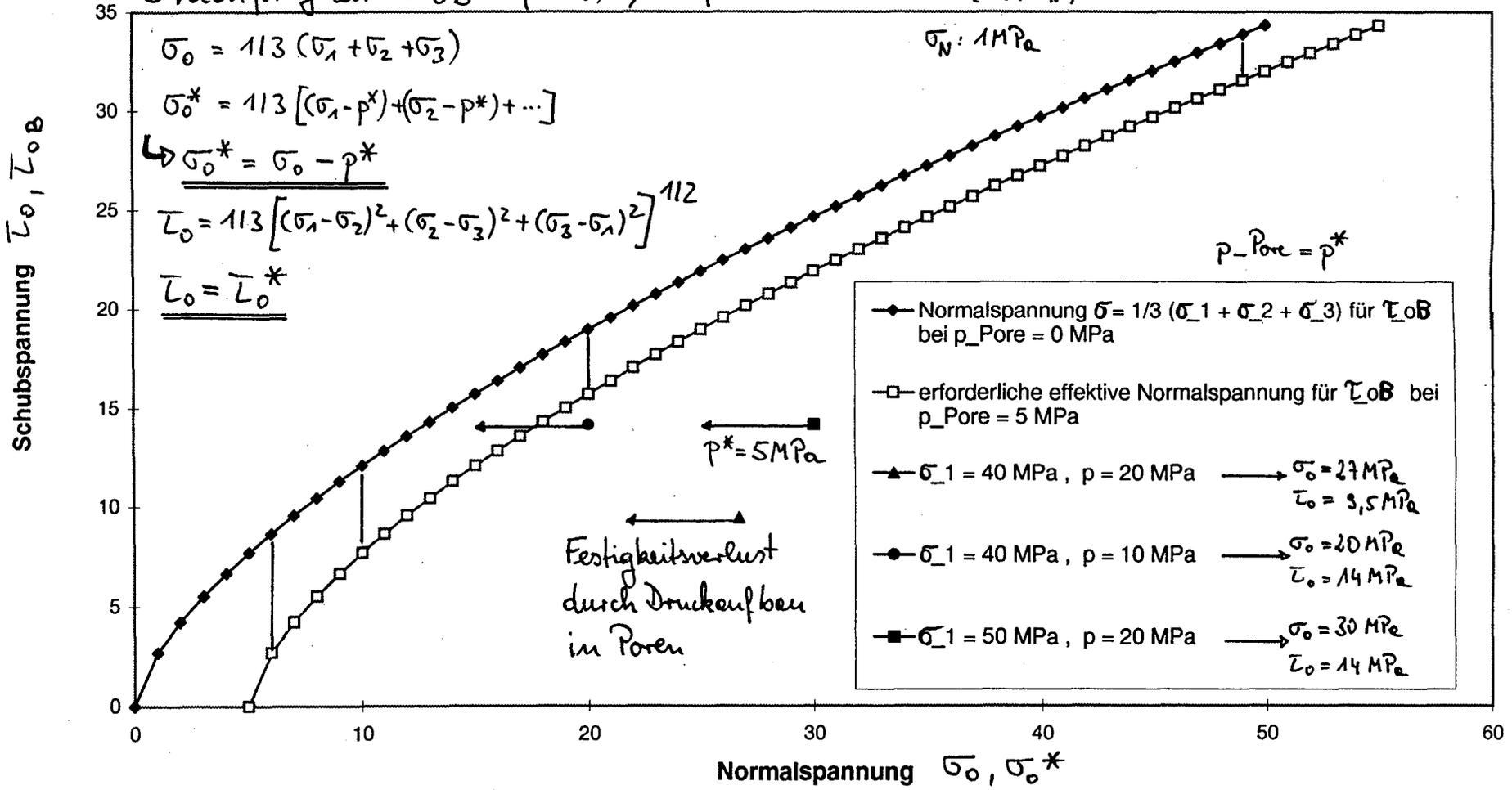


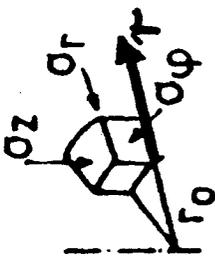
Abb. 2:

Hydro-Frac Versuche: Druckanstieg bis zur Festigkeitsgrenze

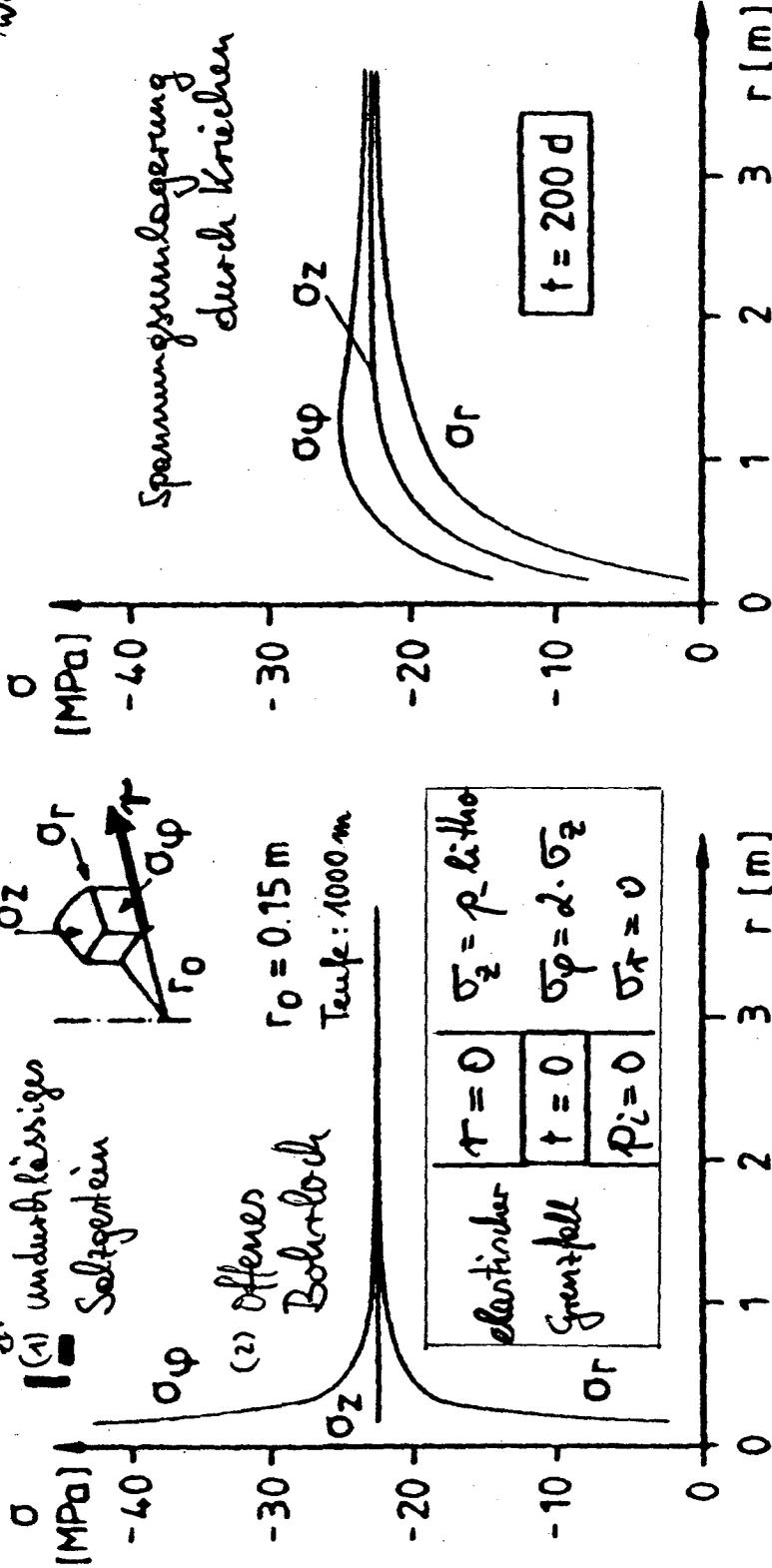
Walmer (1984)

Hypothese:

- (1) unüberhälliges Salzgestein
- (2) offenes Bohrloch



$r_0 = 0.15 \text{ m}$
Tiefe: 1000 m



elastischer Grenzfall	$\tau = 0$	$\sigma_z = \rho \cdot g \cdot h_0$
	$t = 0$	$\sigma_\phi = 2 \cdot \sigma_z$
	$p_i = 0$	$\sigma_r = 0$

kritischer Frac-Druck (ohne Zugfestigkeit)

$p_i \neq 0 \rightarrow p_i = 2 \cdot \sigma_z \rightarrow \sigma_\phi - p_i \approx 0$

↳ "Erwartung: Frac"

Frac-Druck erreicht nie (elastischen Erwartungswert wegen!)

Spannungsumlagerung (Kriechen)

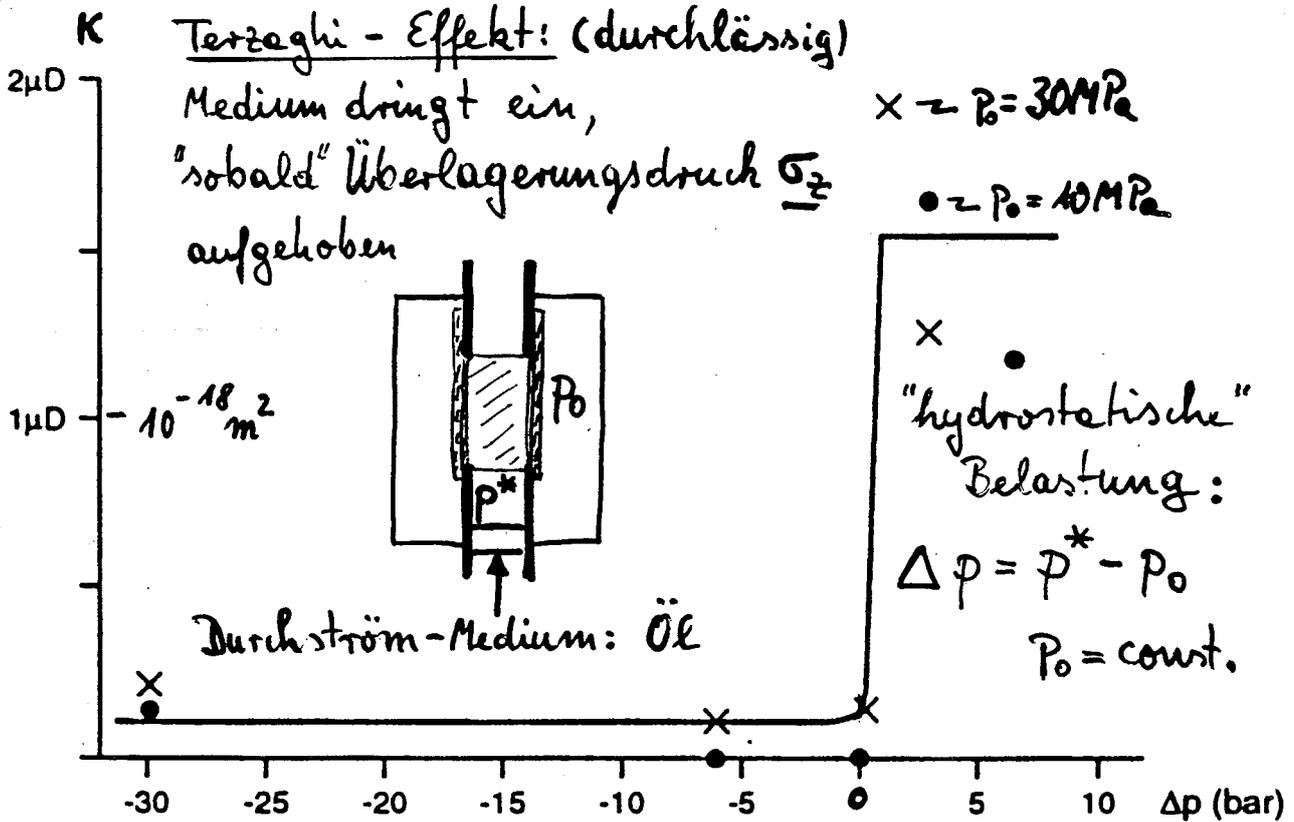
Messungen: $p_i \neq 0 \rightarrow$ reduziert $\Delta \sigma$

dp_i/dt klein \rightarrow erwarteter σ -Umkehr

Abb. 4

Abweichende Interpretation

Folker (1995)

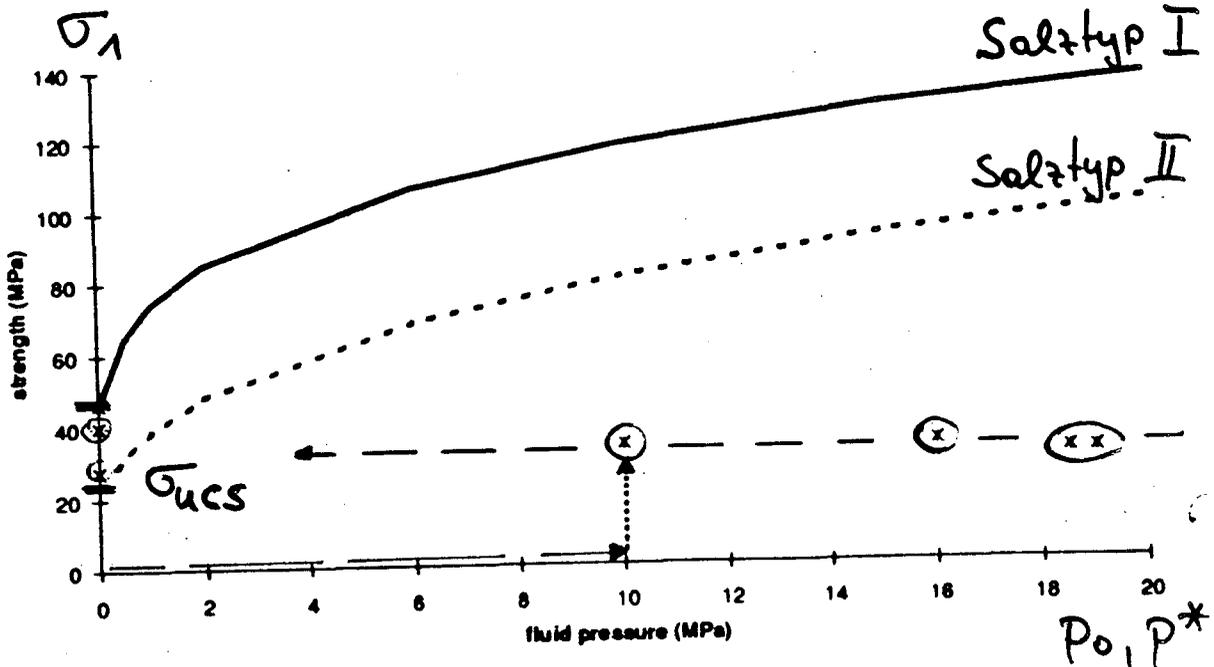


- Konsolidierung vor Durchström-Versuch
 $p_0 = 30 \text{ MPa}$; $p^* = 29,4 \text{ MPa}$; $\Delta p = -0,6 \text{ MPa}$
 $t \rightarrow 1000 \text{ h}$
 $k_0 \approx 10^{-20} \text{ m}^2$

! Konsolidierung unzureichend für Schädigung
 durch Kerngewinn?

Abb. 5

Triaxialer Festigkeitsversuch (Fokker) 1995



Konsolidierung
(unumantelt)

p_0 : 20 - 30 MPa

Δt : 1-4 d

Belastung
(teil-umantelt)

$p = p_0 = p^*$ (Seitendruck)

σ_1 stufenweise, $\dot{\epsilon} < 10^{-7} s^{-1}$

0,5 - 1 MPa - Schritte

bis Kriechbeschleunigung

Kriechbeschleunigung: $\sigma_{1B} \approx 30$ MPa (Öl, N_2 , Leuge)

$\Rightarrow \sigma_{1B} = \sigma_{UCS}$

Versuchsdauer

t_{ges} : 2-6 Tage; kein Spontanbruch

Vorbehandlung: $\Delta\sigma = 40$ MPa; p : 20-30 MPa; ϵ : 6-10 %
(umantelt)

Belastung (s.o.)

$\sigma_{1mese} \approx 40$ MPa; z.T. ohne Bruch

\Rightarrow Vor-Verfestigung: • kein Kriechen \rightarrow keine Dilatanz

Abb. 6

↳ keine Kriechbeschleunigung während des Versuches

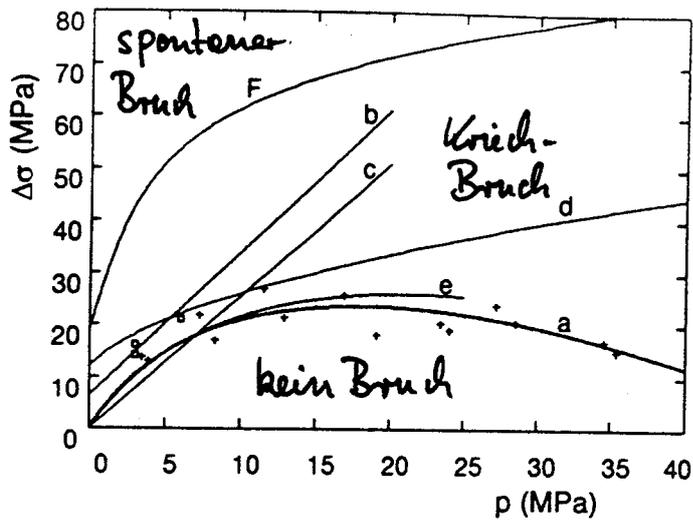
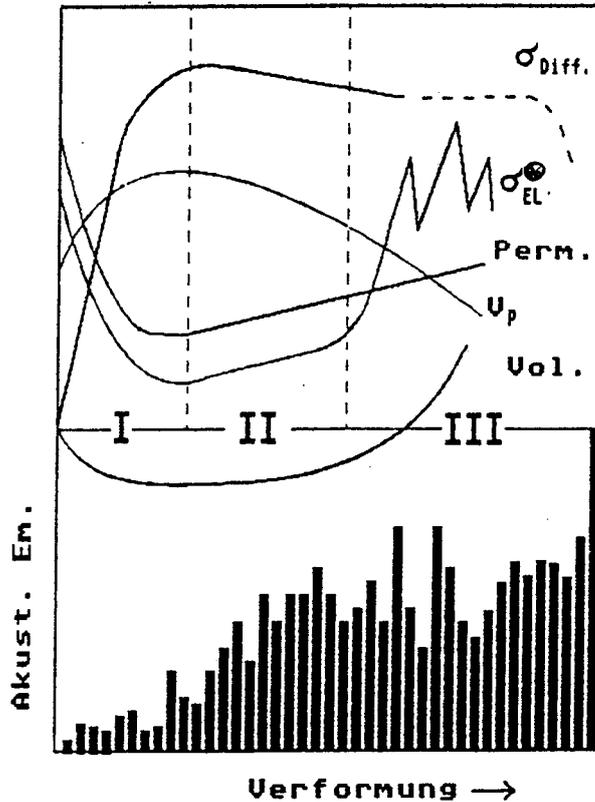


Abb. 7

Figure 1 : Collection of dilatancy boundaries for rock salt (boundary between the dilatant and compressible domains).

- a : Cristescu & Hunsche (1993a,b),
+ : corresponding measured values (Hunsche 1992).
- b : Spiers et al. (1989),
- c : Van Sambeek et al. (1993), d : Thorel & Ghoreychi (1993),
- e : nonlinear fit of the data of Van Sambeek et al. (1993) by Hunsche.
- F : failure surface for rock salt determined by Cristescu & Hunsche (1993b).



⊗ falls Porenraum mit Länge gesättigt

Abb. 8

Abb. 2: Qualitatives Verhalten der physikalischen Gesteinseigenschaften (Permeabilität; Fließspannung $\sigma_{Diff} = \Delta\sigma$; elektr. Leitfähigkeit σ_{EL} ; Ultraschallgeschwindigkeit v_p ; Volumen des Prüfkörpers; akustische Emissionsrate) als Funktion der plastischen Verformung (Versuchsführung mit $\dot{\epsilon} = \text{constant}$). (Popp, 1990)

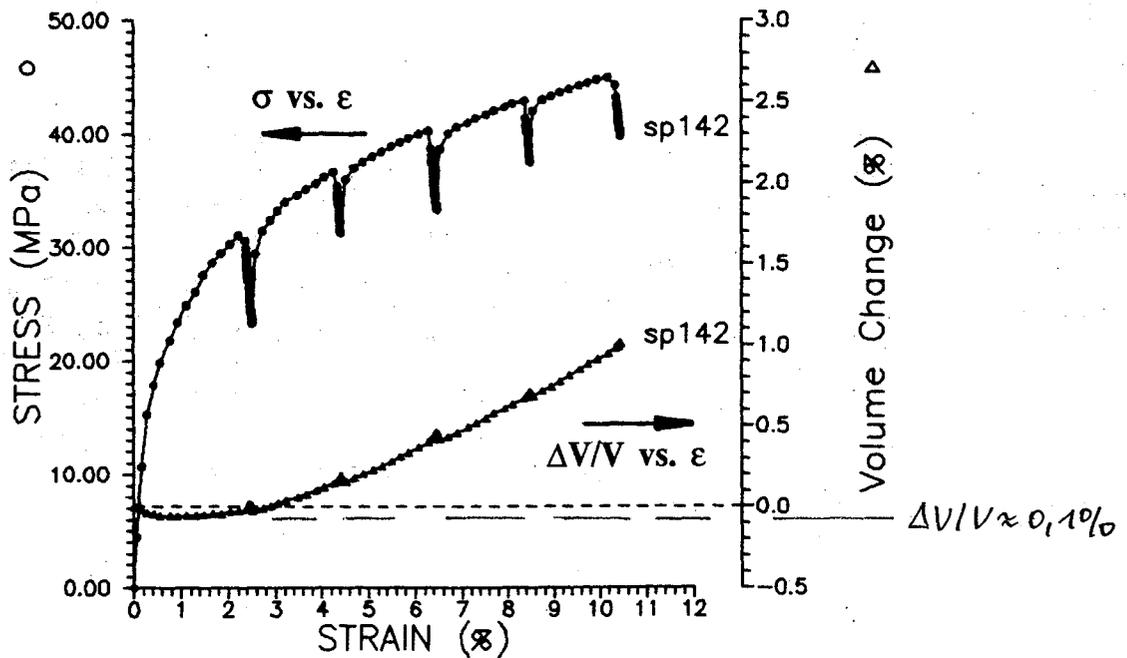


Figure 3.15. Stress and volume change ($\Delta V/V_0$) versus strain data for test SP142 (V_0 = initial volume of undeformed sample). The breaks in the loading curves at ~ 2, 4, 6, 8% strain were to allow permeability determinations. Test conditions as for Figures 3.11 - 3.14.

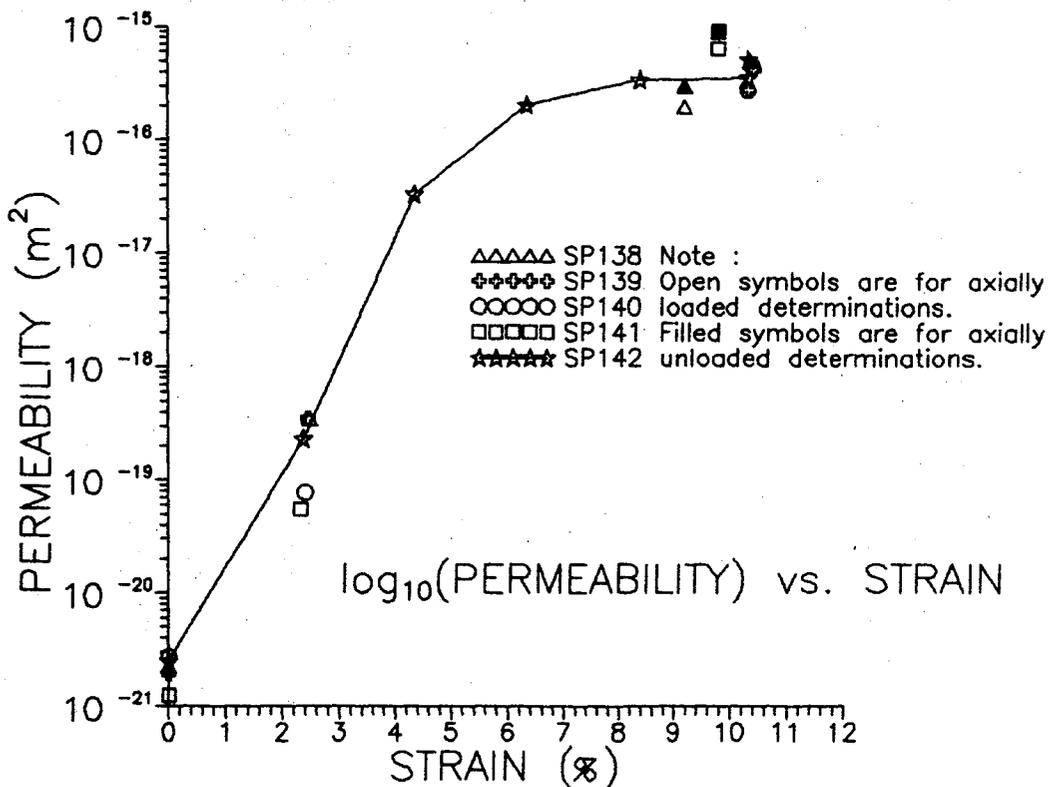


Figure 3.16. Plot of \log_{10} (permeability) versus strain for samples SP138 - SP142. Data points at maximum strain, for each data set, show effect of axially unloading the specimen (see legend).

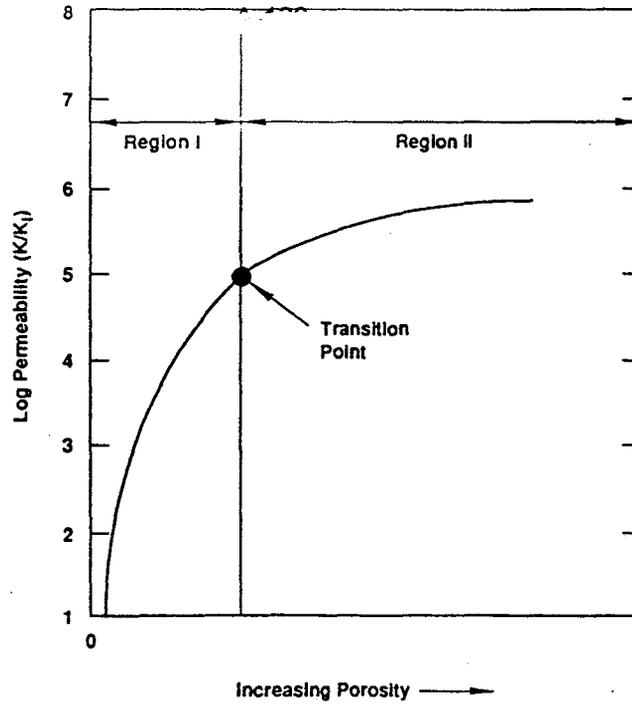


Abb. 10

Abb.3: Qualitatives Verhalten der Permeabilität als Funktion der Porosität.
 Region I: spontaner Anstieg der Permeabilität wegen spontaner Verbindung von "Poren" durch Mikrorisse mit Einsetzen dilatanter Verformung.
 Region II: abklingender Anstieg der Permeabilität sobald Mikrorißnetzwerk besteht.
 (Stormont & Daemen, 1992)

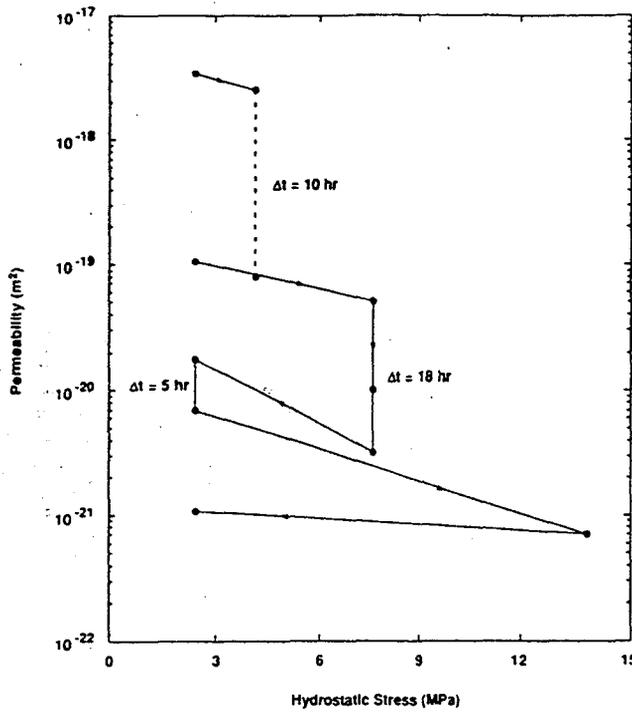


Abb. 11

Abb. 4: Permeabilität als Funktion eines allseitigen hydrostatischen Druckes.
 Die spontane Abnahme der Permeabilität durch Drucksteigerung (elastische Reaktion) wird von der durch irreversible Konsolidation (Verheilen von Rissen infolge Volumenkriechens) um mehrere Größenordnungen übertroffen. (Stormont & Daemen, 1992)

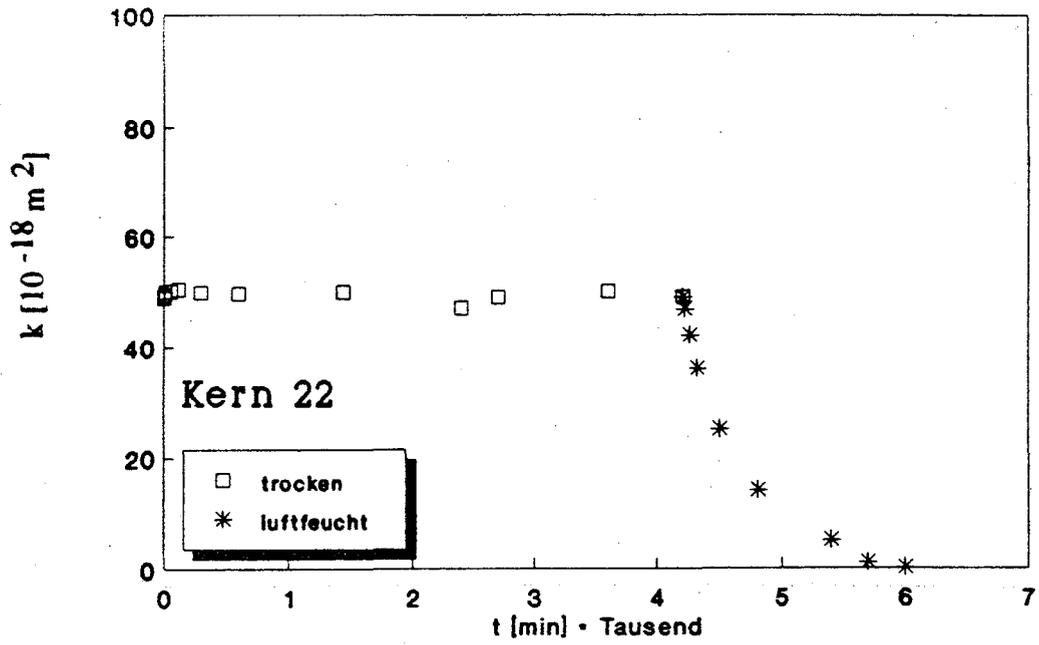


Abb. 5: Permeabilität als Funktion der Belastungszeit (hydrostat. Druck: 20 MPa; T = 22 °C; Gasdruck: 3 MPa;). Nach 3 Tagen ist statt trockenem Injektionsgas (N₂) Wasserdampf gesättigtes Gas verwendet worden.

Abb. 12

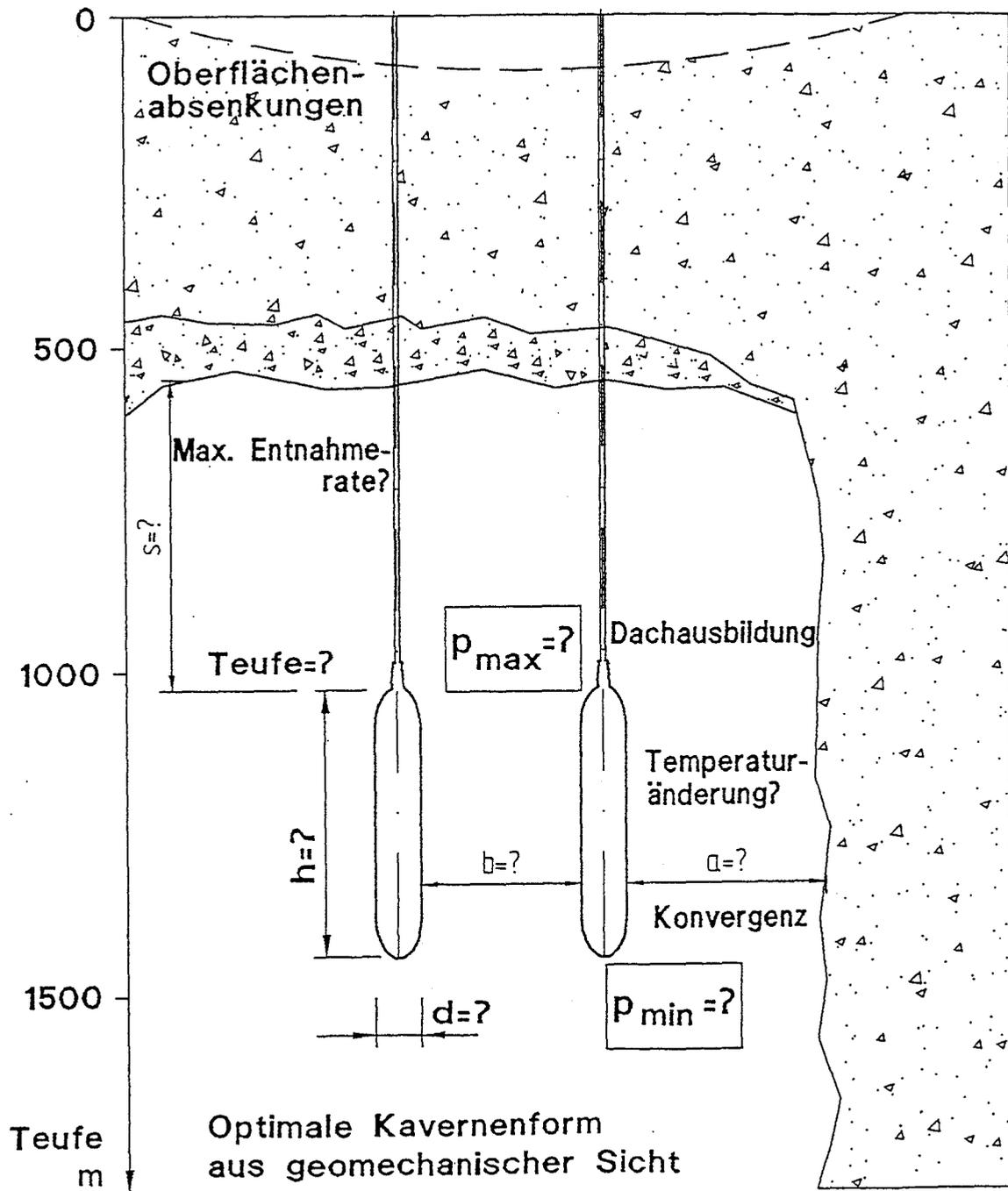


**Praktische Erfahrungen
bei der Auslegung und dem Betrieb von
Hochdruck - Gasspeicherkavernen**

O. Rolfs
Kavernen Bau- und Betriebs-GmbH (KBB), Hannover



PARAMETER FÜR DIE KAVERNENAUSLEGUNG (nach LUX)





Kriterien zur Festlegung des minimalen Innendruckes

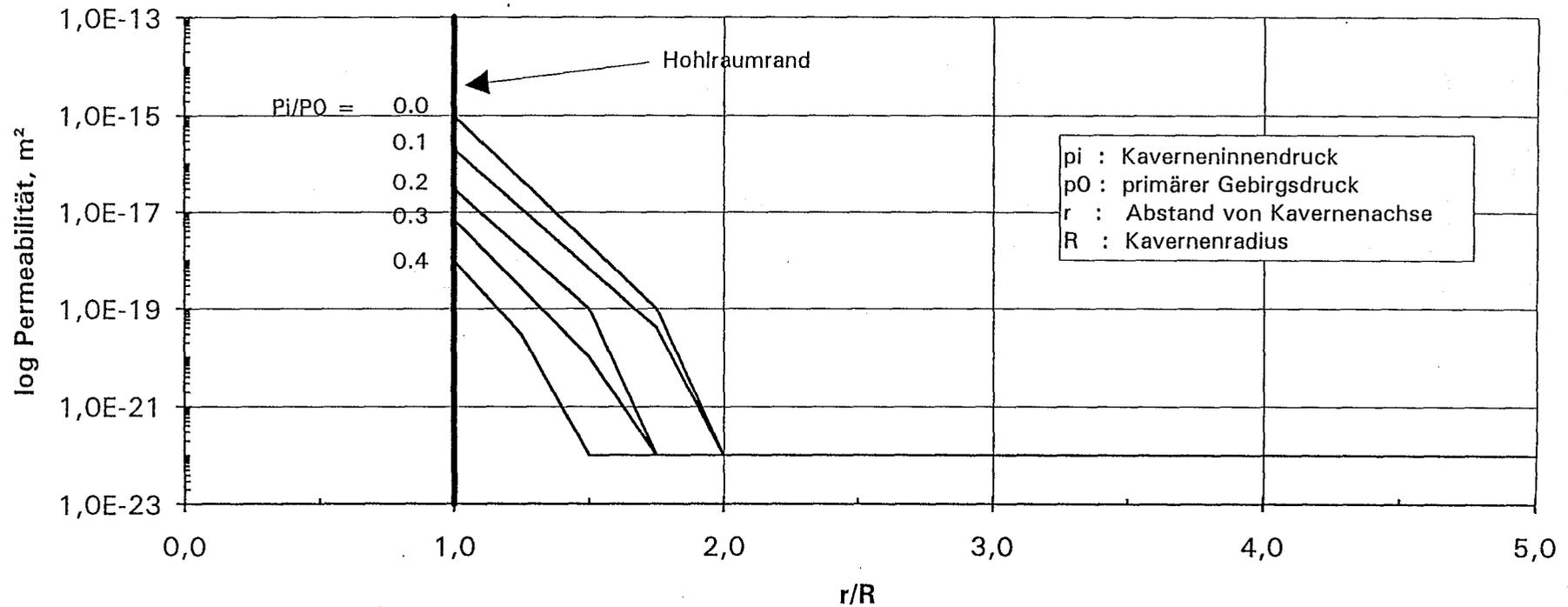
⇒ Konturstabilität (keine Abschalungen)

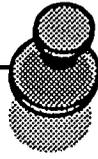
⇒ langfristige Betriebssicherheit

- Grenzwert für die Beanspruchung am Hohlraumrand (Standzeiten)
- Begrenzung der effektiven Verzerrungen
- Beanspruchung im Pfeilerkernbereich kleiner als Dauerfestigkeit



EINFLUß NIEDRIGER BETRIEBSDRÜCKE AUF PERMEABILITÄT IM HOHLRAUMRANDBEREICH





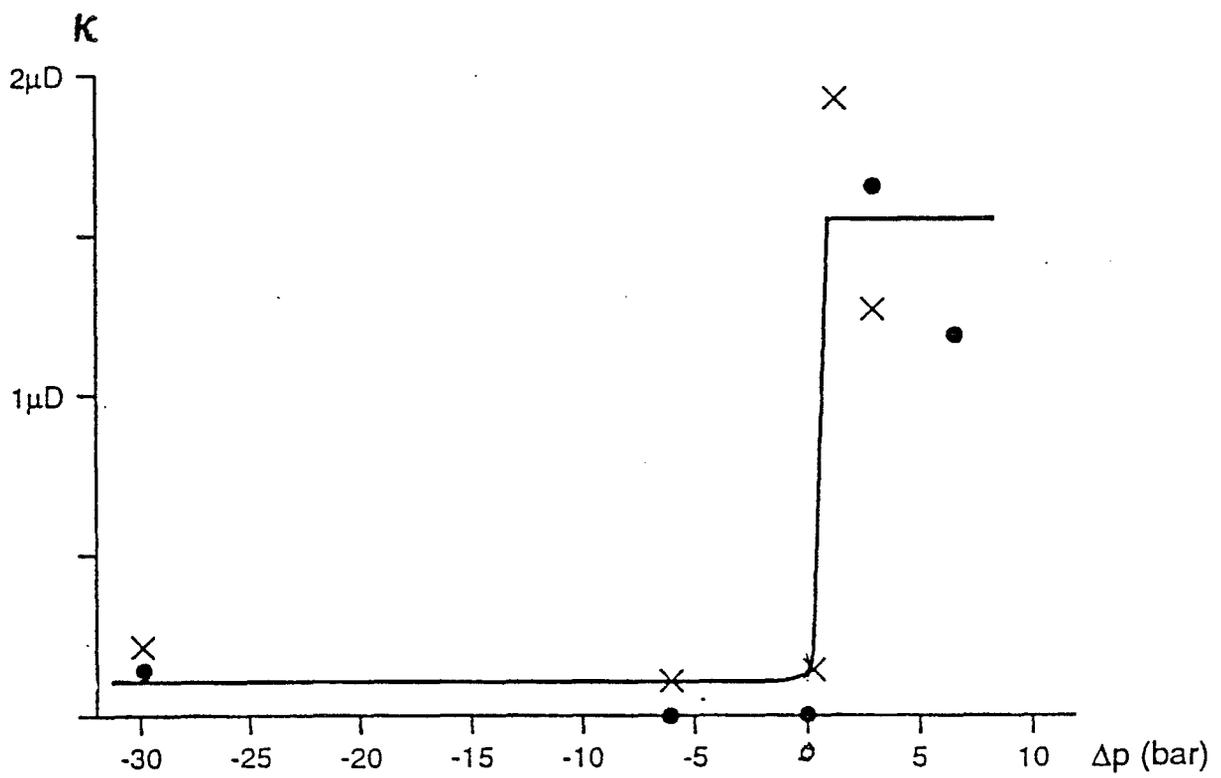
Kriterien zur Festlegung des maximalen Innendruckes

- ⇒ keine Zugspannungen bzw.
kein Aufreißen
infolge des Druckanstiegs

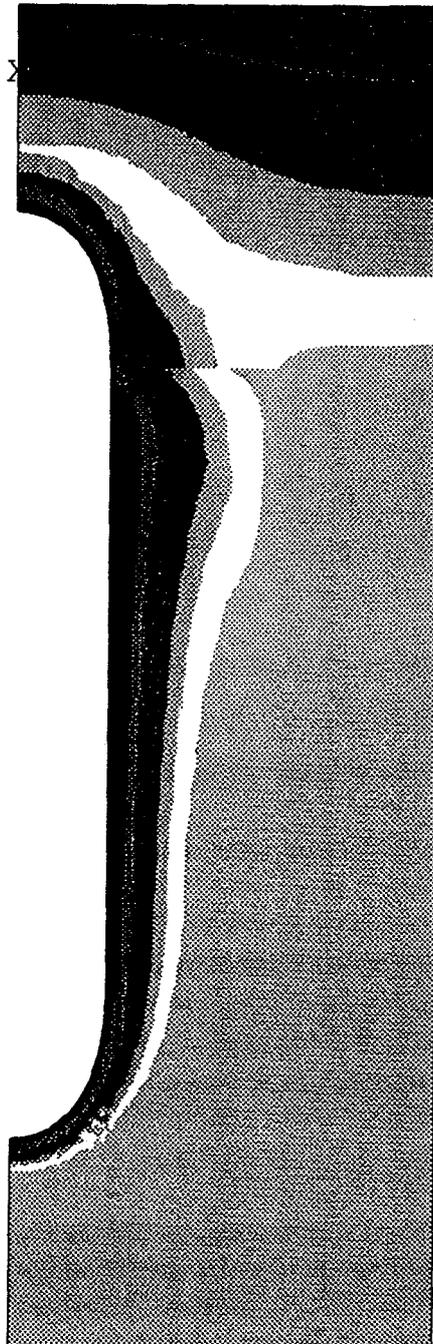
- ⇒ keine weitreichende Infiltration
des Gebirges durch das
Speichermedium



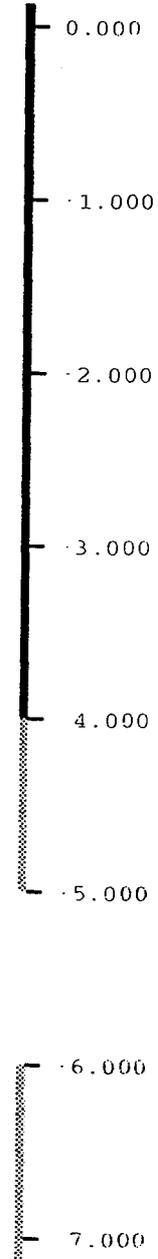
PERMEABILITÄT
IN ABHÄNGIGKEIT VOM DIFFERENZDRUCK
(FOKKER, 1995)



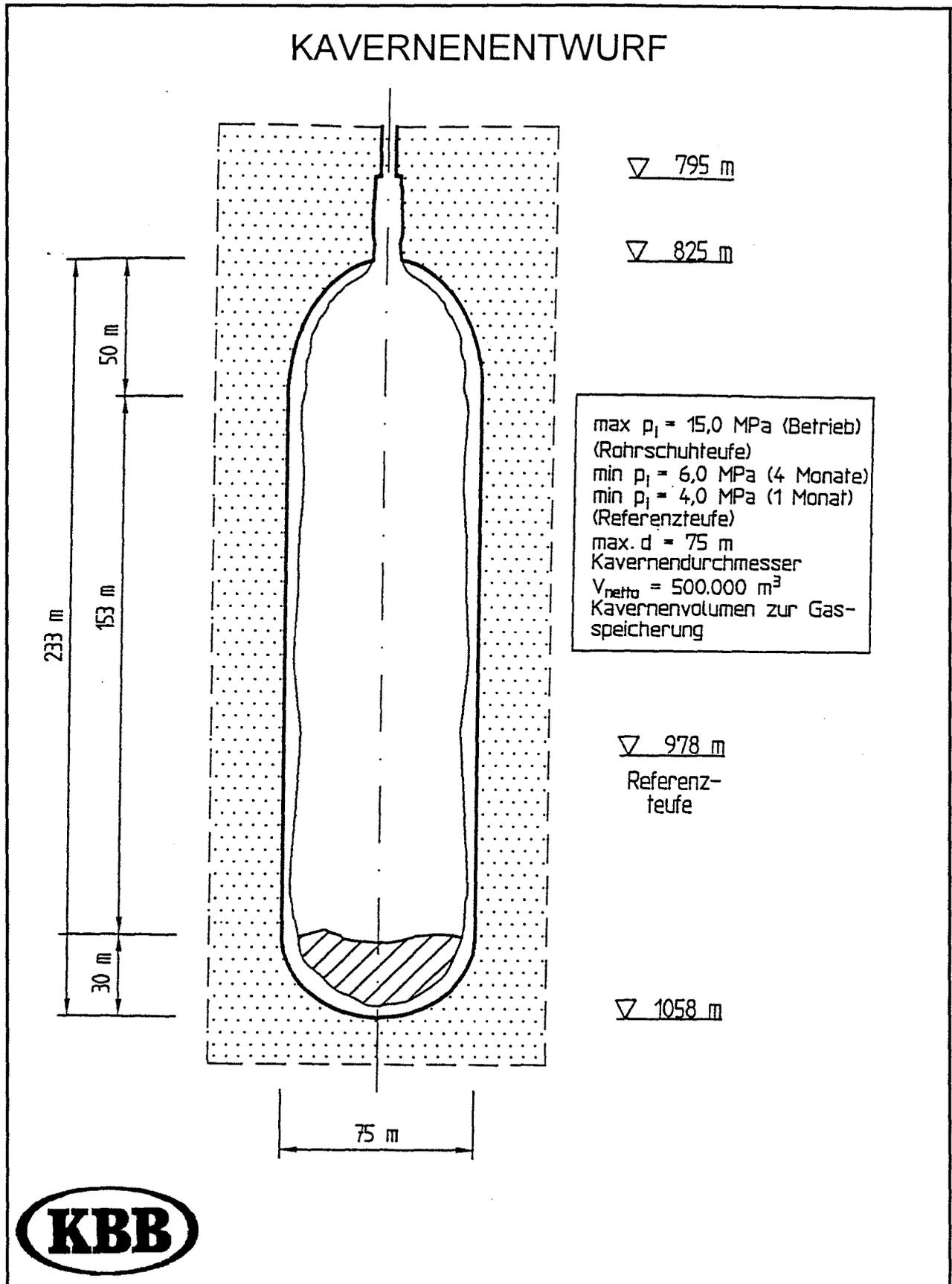
SPANNUNGSDIFFERENZEN ($\sigma_y - p_{max}$)
NACH DRUCKANHEBUNG $p_{max} = 12 \text{ MPA}$



DIFF_STRESS
TIME 633.0

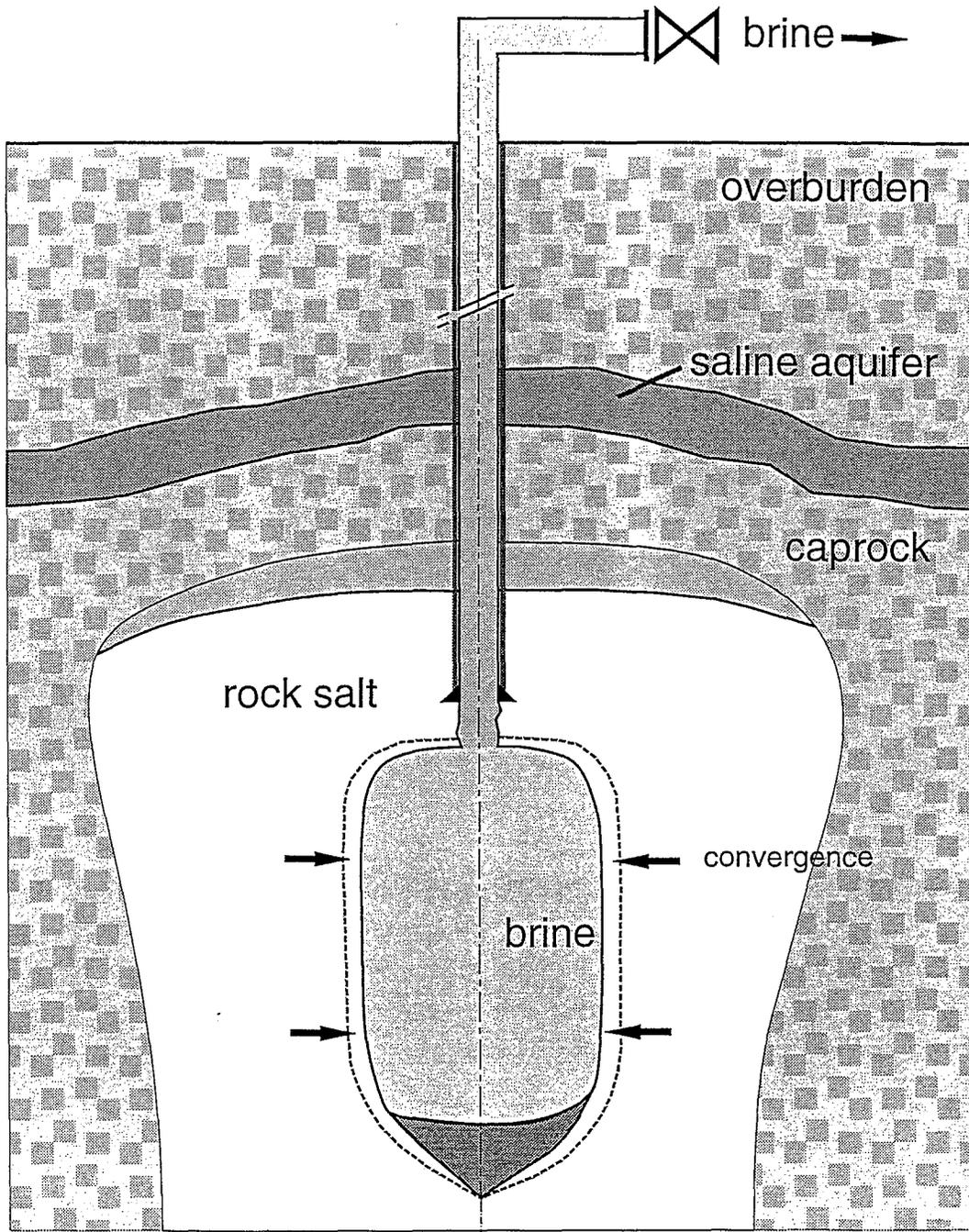


KAVERNENENTWURF

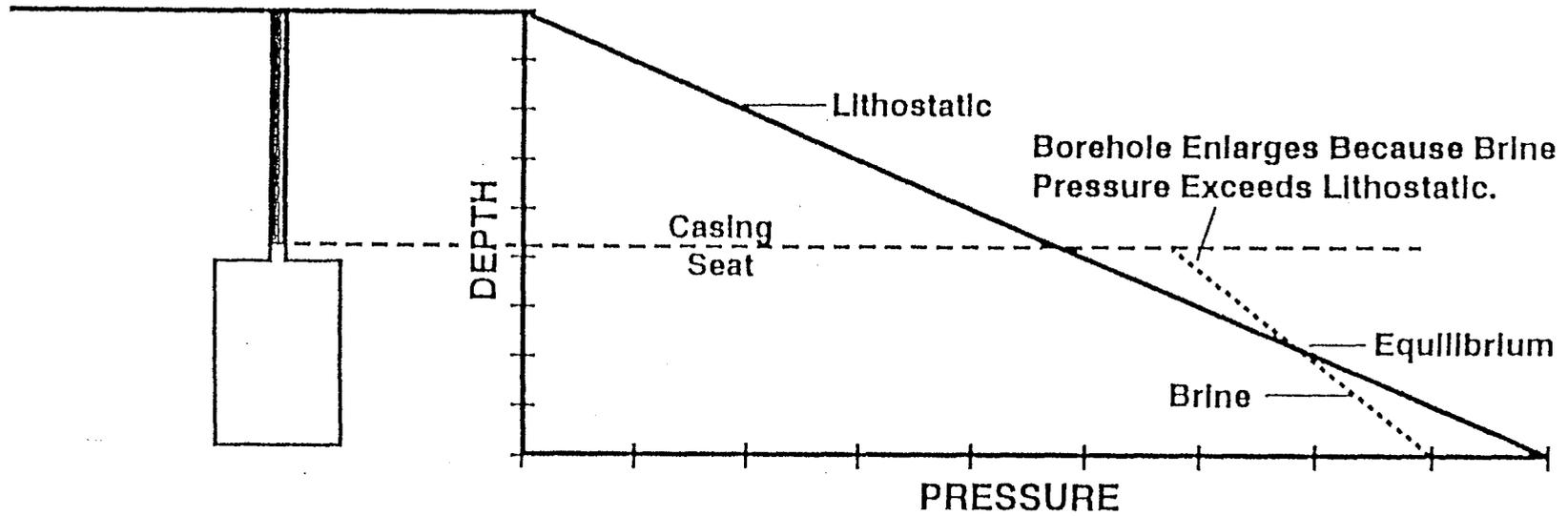


NACHBETRIEBSPHASE

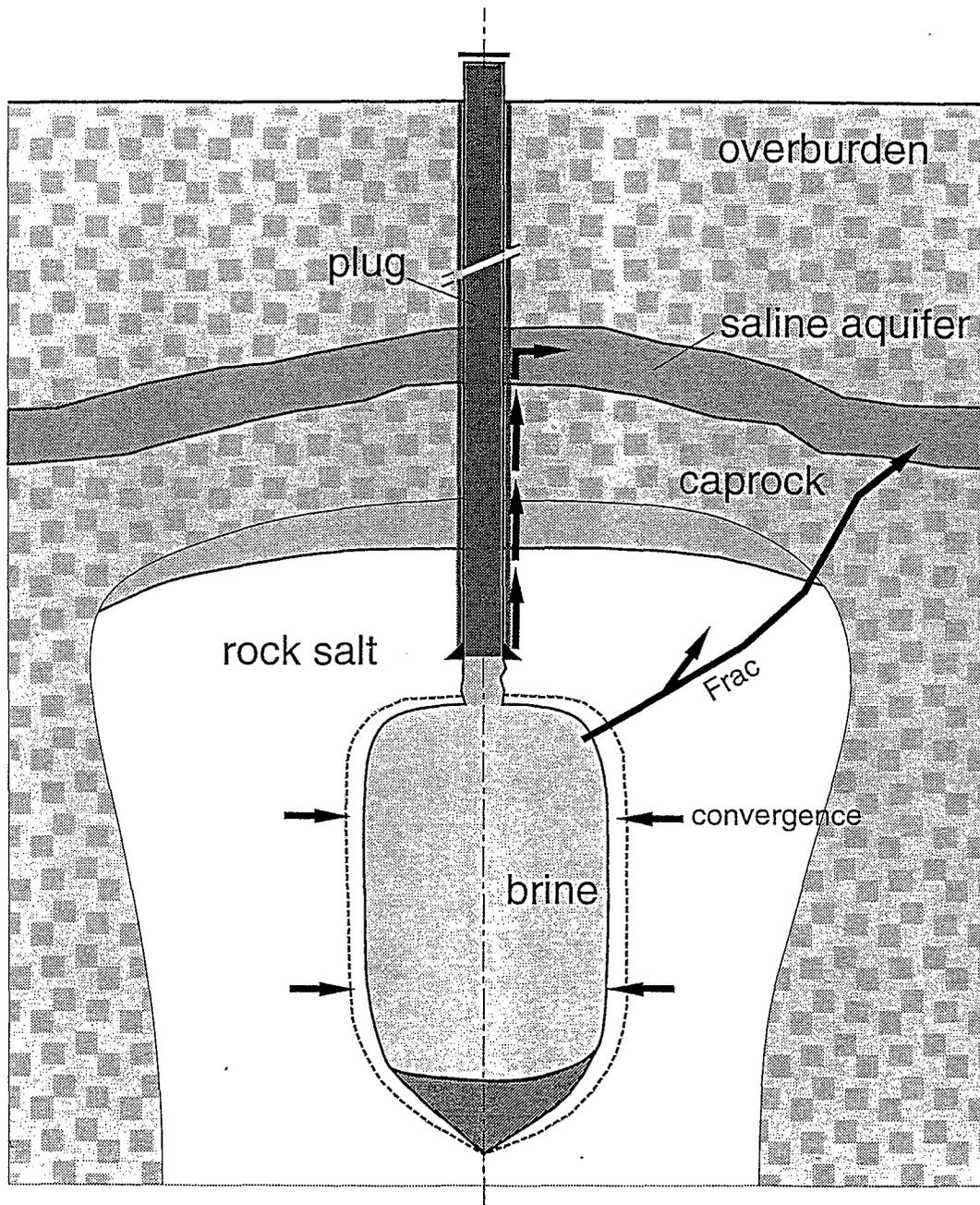
KAVERNE OFFEN



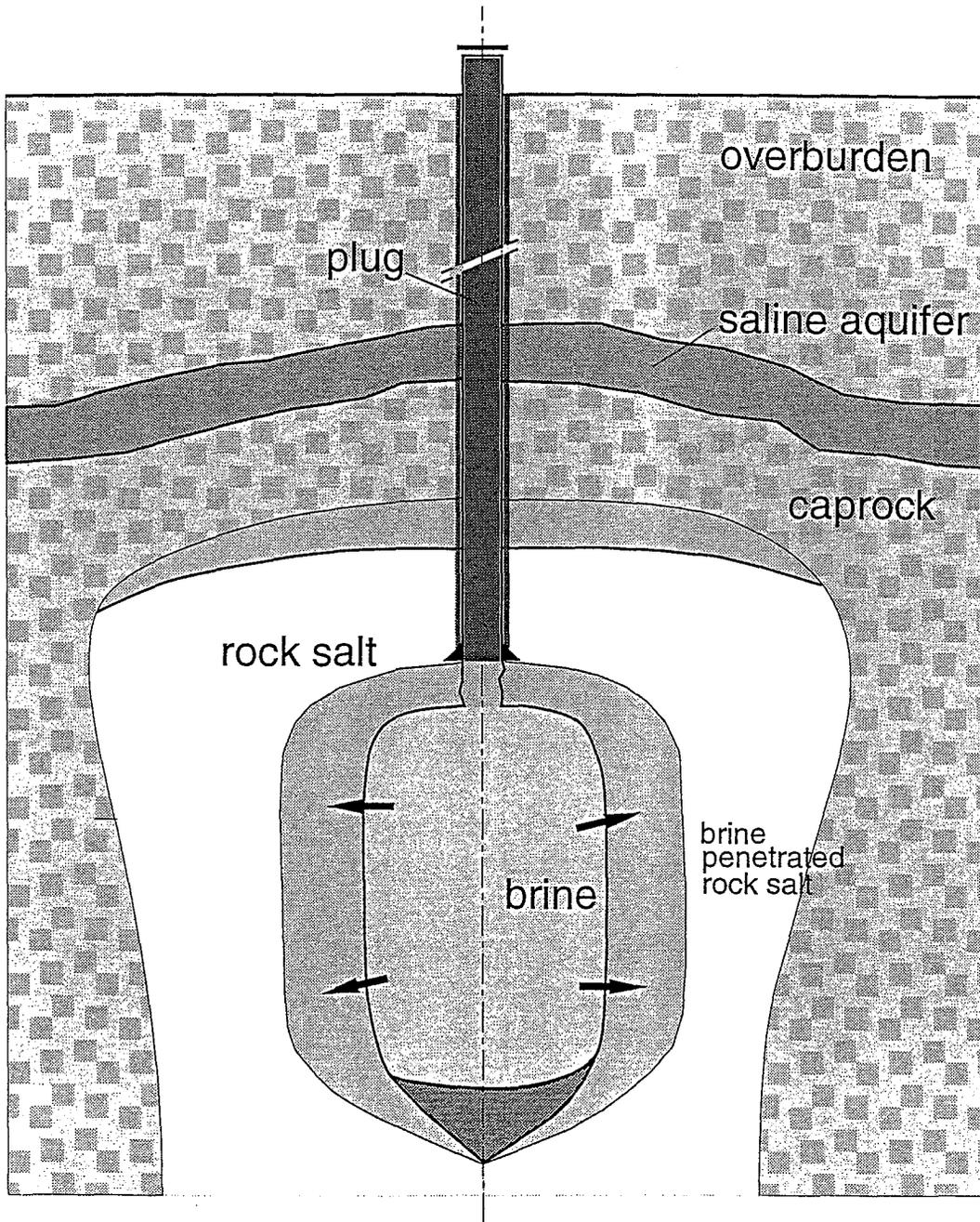
NACHBETRIEBSPHASE
DRUCKAUFBAU
(EHGARTNER ET AL., 1994)



AUFREIßEN DES GEBIRGES UM EINE VERSCHLOSSENE KAVERNE



ABBAU DES ÜBERDRUCKS INFOLGE PERMEABILITÄT



Konsequenzen der Gasbildung auf Transportvorgänge in einem laugegefüllten Endlager

Th. Kühle

Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH
Fachbereich Endlagersicherheitsforschung

Als Konsequenzen der Gasbildung in einem Endlager in tiefen geologischen Formationen sind unter anderem folgende Vorgänge denkbar:

- Öffnen von Wegsamkeiten durch Überdruck
- Explosionen von zündfähigen Gemischen
- Antrieb von Konvektionswalzen
- Zusätzliches Auspressen von Lauge bei instantaner Flutung
- Behinderung des Zulaufs von Lauge in einzelne Feldesteile

In diesem Vortrag werden nur die letzten beiden Punkte behandelt. Zusätzlich wird ein kurzer Überblick über das geplante weitere Vorgehen gegeben.

1 Zusätzliches Auspressen von Lauge bei instantaner Flutung

In einem Endlager für radioaktive Abfälle im Steinsalz kann es bei einem Störfall zu einem Zutritt von Lauge in das Endlager kommen. Im weiteren Verlauf eines solchen Szenarios kommt es nach dem Vollaufen des Endlagers durch die Konvergenz des Salzgesteins zu einem Auspressen der Lauge in die Geosphäre. Findet nach dem Vollaufen Gasproduktion statt, kann neben der Konvergenz auch das sich bildende Gas ein zusätzliches Auspressen der Lauge bewirken. Das so verstärkte Auspressen kann zu höheren Dosisbelastungen in der Biosphäre führen.

Zur Untersuchung dieses Effektes wird ein Modellansatz zur Beschreibung des zusätzlichen Auspressens von Lauge durch gebildetes Gas in das Grubengebäudemodul REPOS des Rechenprogramms EMOS zur Langzeitsicherheitsanalyse integriert. Hierbei liegt eine vereinfachte Modellvorstellung zugrunde, bei der folgende Annahmen gemacht werden:

- Instantane Flutung der Grube
- Jedes Segment enthält einen Volumenanteil (z. B. in der Firste), der mit Gas gefüllt werden kann (im nachfolgenden Beispiel 10%)
 - Ist dieses Volumen noch nicht mit Gas gefüllt, wird das produzierte oder einströmende Gas ein entsprechendes Volumen an Lauge verdrängen
 - Wenn dieses Volumen bereits mit Gas gefüllt ist, kommt es zu einer **Zweiphasenströmung**
Als **Vereinfachung** dieser Zweiphasenströmung wird angenommen:
Die ausströmende Laugenmenge setzt sich zusammen aus der einströmenden Laugenmenge und dem Anteil aus der Konvergenz, der dem Laugenanteil im Segment entspricht (hier 90%)
Die ausströmende Gasmenge setzt sich zusammen aus dem konvergenzbedingten Anteil am Gasvolumen und der zusätzlich produzierten sowie der zuströmenden Gasmenge
- In dieser vereinfachten Modellierung wird die Volumenänderung des Gases durch Druckänderung nicht berücksichtigt

Das beschriebene Modell wird auf eine vereinfachte Grubengebäudestruktur angewendet. Sie besteht aus einem Einlagerungsort mit Abfällen und einer Strecke. Beide Bereiche sind durch Verschlüsse abgeteilt (siehe Bild 1.1).

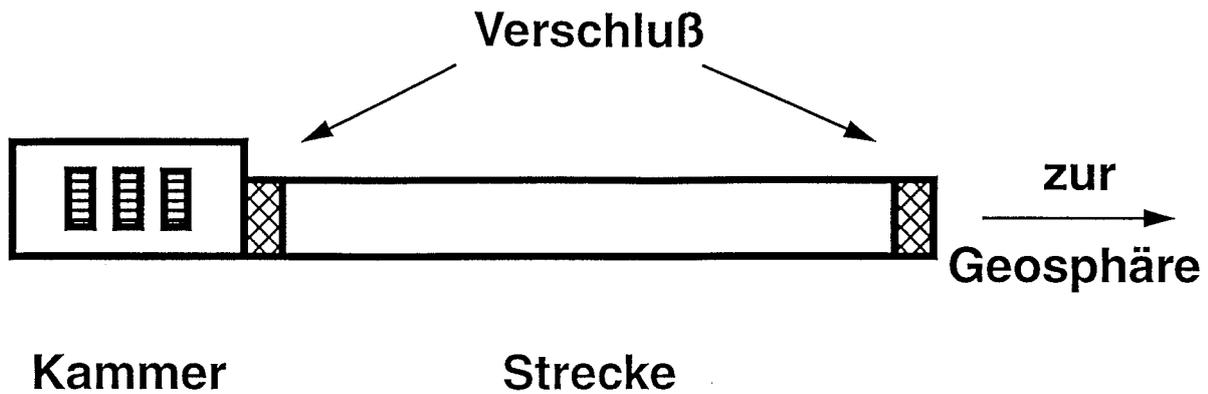


Bild 1.1: Vereinfachte Grubengebäudestruktur

Die sich mittels der oben beschriebenen Annahmen ergebenden Fluidströme sind in Bild 1.2 dargestellt. Man erkennt, daß etwa 100 Jahre lang das produzierte Gas Lauge aus den Segmenten verdrängt, wodurch der Laugenstrom um den Faktor 200 vergrößert ist. Danach entweicht auch das gebildete Gas. Nach 1600 Jahren ist die Gasproduktion beendet, so daß Lauge und Gas nur noch durch den Konvergenzprozeß freigesetzt werden.

Die Auswirkungen dieses erhöhten Laugenstroms auf die Nuklidfreisetzung in die Geosphäre sind in Bild 1.3 für das Beispiel Tc-99 mit der Nuklidfreisetzung ohne Gasbildung verglichen. Für frühe Zeiten erkennt man eine um mehrere Zehnerpotenzen erhöhte Freisetzung. Für kurzlebige Radionuklide, wie z. B. C-14, kann es dadurch zu einer dramatischen Erhöhung der Dosisbelastung in der Biosphäre kommen.

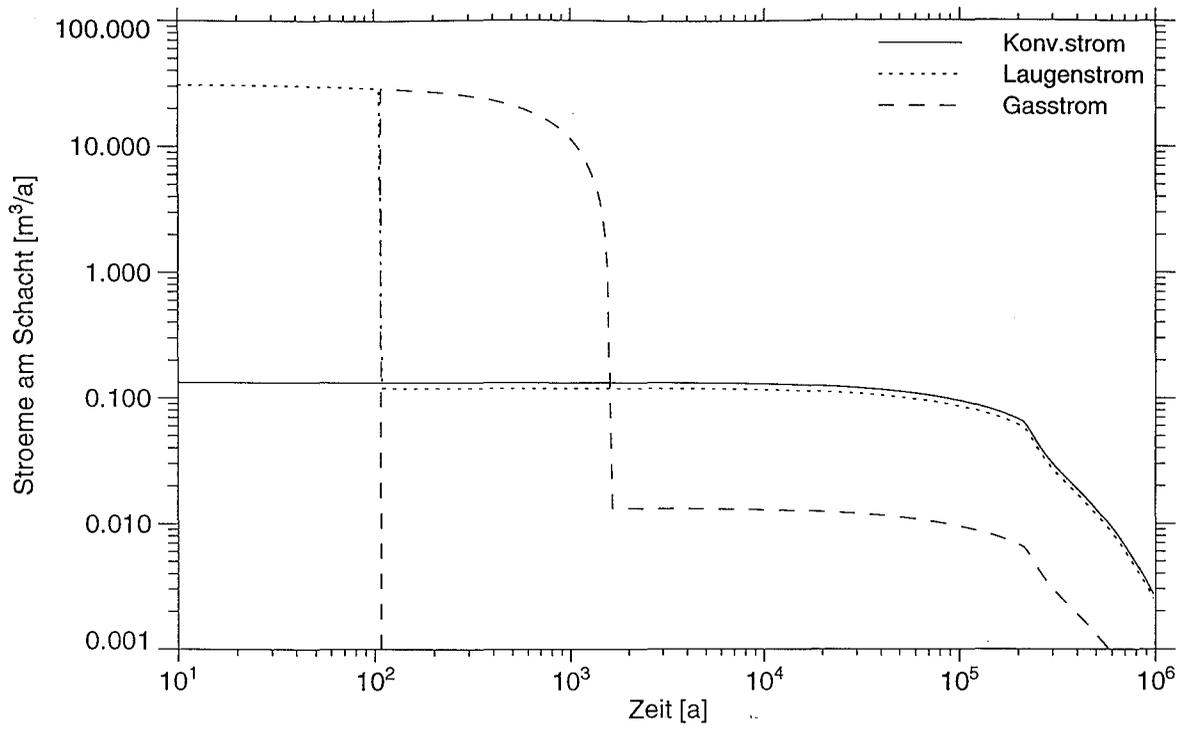


Bild 1.2: Zeitliche Entwicklung der Ströme am Ausgang des Modells

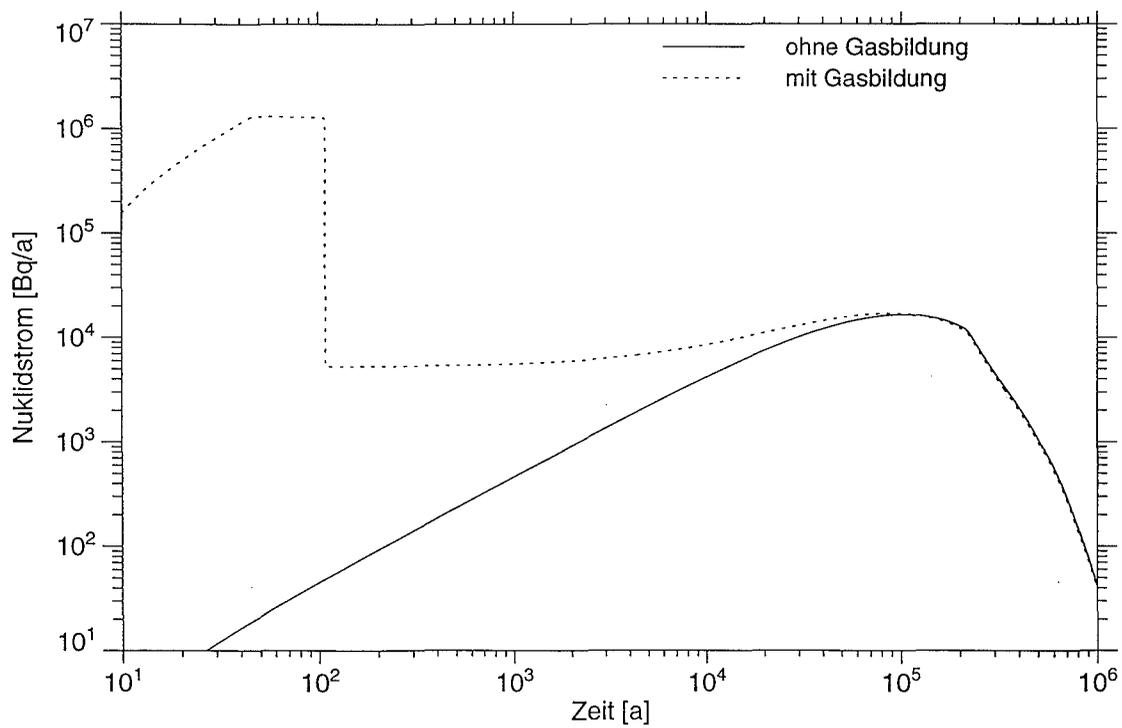


Bild 1.3: Tc-99-Nuklidfreisetzung am Ausgang des Modells

2 Behinderung des Zulaufs von Lauge in einzelne Feldesteile

Erfolgt der Zutritt von Lauge ausreichend langsam, so kann produziertes Gas ein Polster bilden, das den Zulauf von Lauge z. B. in die Einlagerungsorte behindert. Dadurch könnte es im Extremfall dazu kommen, daß der Zutritt von Lauge zu den Abfällen weitgehend verhindert wird und es nicht zu einer Mobilisierung von Radionukliden kommt.

Für eine erste Untersuchung dieses Effekts wird ein Modell erstellt, das einen Überblick über den zeitlichen Ablauf des Zutritts in einen Einlagerungsort erlaubt. Es wird eine Einlagerungskammer mit einer vorgeschalteten Zugangsstrecke modelliert. Als Zugangsstrecke wird eine mit DYWIDAG versetzte Strecke angenommen. Diese besitzt eine sehr geringe Permeabilität, so daß von einem langsamen Zufluß ausgegangen werden kann. Es werden folgende Effekte berücksichtigt:

- Zu- bzw. Abfluß bei konstantem Außendruck
- Gebirgskonvergenz
- Gasproduktion durch Korrosion
- Laugenverbrauch durch Korrosion
- Druckaufbau durch Gasproduktion
- Behinderung der Gebirgskonvergenz durch den Gasdruck

Für den Zu- bzw. Abfluß werden folgende vereinfachende Annahmen getroffen:

- Liegt der Innendruck unter dem Außendruck, so erfolgt ein Zufluß nach dem Darcy-Gesetz
- Wenn der Innendruck über dem Außendruck liegt, die Druckdifferenz aber noch nicht den kritischen Druck überschreitet und Lauge in der Kammer vorhanden ist, so wird Lauge entsprechend dem Darcy-Gesetz ausgepreßt.
- Wenn keine Lauge in der Kammer vorhanden ist oder die Druckdifferenz den kritischen Druck übersteigt, wird Gas ausgepreßt

Wenn ausreichend Lauge vorhanden ist, wird eine Korrosionsrate von $1 \mu\text{m}$ pro Jahr angesetzt. Anderfalls wird eine komplette Umsetzung der vorhandenen Lauge mit Eisen angenommen. Bei der Korrosion von einem kg Eisen werden $0,474 \text{ l}$ Lauge verbraucht und es entstehen $47,7 \text{ g}$ Wasserstoff. Der Gasdruck wird nach dem Gesetz für ideale Gase berechnet.

Zur Untersuchung des grundlegenden Verhaltens eines Systems aus Einlagerungskammer und Strecke, wie es in dem beschriebenen Modell behandelt ist, werden drei Varianten gerechnet. In einem ersten Rechenlauf wird die Korrosion völlig unterbunden. Dadurch wird auch im Modell ein Druckaufbau verhindert. Der zeitliche Verlauf von Porenvolumen und Laugenvolumen in der Einlagerungskammer wird in Bild 2.1 dargestellt. Man erkennt die wegen des nicht entstehenden Gasdrucks relativ schnelle Gebirgskonvergenz. Das Laugenvolumen steigt in dem einfachen Modell auch nach der vollständigen Flutung noch weiter an, was aber ohne Belang ist. Der Verlauf von Porenvolumen und Laugenvolumen ist bis zur Flutung praktisch identisch mit den Ergebnissen eines entsprechenden Laufs mit dem Programm EMOS. Danach ist die mit EMOS errechnete Konvergenz deutlich langsamer, weil sie in der EMOS-Modellierung vom hydrostatischen Gegendruck behindert wird.

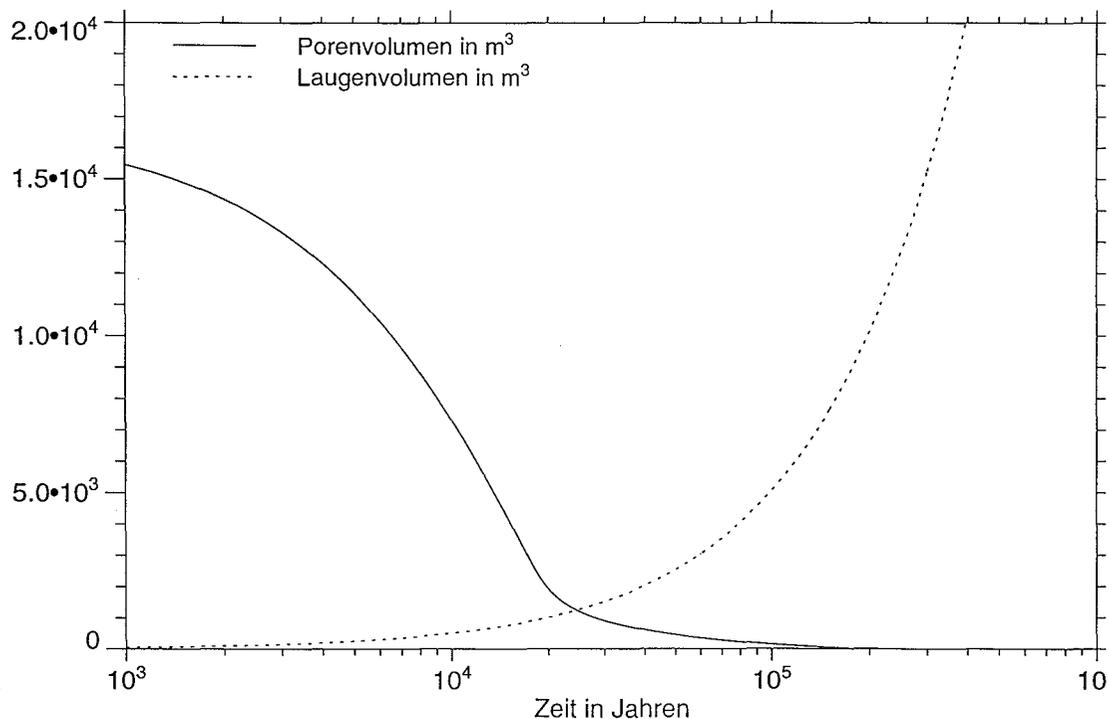


Bild 2.1: Verlauf von Porenvolumen und Laugenvolumen bei vollständiger Unterdrückung der Korrosion

In einer zweiten Variante ist der Fall behandelt, bei dem die Korrosionsgeschwindigkeit den Referenzwert von 0,001 mm/a annimmt. Verlauf von Porenvolumen und Druck sind in Bild 2.2 dargestellt. Der Zufluß ist verglichen mit der Korrosionsgeschwindigkeit so langsam, daß die zufließende Lauge sofort vollständig zur Korrosion verbraucht wird. Durch das gebildete Wasserstoffgas steigt der Druck nach etwa 30 000 Jahren auf 5,0 MPa an. Zu diesem Zeitpunkt ist der Innendruck gleich dem Außendruck und der Laugenstrom in die Einlagerungskammer versiegt. Das in der Kammer vorhandene Gas wird langsam durch die Konvergenz ausgepreßt. Durch den Gasdruck in der Kammer ist die Konvergenz gegenüber dem vorigen Beispiel deutlich verlangsamt. Da zu keiner Zeit große Laugenmengen in der Kammer auftreten, wird es nicht zu einer Mobilisierung von Radionukliden kommen.

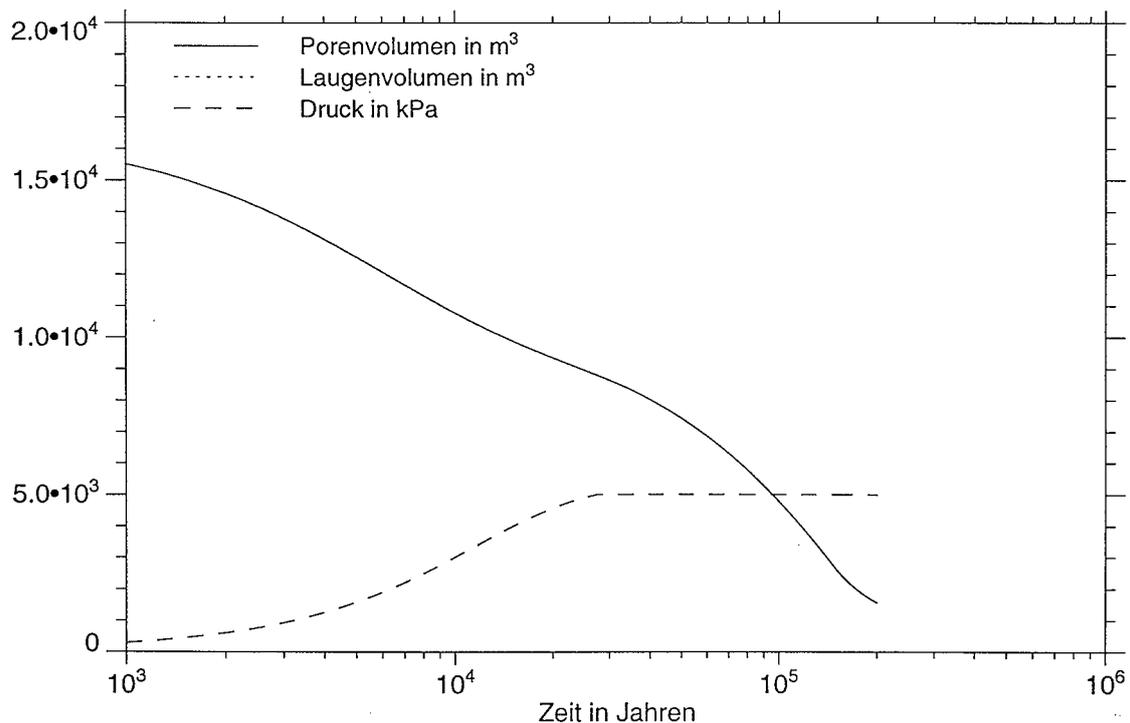


Bild 2.2: Verlauf von Porenvolumen und Druck bei normaler Korrosionsrate

Da die Festlegung der Korrosionsrate aus vielen Gründen äußerst problematisch ist, wird noch eine dritte Variante gerechnet, bei der die Korrosionsrate gegenüber dem Referenzfall um den Faktor 250 verlangsamt war. Die Ergebnisse sind in Bild 2.3 dargestellt. Bei dieser geringen Korrosionsrate ist die Zuflußgeschwindigkeit ausreichend für eine unbehinderte Korrosion. Bis zum Anstieg des Innendrucks auf den Außendruck

sammelt sich in der Kammer eine Laugenmenge an, die jedoch geringer ist, als bei der im Programm EMOS verwendeten Modellierung. Wenn der Innendruck höher ist als die Summe aus Außendruck und kritischem Druck, wird der Zufluß von Lauge aufhören und die zugeflossene Lauge wird durch den Korrosionsprozeß verbraucht werden. Auch in einem solchen Fall wird es nur in einem sehr geringen Maße zum Auspressen kontaminierter Lauge kommen.

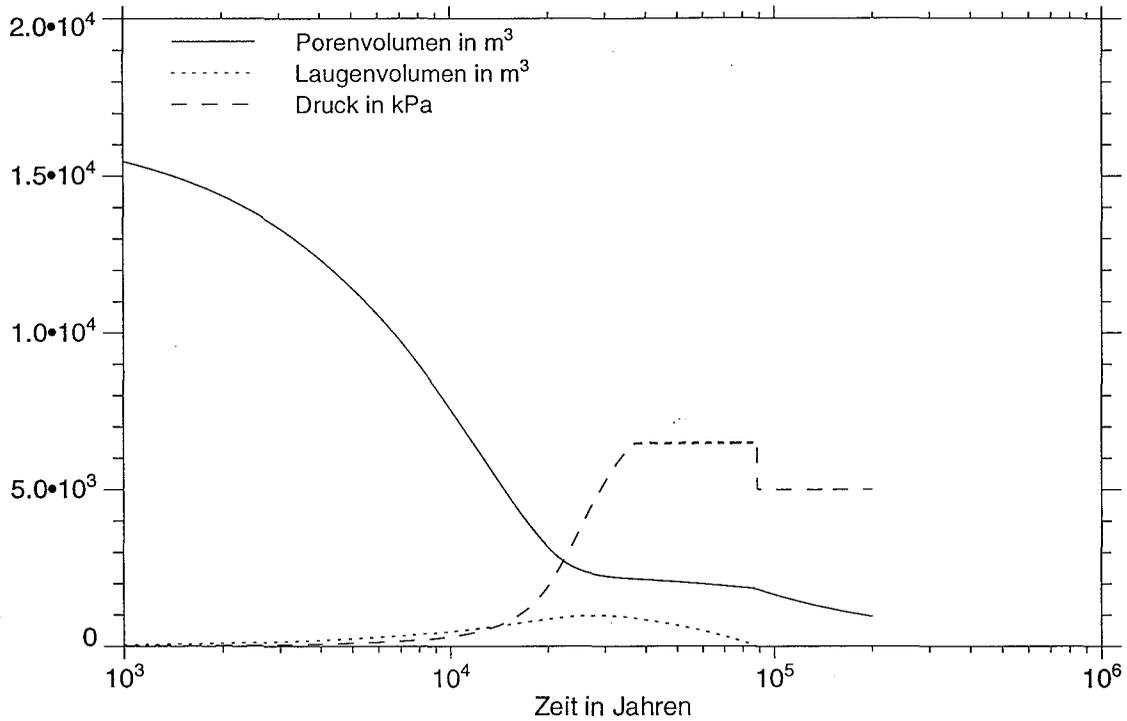


Bild 2.3: Verlauf von Porenvolumen, Laugenvolumen und Druck bei einer um den Faktor 250 verkleinerten Korrosionsrate.

3 Zusammenfassung und weiteres Vorgehen

Aus den beiden vorangegangenen Kapiteln wird deutlich, daß die Auswirkungen von Gasen in Endlagern für radioaktive Abfälle kompliziert sind und stark von den gegebenen Randbedingungen abhängen.

In Abhängigkeit von der Zulaufgeschwindigkeit der Lauge bei einem potentiellen Störfall können sich völlig gegensätzliche Konsequenzen ergeben. So kann es nach einer sehr schnellen Flutung des Grubengebäudes durch die Gasbildung zu einem beschleunigten Auspressen von kontaminierter Lauge und damit zu einer erhöhten Dosisbelastung kommen. Bei einem eher langsamen Laugenzutritt können dagegen gebildete Gase ein Polster bilden, das den Zugang von Lauge zu den Abfällen behindert bzw. in Extremfällen vollständig verhindert und damit die Nuklidfreisetzung reduziert oder sogar ganz verhindert.

Es ist daher notwendig diesen Effekt genauer zu untersuchen. Das generelle Verhalten von Zweiphasenströmungen soll in einem vom BMBF geförderten Vorhaben mit einem Zweiphasenströmungsprogramm erforscht werden. Es sollen Prinzipmodelle untersucht werden, die die Auswirkung von Gasen auf die Laugenbewegung für charakteristische Anordnungen, wie Einlagerungsstrecke, Einlagerungskammer oder Bohrloch, erschöpfend behandeln. Die Ergebnisse solcher Modellierungen sollen dann in die Effektprogramme der Modelle zur Langzeitsicherheitsanalyse einfließen.

Anforderungen an Abschlußbauwerke auf Grund der
Gasproduktion im ERAM

Mai 1996

Georg Arens

Bundesamt für Strahlenschutz

Seit 1981 wird das ehemalige Salzbergwerk Morsleben (ERAM) als Endlager für schwach- und mittelradioaktive Abfälle betrieben. Das Endlager hat eine befristete Dauerbetriebsgenehmigung bis zum Jahr 2000. Im Rahmen des Planfeststellungsverfahrens für den Weiterbetrieb bzw. die Stilllegung des Endlagers nach dem Jahr 2000 entwickelt das BfS ein Verfüll- und Verschließkonzept.

Das Stilllegungskonzept sieht eine dichte Einkapselung der Einlagerungskammern mit bentonithaltigen Abdichtbauwerken vor. In einer Variante sollen kompakte Dammbauwerke aus hochverdichtetem Bentonit errichtet werden, in einer anderen Variante werden die Verbindungen zum Grubengebäude mit einem Bentonit-Kies-Sandgemisch verfüllt.

Die Verfüllmaterialien in den Einlagerungskammern und die Abfälle im ERAM enthalten geringe Wassermengen, auch geringe Zutritte von Lösungen in der Nachbetriebsphase über die Stöße der Kammern sind nicht auszuschließen. Die Korrosion von Metallen, der mikrobielle Abbau von organischen Materialien und die Radiolyse können somit zu einer Gasproduktion in den Einlagerungskammern führen.

Eine Gasproduktion innerhalb der dicht verschlossenen Einlagerungskammern kann zu einem Druckaufbau führen, der die Integrität des umliegenden Gebirges gefährdet. Auch kann die Gasproduktion in den Kammern zu einem Auspressen von kontaminierter Lauge führen. Kemakta hat im Auftrag des BfS untersucht, welche Anforderungen an das Design der Abschlußbauwerke bzw. der Einlagerungstechnik zu stellen sind, damit es zu keiner Gefährdung der Integrität des Gebirges bzw. der Dichtbauwerke kommt.

Wichtigste Grundlage für die Untersuchungen ist es, die mögliche Gasproduktionsrate in den Einlagerungskammern einzuschätzen. Aus der Zusammensetzung und der Aktivität des Abfalls ergibt sich, daß die Gasproduktion bestimmt wird durch die Wasserstoffbildung aus der anaeroben Korrosion von Metallen. Für diese Abschätzung wurden Abfallangaben verwendet, die sich in erster Linie auf die noch zu Zeiten der DDR im Westfeld eingelagerten Abfälle beziehen. Die jetzt eingelagerten Abfälle weisen günstigere Eigenschaften auf, da sie weniger Restfeuchtigkeit enthalten.

Abfallzusammensetzung	Vol- %
Metall (Fe)	20
Laborabfälle	5
verfestigte Abfälle	10
CaSO ₄ -verf. Abfälle	10
zementierte Abfälle	25
PVC und andere Kunststoffe	3
aktivierter Kohlenstoff	2
Epoxyharz	2
Organische Materialien	23
Abfallaktivität < $4 \cdot 10^{10}$ Bq/m ³	

Tab. 1: Abfallzusammensetzung im Westfeld

Während die Gesamtmenge an produziertem Gas durch die Gesamtmetallmenge begrenzt ist, hängt die Gasproduktionsrate stark von der verfügbaren Wassermenge und den chemischen und physikalischen Verhältnissen ab. Da zur Zeit noch keine belastbaren standortspezifischen Daten vorliegen, wurden Gasproduktionsraten aus Literaturdaten für den Temperaturbereich von 0 - 60 °C und einige neuere Meßdaten für die Abschätzung herangezogen. Hiernach ist mit einer langfristigen Gasproduktionsrate zwischen 0,1 und 10 $\mu\text{m/a}$ zu rechnen. Als Referenzwert für die Modellrechnungen wird eine Korrosionsrate von 1 $\mu\text{m/a}$ gewählt. Unter Berücksichtigung der verfügbaren Metalloberflächen wurde daraus der zeitliche Verlauf der Wasserstoffbildung als feste Eingangsgröße für die Modellrechnungen abgeleitet (Abb. 1).

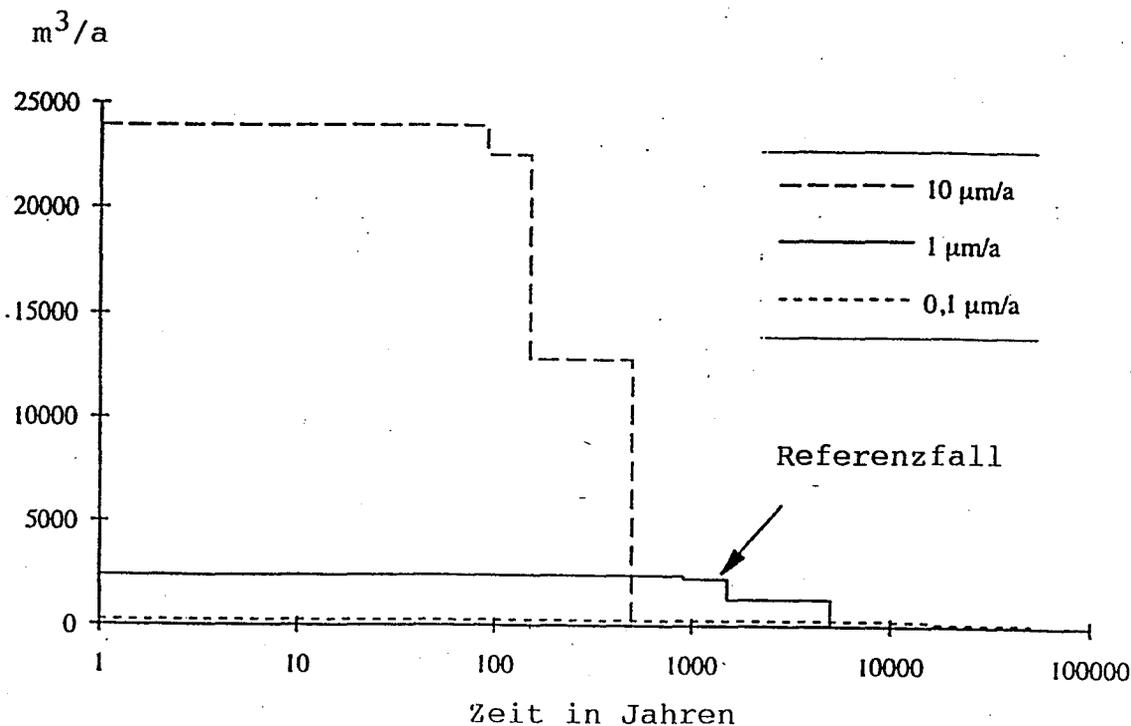


Abb. 1: Wasserstoffbildung unter Normalbedingungen

Die Modellrechnungen wurden von Kemakta mit dem Rechenprogramm TOUGH durchgeführt. Es wird der gekoppelte Transport von Gas und Lauge modelliert. Das Rechenprogramm wurde für die Modellrechnungen so ertüchtigt, daß es die Konvergenz der Grubenhohlräume im Verlaufe der Zeit berücksichtigt. Die Konvergenzrate wird von außen vorgegeben. Die Rückwirkung des Gas- und Laugendrucks auf die Konvergenz wird nicht modelliert. Die Modellrechnungen wurden mit einem groben zweidimensionalen, einem feinen eindimensionalen und einem groben eindimensionalen Gitter durchgeführt. Die grundsätzlich eindimensionale Natur des Problems wurde dadurch bestätigt, daß die unterschiedliche Art der Modellierung keinen wesentlichen Einfluß auf die Ergebnisse hatte. In Abb. 2 ist das Modell schematisch dargestellt.

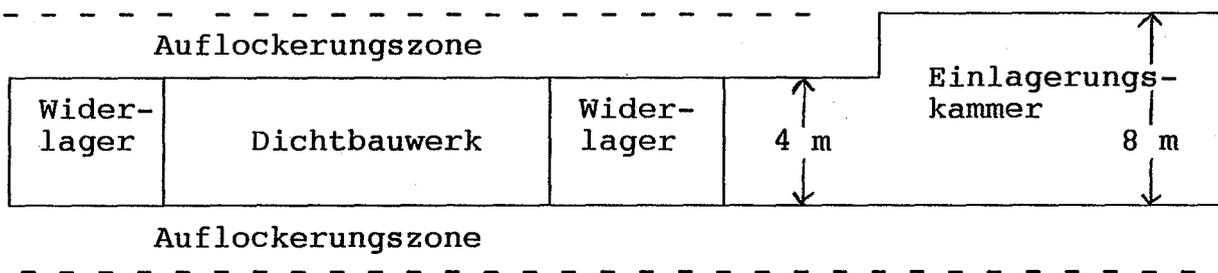


Abb. 2: schematische Darstellung des Modells

In den Modellrechnungen wurde ein Referenzszenarium für die Nachbetriebsphase angenommen. Es bezieht sich auf das Westfeld im Endlager Morsleben, das aufgrund seiner geometrischen Abmessungen und seinem hohen Befüllungsgrad im Hinblick auf die Gasbildung die ungünstigsten Eigenschaften aufweist.

Im Referenzszenarium sind zu Beginn der Nachbetriebsphase die 40000 m^3 Hohlraum des Westfeldes mit 16500 m^3 gemischtem Abfall gefüllt. Der Hohlraum zwischen den Abfällen ist mit Braunkohlefilterasche verfüllt. Etwa 2 % der Restporosität sind wassergesättigt, und etwa $2 \text{ m}^3/\text{a}$ Lösungen sickern über die Stöße in das Westfeld. Dieser Zufluß reicht aus, um langfristig eine Korrosionsrate von $1 \mu\text{m}/\text{a}$ zu erhalten. Ein Lösungszufluß in dieser Größenordnung ist für das Westfeld wahrscheinlich nicht ausschließbar, und würde noch durch eine Permeabilität des Wirtsgesteins von etwa 10^{-19} m^2 ermöglicht. Die Eigenschaften einer solchen hypothetischen Lösungswegsamkeit sind nicht eingrenzbar. Im Hinblick auf einen möglichen Druckaufbau in der Einlagerungskammer wird deshalb die konservative Annahme getroffen, daß das Wirtsgestein für das produzierte Gas undurchlässig ist. Der Damm aus hochverdichtetem Bentonit hat eine Permeabilität von 10^{-18} m^2 und einen kritischen Gasdruck von 1,5 MPa. Die Auflockerungszone wird in dieser Variante nicht betrachtet. Das Dichtbauwerk aus einem Bentonit-Kies-Sandgemisch hat eine Permeabilität von 10^{-17} m^2 und einen kritischen Gasdruck von 50 kPa. Die Auflockerungszone hat ebenfalls eine Permeabilität von 10^{-17} m^2 .

Die Berechnungen zeigen, daß insgesamt etwa 8 Millionen Kubikmeter Gas unter Normalbedingungen gebildet werden können. Bei einer Kor-

rosionsrate von $1 \mu\text{m/a}$ dauert dieser Vorgang etwa 5000 Jahre, höhere Korrosionsraten verkürzen entsprechend den Zeitraum. Ohne einen Lösungszutritt über die Stöße der Einlagerungskammer käme die Gasproduktion bei einer Korrosionsrate von $1 \mu\text{m/a}$ schon nach 500 - 600 Jahren zum Erliegen.

In den Modellrechnungen wurden die Permeabilitäten der Dichtbauwerke und der Auflockerungszone, der Metallanteil in den Abfällen, die Korrosionsrate, die kritischen Gasdrücke, die Konvergenz und die Funktionen für die relativen Permeabilitäten variiert. Als Ergebnis kann bisher festgehalten werden:

- Die Konvergenz der Hohlräume hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Ergebnisse.
- Der kritische Gasdruck, die relative Permeabilität und die absolute Permeabilität sind voneinander abhängig und ihre Kombination bestimmt das Ergebnis.
- In den Referenzfällen wird ein maximaler Gasdruck von etwa 10 MPa erreicht und liegt damit unterhalb des Gebirgsdrucks.
- In allen Rechnungen werden Mengen von weniger als 500 m^3 kontaminierter Lauge über einen Zeitraum von 10000 Jahren aus dem Einlagerungsfeld gepreßt.
- Permeabilitäten der Dichtbauwerke unterhalb $10^{-17} - 10^{-18} \text{ m}^2$ können in Kombination mit Korrosionsraten größer als $1 \mu\text{m/a}$ ohne entsprechende Gegenmaßnahmen zu gefährdenden Gasdrücken führen.
- Die Auflockerungszone ist von entscheidender Bedeutung, sowohl für den Druckaufbau, als auch für die ausgepreßten Lagemengen.

Schlußfolgerung

Die Ergebnisse der Rechnungen sind im Hinblick auf einen möglichen Druckaufbau noch nicht geeignet, konkrete Anforderungen an die Verschußmaßnahmen zu stellen. Die Unsicherheiten in wesentlichen Eingangsgrößen müssen durch die z. Zeit stattfindenden Untersuchungsprogramme noch erheblich reduziert werden. Auch die kombinatorische Wirkung der verschiedenen Parameter auf das Ergebnis ist mit den bisher durchgeführten Parametervariationen noch nicht vollständig erfaßt. Die bisherigen Rechnungen werden deshalb durch eine statistische Unsicherheitsanalyse mit vereinfachten Modellansätzen unterstützt.

Anmerkung:

Die hier vorgestellten Ergebnisse basieren auf vorläufigen Untersuchungsergebnissen und Verfüllkonzepten. Die konkreten Berechnungen werden deshalb noch nicht veröffentlicht werden.

KONSEQUENZEN DER GASBILDUNG AUF GEOCHEMISCHE VORGÄNGE IM ENDLAGER UND IHRE BERÜCKSICHTIGUNG BEI DER MODELLIERUNG.

B. Kienzler

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik (INE)
Forschungszentrum Karlsruhe

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden die Auswirkung von verschiedenen natürlichen Gasen, Radiolysegasen, Korrosionswasserstoff und von Wasserdampf auf ein Endlager in einer Steinsalzformation betrachtet. Über die Gasphase kann ein Wassertransport stattfinden. Im Gleichgewicht mit einer wäßrigen Phase, können sich Auswirkungen auf den pH und die Zusammensetzung der Lösungen ergeben. Gase, wie CO₂, stehen in Wechselwirkung mit der Karbonat/Hydrogenkarbonatkonzentration und diese können einerseits die Korrosion von Betonbauwerken begünstigen, andererseits mehr oder weniger mobile (löslicher) Aktinidenspezies bilden. Auch die Bildung fester Phasen, die mit dem CO₂ Partialdruck im Gleichgewicht stehen, kann erfolgen. Redoxzuständen werden durch Erzeugung und Verbrauch von O₂ bestimmt. Wichtig in diesem Zusammenhang ist die Radiolyse und der Gasaustausch im Endlager. Am Beispiel des Eh-pH Diagramms von Neptunium werden diese Mechanismen diskutiert.

EINLEITUNG.

In einen Endlager für radioaktive Abfälle können verschiedene Gasphasen auftreten, die einerseits wie Luft und Wasserdampf unvermeidlich sind, andererseits von der Art und den lokalen Eigenschaften der Endlagerformation abhängen können und schließlich solche, die durch die Abfälle selbst gebildet werden. Tab. I gibt einen Überblick über die zu verschiedenen Zeiten zu erwartende Gase in einem Endlager. In den folgenden Ausführungen wird eine Auswahl dieser Gase in unterschiedlichem Detaillierungsgrad diskutiert.

Tab I: Wesentliche Gasphasen in einem Endlager.

	"Natürliche" und betriebsbedingte Gase	Gas aus der Endlagerformation	Gase aus den Abfällen
Betriebsphase	Luft Wasserdampf CO ₂ NO _x (Abgase von Fahrzeugen) ...	H ₂ S CO ₂ Kohlenwasserstoffe ...	Methan H ₂ Radon, Tritium, (Edelgase) NO _x
Nachbetriebsphase	(Luft) Wasserdampf	H ₂ S CO ₂ Kohlenwasserstoffe ...	Helium (α -Zerfall) Radon, Tritium, Kr, Xe Wasserstoff aus Korrosion H ₂ , O ₂ , Cl ₂ aus Radiolyse HCl (Temperatur)

Abschätzungen über die Mengen dieser Gase, ihre Auswirkungen auf das mechanische Verhalten des Grubengebäudes und ihr Einfluß auf das Transportverhalten von Radionukliden wird im Rahmen dieses Seminars diskutiert. Früher wurden bereits die Aufnahmefähigkeit des Steinsalzes für Wasserstoffgas untersucht [1]. Der Aspekt, der in diesem Beitrag besonders untersucht werden soll, bezieht sich auf die Beeinflussung von Radionuklidspezies durch Gase. Es ist allgemein bekannt, daß nur diejenigen Radionuklide zu einer Freisetzung beitragen, die als ionische und komplexierte Spezies oder in kolloidaler Form in Lösung gehen und somit transportiert werden können. Deshalb wird im folgenden versucht den Einfluß unterschiedlicher Gasatmosphären auf die möglichen Speziesverteilungen und somit auf die Radionuklidmigration bzw. -rückhaltung zu untersuchen. Diese Betrachtungen beziehen sich ausschließlich auf die Gase, die in der Nachbetriebsphase eines Endlagers zu erwarten sind.

Es liegt auf der Hand, daß nicht alle Radionuklide durch Gase in ihrer Speziation beeinflusst werden. Relevant sind hier im wesentlichen redoxsensitive Elemente wie Technetium und die Aktiniden und solche, die mit bestimmten anionischen Spezies, die mit Gasen im Gleichgewicht stehen, stabile Komplexe bilden.

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit bezieht auf Wasserdampf, der in Verbindung mit verschiedenen Salzarten oder eines Temperaturgradienten einen Wassertransport bewirken kann. Der Einfluß des Wasserdampfes auf ein Endlager im Salinar soll nicht dramatisiert werden, doch sollten die Auswirkungen im Sinne einer vollständigen Beschreibung des Systems berücksichtigt werden.

GASDRÜCKE

Je nach dem, ob ein Endlager in der Nachbetriebsphase als offenes oder geschlossenes System anzusehen ist, müssen unterschiedliche Gasgleichgewichte unterstellt werden. Auch hängt der Einfluß der im Grubengebäude vorhandenen Gasen auf die Lösungsspezies stark von der hydrostatischen Druckbelastung und der Temperatur ab. Hier sei die altbekannte Zustandsgleichung (1)

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (1)$$

für ideale Gase erwähnt und das Henry'sche Gesetz (2), welches die Gaslöslichkeit in Wasser beschreibt. Für mäßige Drücke bis ca. 5 bar ist der Molanteil X des gelösten Gases

$$X = p/H(T) \quad (2)$$

wobei die Henry Konstante H stark von der Temperatur T abhängt. Diese Beziehung wurde von Dalton auf Gasmischungen erweitert. Das sog. Henry-Daltonsche Gesetz besagt, daß die Löslichkeit der Komponenten einer Gasmischung bei gegebener Temperatur direkt proportional dem Partialdruck der betreffenden Komponente in der Gasphase ist.

Maximaldrücke im Endlager hängen wesentlich vom seinem Zustand (offen - geschlossen) ab. Im geschlossenen System wird sich ein Gasdruck ausbilden, der vom freien Volumen abhängt. Die Partialdrücke der einzelnen Komponenten hängen auch von der Verfügbarkeit, d. h. der Erzeugung bzw. dem Verbrauch des jeweiligen Gases ab. Im offenen System ist der Gesamtdruck durch die Hydrostatik bestimmt. Der Partialdruck der einzelnen Gaskomponenten wird durch Austauschprozesse (kinetisch) kontrolliert. Diese Austauschprozesse finden auch in der unmittelbaren Umgebung der Abfälle statt.

WIRKUNGEN VERSCHIEDENER GASE IM GRUBENGEBÄUDE.

Luft

Während der Betriebsphase gelangt Luft in die Hohlräume eines Endlagers. Im Rahmen der geochemischen Modellierung spielen Sauerstoff und CO_2 eine wesentliche Rolle. In einem geschlossenem System findet kein Austausch der Grubenatmosphäre mit der Luft statt, in einem offenen System ist der Austausch durch die Verschlüsse der Endlagerbereiche kinetisch kontrolliert. Fließt Wasser in das Endlager,

baut sich ein hydrostatischer Druck auf. Sauerstoff löst sich entsprechend dem Henry'schen Gesetz. Für CO_2 gilt das Henry'sche Gesetz unter Berücksichtigung des Gleichgewichts mit HCO_3^- . Bei Anwesenheit von Metallen (Fe) und Feuchtigkeit wird im geschlossenen System der Luftsauerstoff durch Korrosionsvorgänge rasch verbraucht.

Wasserdampf

Der Wasserdampfpartialdruck über Salzlösungen hängt stark von der Temperatur der Lösungszusammensetzung ab. Er kann berechnet werden aus dem Dampfdruck des reinen Wassers und der Wasseraktivität der betrachteten Lösung. Er beträgt bei 200°C ca. 9 bar für Q-Lösung und ca. 12 bar für gesättigte NaCl Lösung. Eine Dampfphase kann sich also nur dann bilden, wenn ein freier Gasraum vorhanden ist. Wasserdampf muß in diesem Zusammenhang erwähnt werden, weil er verschiedene Vorgänge beeinflusst, die Auswirkungen auf das Endlager haben können.

- Wassertransport über die Gasphase auf Grund unterschiedlicher Wasseraktivitäten.
Diese Vorgänge bilden das Prinzip zur Bestimmung des osmotischen Koeffizienten, der zur Berechnung von Pitzerkoeffizienten herangezogen wird [2]. Der Vorgang läuft solange, bis sich über allen beteiligten Lösungen der gleiche Wasserdampfpartialdruck eingestellt hat. Stehen allerdings in einem Grubengebäude unterschiedliche Salze in Kontakt mit Lösungen, führt die Verdünnung durch Wassertransport zur fortgesetzten Geometrieänderung von Hohlräumen durch Umlösung. Dieser Prozeß ist nur lokal für bestimmte Geometrien und Salze quantifizierbar.
- Wasserdampfkondensation infolge eines Temperaturgradienten.
Dieses ist ein Spezialfall des oben angeführten Gleichgewichts. Wasserdampf kondensiert an kühleren Bereichen und dort kann Salz gelöst werden. Rechnungen hierzu wurden bereits in den 70er Jahren von Battelle für LAW/MAW durchgeführt [3]. Hohlräume wandern, wenn eine Gasphase vorhanden ist von der Wärmequelle weg. Dieser Mechanismus wurde zur Beschreibung der Migrationsphänomene von Laugenbläschen verwendet.
- Dampfkorrosion.
Arbeiten hierzu wurden im INE durchgeführt, es ergab sich für Stähle eine geringere Korrosionsrate als in den Lösungen, die aber nicht vernachlässigbar ist [4].
- Spannungsabbau durch Umlöseprozesse.

CO_2 , H_2S , Kohlenwasserstoffe.

Über die Mengen dieser Gase in Salzformationen liegen zahlreiche Informationen vor. Am Beispiel des CO_2 wird eine geochemische Modellierung vorgestellt und sein Einfluß auf eine "Q-Lösung" diskutiert. Es wurde die Q-Lösung entsprechend ihrer Zusammensetzung mittels EQ3NR (Rel 7.2a [5]) berechnet. Zur Beschreibung der konzentrierten Lösungen wurden die Pitzerkoeffizienten aus der Datenbank von Harvey-Moller-Weare (Rel 22a) verwendet, die auch die entsprechenden Carbonatspezies enthält. Allerdings stellt diese Datenbasis die Pitzerkoeffizienten nur für 25°C zur Verfügung. Aus diesem Grund beziehen sich die folgenden Ergebnisse auf diese Temperatur. Mit dem berechneten pickup File wurde anschließend mittels EQ6 das System ins Gleichgewicht mit unterschiedlichen CO_2 Partialdrücken gebracht, wobei ein hinreichender CO_2 Überschuß in der Gasphase unterstellt wurde. Zunächst wurde die reine Q-Lauge betrachtet, bei folgenden Rechnungen wurde das Vorhandensein von Magnesite betrachtet, welches z.B. im Anhydrit vorliegt. Die Rechnungen erfolgten für ein geschlossenes System. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in der Abbildung 1 dargestellt. In diesen Fall entspricht der pH für geringe CO_2 Fugazitäten dem Eingabewert. (pH Skala: $-\log [\text{H}^+]$)

Es zeigt sich, daß wie erwartet, mit zunehmendem CO_2 Partialdruck die Konzentration des HCO_3^- und des gelösten CO_2 zunimmt und der pH Wert etwas ab. Freies Carbonat bleibt konstant bei einer geringen Konzentration. Magnesite MgCO_3 bleibt untersättigt. Im Gleichgewicht mit Magnesite (geringfügige Beimischung im Anhydrit) liegt die pH Kurve um etwa 1.5 Einheiten höher als in Abb.1, der Sättigungs Index von Magnesite liegt bei 1. Die Carbonatkonzentration nimmt um etwa 2 Größenordnungen zu, die Hydrogencarbonatkonzentrationen in Abhängigkeit vom CO_2 Partialdruck. Rechnungen wurden auch für Polyhalite ($\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Sättigung durchgeführt. In diesem Fall gelangt Ca^{2+}

Einfluß des CO₂ Partialdrucks auf die Q-Lauge
EQ3/6, geschlossenes System, HMW Datensatz, 25°C

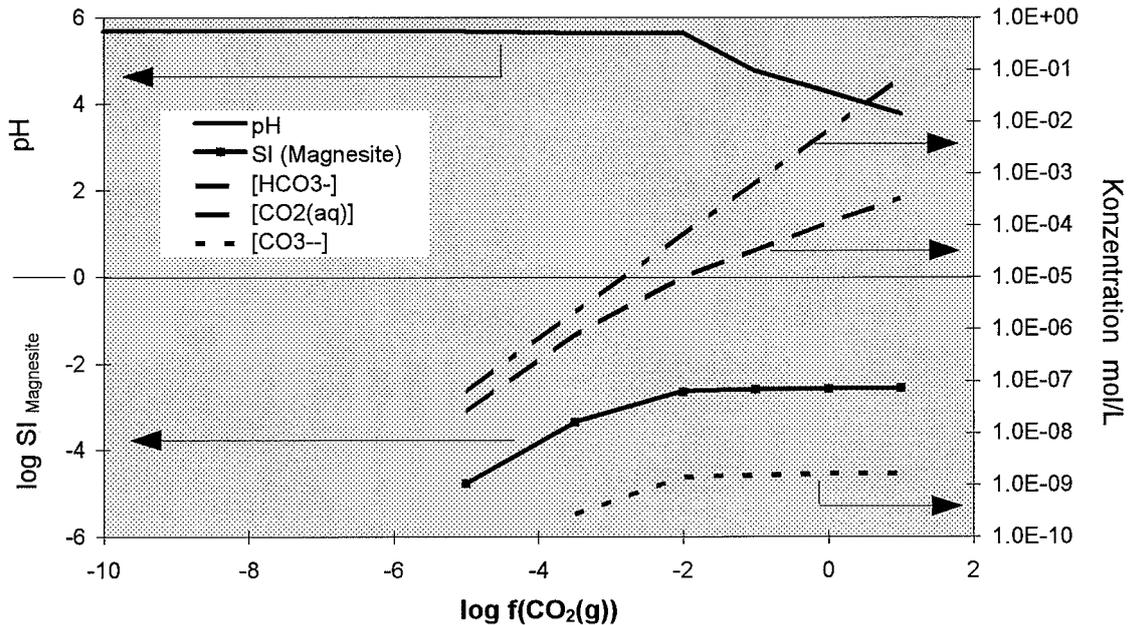


Abb. 1 Berechneter Einfluß des CO₂ Partialdrucks auf Q-Lauge.
 x-Achse: Logarithmus der CO₂ Fugazität
 Rechte Achse: Konzentration in mol/L
 Linke untere Achse: Logarithmus des Sättigungs Index für Magnesite
 Linke obere Achse: pH

zusätzlich in die Lösung (0.001 mol/kg), der Anhydrit Sättigungsindex ist nahezu 1. Die berechneten pH Werte liegen etwas höher als die oben genannten bei Magnesite Sättigung.

Daten über H₂S Spezies bzw. Kohlenwasserstoffgase liegen in den verwendeten Pitzerdatenbasen nicht vor. Man kann jedoch davon ausgehen, daß diese Gase reduzierend auf Lösungen wirken.

Es ist klar, daß auch Versatzstoffe, die in das Endlager eingebracht wurden, mit den Lösungen reagieren können und auf die Carbonat Verfügbarkeit Einfluß nehmen. Hier sei besonders auf die große Menge von Calcium aus Zementphasen hingewiesen und die Bildung von Calzit, die zum Verbrauch von CO₂ führt.

Helium und Radon

Tab. II: Gesamte α-Aktivität und ²²⁰Radonaktivität pro Tonne Schwermetall (Spent Fuel) als Funktion der Zeit für einen Abbrand von 36000 MWd/t.

Zeit / a	5	500	1000	5000	10000	50000	100000
α-Aktivität (Bq)	5.87E+14	1.47E+14	8.48E+13	2.86E+13	2.04E+13	3.99E+12	1.43E+12
²²⁰ Rn-Aktivität (Bq)	1.48E+09	2.43E+07	3.54E+05	1.58E+05	1.57E+05	1.62E+05	1.78E+05

Man entnimmt dieser Tabelle, daß nach 5 Jahren etwa 3.0·10⁻² mol Helium/a·t gebildet werden. Die Rate nimmt entsprechend dem radioaktiven Zerfall ab. Die Aufintegration ergibt akkumuliert ca. 31.6 mol He pro t Schwermetall innerhalb von 100000 Jahren. Durch Vergleich der totalen α-Aktivität mit der Radonaktivität folgt, daß ²²⁰Rn nur radiologisch interessant ist.

Korrosionswasserstoff

Die aktive Korrosion von Eisen läuft, wenn kein Sauerstoff verfügbar ist (d.h. anaerobe Korrosion), nach folgender Summenformel ab:



Diese Reaktion wird beobachtet, und Magnetite wurde als Korrosionsprodukt gefunden, auch wenn sich unter bestimmten Bedingungen, wie in Q-Laugen hoher Temperatur, kompliziertere magnesiumhaltige Korrosionsprodukte bilden. Legt man Korrosionsraten in Q-Lauge von etwa 100 $\mu\text{m/a}$ zugrunde [6] ergibt sich bei einen Polluxbehälten mit 1.5 m Durchmesser und 5.5 m Länge ein Massenabtrag von 23 kg/a. Diese Eisenmenge liefert gemäß Reaktion (3) eine Wasserstoffmenge von 550 mol/Jahr.

Die Wasserstoffentstehung ist proportional zur Korrosionsrate und abhängig von der Korrosionsreaktion [7]. Ausführliche Angaben können z.B. aus den Arbeiten von E. Smailos entnommen werden.

H₂, O₂, Cl₂ aus Radiolyse

Zur Gasentwicklung infolge γ -Radiolyse von Salz Lösungen werden im Rahmen dieses Seminars mehrere Vorträge gehalten, so daß hierauf verwiesen werden kann. Zur Untersuchung der Auswirkung von Radiolyse Spezies auf die Radionuklidmobilisierung ist jedoch besonders die α -Radiolyse wichtig, da diese direkt am Kontakt zwischen der festen Abfallphase und der Lösung wirksam wird. Diese Gaskomponenten stehen im Gleichgewicht mit reduzierenden und oxidierenden Spezies. Abhängig davon, wie schnell die Gaskomponenten das System verlassen können, stellen sich unterschiedliche Redoxzustände ein. Im Falle eines geschlossenen Systems [8] sollten sich oxidierende (O₂, H₂O₂ bzw. in chloridhaltigen Lösungen ClO⁻) und reduzierende Spezies (H₂) ausgleichen. Kann der Wasserstoff das System verlassen, dominieren die oxidierenden Spezies, wie in den Experimenten von Pashalidis und Kim [9,10] gezeigt wurde. ClO⁻ steht im Gleichgewicht HClO, mit Cl₂, das gelöst ist und demjenigen in der Gasatmosphäre, wobei für NaCl Lösungen mit M>2 mol/L und im basischen pH unter Berücksichtigung dieser Gleichgewichte die Beziehung gilt:

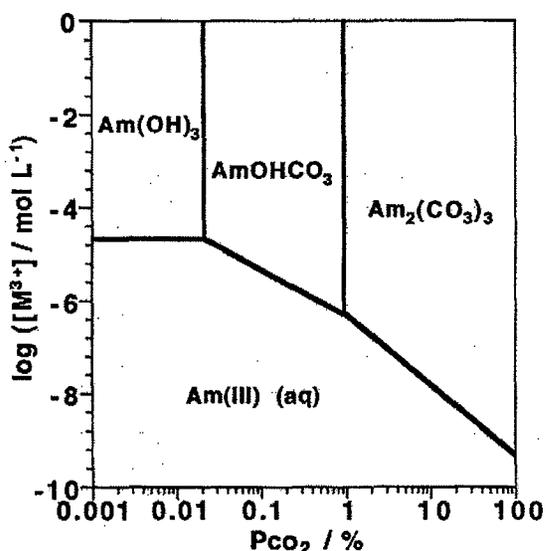
$$\log [\text{ClO}^-] = -12.22 + 2 \cdot \text{pH} - [\text{Cl}^-] + \log p_{\text{Cl}_2} + \log \text{H}_2\text{O} \quad (4)$$

HCl

Besonders bei hohen Temperaturen steht die Q-Lauge mit gasförmigen HCl im Gleichgewicht. Im EQ3NR/EQ6 "Pitzer Daten File" existieren für diese Reaktion bis 100°C die erforderlichen log K Werte und es ergibt sich für 100°C eine berechnete HCl(g) Fugazität von $5 \cdot 10^{-8}$. Für den Gasdruck spielt HCl keine Rolle, sicher aber bei Korrosionsprozessen.

EINFLUSS DER GASPHESEN AUF RADIONUKLIDE.

Karbonatkomplexierung



Für deterministische Sicherheitsanalysen eines Endlagers ist die Radionuklidkonzentration in der wässrigen Phase von wesentlicher Bedeutung. Die maximalen Konzentrationen der Aktinidenelemente hängen von der Zusammensetzung des wässrigen Systems, z.B. dem pH Wert, dem Redoxpotential, der Ionenstärke und der Verfügbarkeit von komplexierenden Substanzen wie Carbonat oder Huminstoffen im Grundwasser ab. Mittels eines thermodynamischen Ansatzes kann die Bildung von stabilen festen Phasen vorhergesagt

Abb. 2:

Gleichgewichtsphasen von Am(III) bei pH = 7 in 0.1 M NaClO₄. (Kim, J.I. et al 1992 [11])

werden, in welche Spaltprodukte und Aktiniden eingebaut werden können. Die Stabilität der aktinidenbeladenen Phasen und ihre Löslichkeiten hängt von der Grundwasserzusammensetzung ab. Je nach Sauerstoffverfügbarkeit können Aktinide in fast allen Valenzzuständen zwischen III-wertig und VI-wertig vorliegen, die verschiedenen festen Phasen entsprechen, die jeweils unterschiedlichen Löslichkeiten aufweisen [12]. Im Allgemeinen sind die Löslichkeiten unter reduzierenden Bedingungen kleiner als unter oxidierenden.

Für Aktinidenelemente wurden umfangreiche Untersuchungen zur Carbonatkomplexierung durchgeführt. Es zeigt sich, daß Aktinide stabile Carbonatkomplexe bilden. Bei Anwesenheit von hinreichend Carbonat dominieren i.A. Carbonatkomplexe gegenüber Hydrolysespezies. Für Americium, Curium, etc. wurden die Carbonatkomplexierung als Funktion des CO_2 Partialdrucks aus Löslichkeitsdaten untersucht, die verschiedenen Spezies identifiziert und ihre Stabilitätskonstanten bestimmt. Als Beispiel sind die Gleichgewichtsphasen von Am(III) bei $\text{pH} = 7$ als Funktion der CO_2 Partialdrucks in Abbildung 2 dargestellt. Im Rahmen dieser Zusammenfassung sei auf die umfangreiche Literatur verwiesen. Diesem Diagramm liegt eine geringe Ionenstärke zugrunde. Unterhalb einem CO_2 Partialdruck von 0.02% wird die Americiumlöslichkeit durch $\text{Am}(\text{OH})_3$ bestimmt. In 5 M NaCl Lösung konnte bei $p_{\text{CO}_2} > 0.8\%$ $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2$ als löslichkeitsbestimmende Phase nachgewiesen werden.

Redoxfront

Eh-pH Diagramme sind auch unter der Bezeichnung "Pourbaix Diagramme" bekannt. Diese können immer dann angewandt werden, wenn Oxidations- oder Reduktionsprozesse bei einer Reaktion ablaufen. Oxidation bedeutet hier den Verlust von Elektronen (Zunahme der Oxidationszahl), Reduktion bedeutet

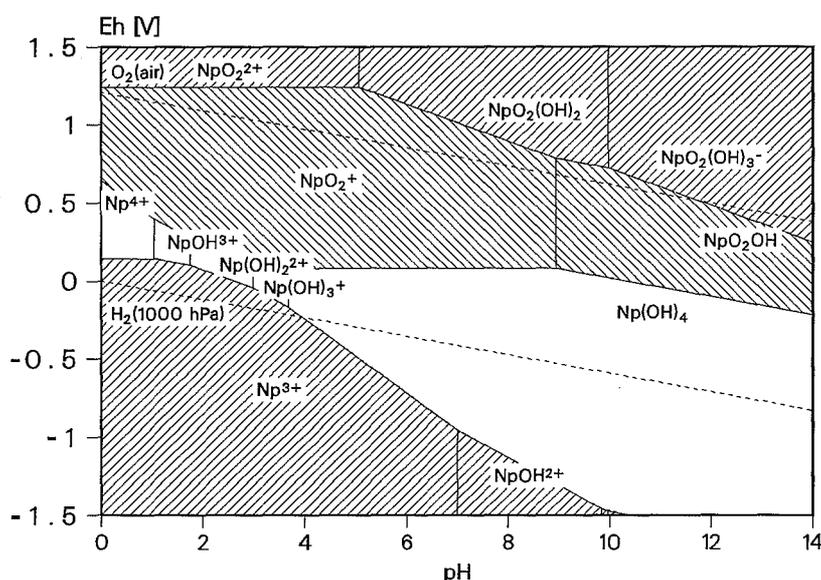


Abb. 3:
Eh - pH Diagramm für
Neptunium.

umgekehrt den Gewinn von Elektronen. Für die Abbildung 3 wurden die festen Neptunium Spezies mit der Aktivität 1, die gelösten Spezies mit der Aktivität 10^{-6} mol/L eingesetzt. Die Linien in Abb.3 beschreiben die jeweilige gleichgewichtige Koexistenz der angrenzenden Spezies. Die Aktivität der gelösten Spezies ist zwar willkürlich, sollte aber unterhalb der Löslichkeiten des Np liegen. Das "minor" Aktinidenelement Neptunium existiert in natürlichen aquatischen Systemen hauptsächlich in den IV- und V-wertigen Oxidationszuständen. Besonders der V-wertige zeigt eine hohe Löslichkeit des NpO_2^+ Ions [13]. Bei Anwesenheit von Karbonat bildet dieses Ion anionische Spezies, die kaum mit mineralischen Oberflächen reagieren und daher nur beschränkt in geologischen Barrieren zurückgehalten werden [14].

Mit Hilfe dieser Diagramme kann abgeschätzt werden, welche Spezies unter bestimmten pH und Redoxbedingungen auftreten können. Findet Radiolyse im offenen System statt und der erzeugte Wasserstoff verschwindet aus dem System, werden die möglichen Redoxzustände für das Neptunium durch die

oxidierenden Radiolysespezies bestimmt. Abb. 4 zeigt das Eh-pH Diagramm für die Radiolysespezies. Vergleicht man Abb. 3 und 4, stellt man fest, daß bei Vorliegen von ClO^- in der Lösung Neptunium als fünf bzw. sechswertige Spezies in Lösung geht. Diese weisen eine hohe Löslichkeit auf. In Experimenten ermittelte maximale Np(V) Konzentrationen lagen zwischen 10^{-2} und 10^{-6} mol/l, abhängig von der Karbonatkonzentration im Wasser [15, 16]

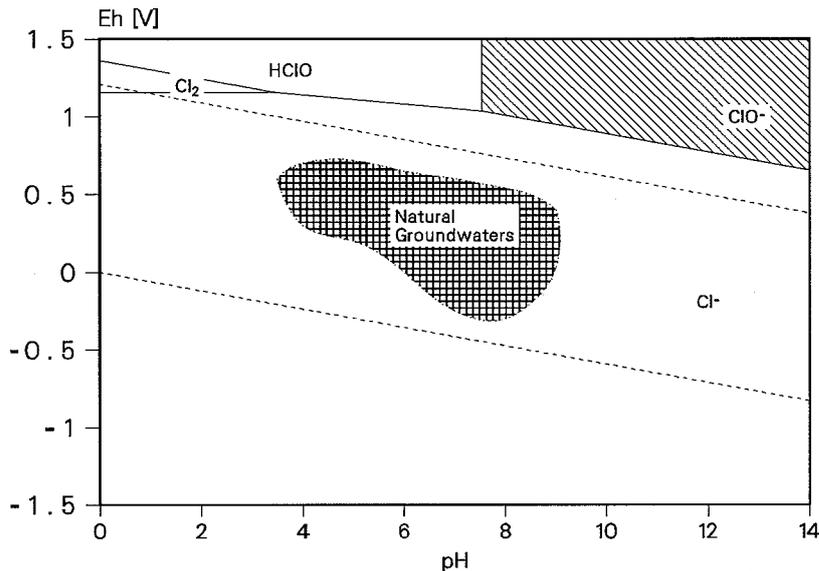


Abb. 4:

Eh - pH Diagramm für Chlor.

In dieser Abbildung ist zusätzlich der Bereich der natürlichen Grundwässer eingezeichnet.

Im geschlossenen System, wo reduzierende Spezies nicht entweichen können, stellen sich infolgedessen keine oxidierenden Bedingungen ein. Befindet sich im Endlager außerdem ein

Behälter aus Stahl (metallisches Eisen), werden die Redoxeigenschaften der Lösung durch Eisen bzw. das Korrosionsprodukt Magnetit bestimmt. Dieses konnte im Rahmen von Brennstoffauslaugexperimenten im INE gezeigt werden, wo bei Anwesenheit von Eisen im geschlossenen System Potentiale im reduzierenden Bereich gemessen wurden [17].

In reduzierenden Wässern, wie sie allgemein für tiefe geologische Formationen relevant sind, dominieren im Falle des Neptuniums vierwertige Spezies und es wurden Löslichkeiten im Bereich der Nachweisgrenze von $10^{-8,2}$ mol/l bei mittleren pH Werten gefunden. Erst bei höheren Carbonatkonzentrationen im Bereich $> 10^{-3}$ mol/l bilden sich auch negativ geladene $\text{Np}(\text{CO}_3)_x^{4-2x}$ Spezies, die zum Anstieg der Löslichkeit führen. Diese Carbonatkonzentration liegt allerdings deutlich höher als diejenige, die im Gleichgewicht mit CO_2 Gas in einem Endlager zu erwarten ist. (Siehe Abb. 1) Zur Einordnung der eisenkontrollierten Redoxzustände ist in Abb. 5 das Pourbaix Diagramm des Eisens dargestellt.

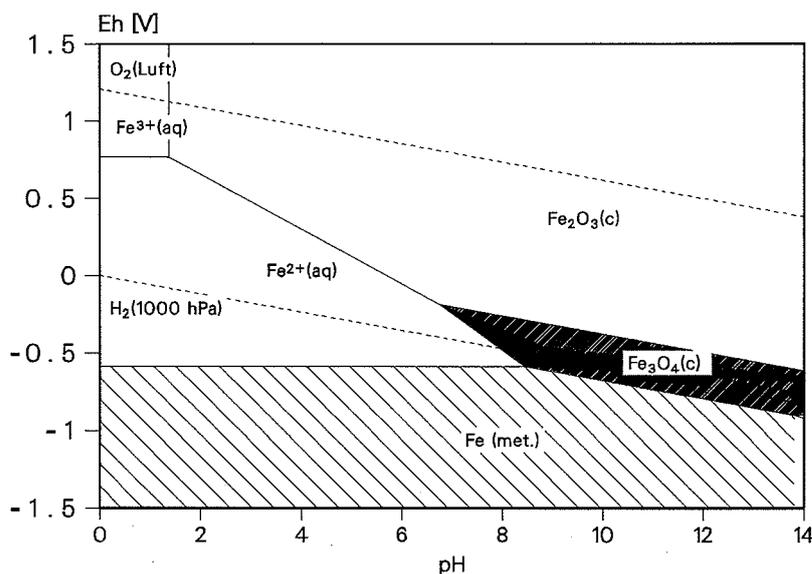


Abb. 5:

Eh - pH Diagramm für das System Eisen-Wasser [18].

DISKUSSION

Das Neptuniumbeispiel zeigt, daß die Konzentration an gelösten Aktinidenspezies und damit ihre Freisetzung aus einem Endlager hauptsächlich von den geochemischen Bedingungen abhängt. Das geochemische Milieu wird durch die Anwesenheit von verschiedenen Gasen im Grubengebäude beeinflusst. Einerseits können sich je nach Bedingungen reduzierende oder oxidierende Zustände einstellen. Für Elemente wie z.B. Cäsium, die weder zur Komplexbildung neigen, noch durch die Änderung von Redoxbedingungen ist keine Beeinflussung ihrer Mobilisierungseigenschaften durch Gase zu erwarten.

Folgende Punkte müssen also bei der geochemischen Modellierung berücksichtigt werden:

- Ist das Endlager ein offenes oder geschlossenes System?
Sowohl experimentell als auch seitens der geochemischen Modellierung ist ein geschlossenes Endlager wesentlich einfacher zu handhaben. In diesem Fall können thermodynamische Ansätze, ohne Berücksichtigung von kinetisch kontrollierten Prozessen unterstellt werden. Im geschlossenen System liegen in der Summe reduzierende Bedingungen vor, unter denen Aktinide sehr geringe Löslichkeiten aufweisen. Allerdings muß hierbei die Möglichkeit der Kolloidbildung berücksichtigt werden, zu der die vierwertigen Aktiniden neigen.
- Es ist sicher unrealistisch ein Endlager als völlig offenes System zu beschreiben. Gebirgskonvergenz, Versatzstoffe, Dämme, usw. sowie die Gesteinsformation selbst, führen dazu, daß Austauschprozesse "langsam" ablaufen. Was in diesem Zusammenhang der Begriff "langsam" bedeutet, kann vielleicht anhand einer einfachen Abschätzung gezeigt werden:
Betrachtet man den Abtransport von Gasen aus einer mit einem Damm verschlossenen Strecke, so kann mittels der aufgebauten Druckdifferenz und der Permeabilität des Damms der Gasaustausch berechnet werden. Dieser liegt bei einer Permeabilität von 10^{-16} m^2 , einer Dammlänge von 100 m bei 40 m^2 Querschnittsfläche und einer Druckdifferenz von 1 bar bei etwa $1.3 \text{ m}^3/\text{a}$. Der Gastransport ist proportional zur Druckdifferenz. Unter Normalbedingungen entspräche dieses Volumen etwa 10% des pro Polluxbehälters gebildeten Korrosionswasserstoffes.
- Der Aufbau eines Gasraums aufgrund von Korrosions- und Radiolyseprozessen ist möglich. Zwar liegt der Gleichgewichtsdruck für Radiolyse um 100 bar, der Gleichgewichtsdruck der Korrosionsvorgängen an Eisen nach Gleichung (4) liegt aber im Bereich von über 800 bar [19].
- Wenn z.B. infolge von Korrosionsvorgängen ein Gasraum im Grubengebäude erhalten bleibt, werden sich dort alle thermodynamisch stabilen Gasphasen entsprechend ihrem Gleichgewichtsdruck einstellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige wesentliche Punkte aufgezeigt, die weiterer Bearbeitung bedürfen. Besonders erwähnt werden muß der
 - Wassertransport durch die Dampfphase und die daraus resultierenden Veränderungen,
 - Thermodynamische Beschreibung der mit den genannten Gasen im Gleichgewicht stehenden gelösten Spezies bei endlagerrelevanten Temperaturen.
 - Herkunft, Art und Menge der Gasphasen und der
 - gekoppelte Gas und Flüssigkeitstransport insbesondere zum Nachweis, ob das Endlager als offenes oder geschlossenes System anzusehen ist.

Abschließend muß auf die Notwendigkeit zur Erweiterung der thermodynamischen Datenbasen für gelöste und feste Radionuklidspezies im endlagerrelevanten Temperatur und Ionenstärkebereich hingewiesen werden, da mittels dieser Modellierung zwischen mobilen und immobilen Radionuklidspezies unterschieden werden kann und dadurch die Konservativität einer Langzeitsicherheitsanalyse nachgewiesen werden kann.

LITERATUR

- 1 Kienzler, B.; Müller, K. "Experimente zur Ermittlung der Löslichkeit von Wasserstoffgas in Steinsalz-Kristallen", Primärbericht 03. 02P 01F unveröffentlicht, August 1991.
- 2 Fanghänel, Th.; Emons H.-H. "Neue Ergebnisse über die fest-flüssig Gleichgewichte der Systeme der ozeanischen Salze ($T > 100^{\circ}\text{C}$)", Abhandlungen der sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Akademie Verlag, Band 57, Heft 4, 1992.
- 3 Gaar, H. et al., "Studie über die Auswirkung der Einlagerung flüssiger mittel- und schwach radioaktiver Abfälle in Salzkavernen", Battelle Frankfurt, 1. Zwischenbericht für das BMFT, unveröffentlicht 1975.
- 4 Smailos, E., "Corrosion of HLW carbon steel containers in the vapor phase of salt brines", Conference: International high-level radioactive waste management conference, Las Vegas, 22-26 May 1994.
- 5 Wolery, Th. J.; Daveler, S.A. "EQ3/6, a software package for geochemical modeling of aqueous systems: Package overview and installation guide (Version 7.0)", UCRL-MA-110662PT-I, Lawrence Livermore National Laboratory, 1992.
- 6 Smailos, E., "Corrosion studies on selected packaging materials for disposal of heat-generating radioactive wastes in rock-salt formations", FZKA-5587, 1995.
- 7 Telander, M.R.; Westerman, R.E., "Hydrogen generation by metal corrosion in simulated Waste Isolation", SAND--92-7347, 1993.
- 8 Kelm M., "γ-Radiolyse von NaCl-Lösungen in geschlossenen Systemen", GRS/PTE-Workshop 1996.
- 9 Lierse, Ch., Kim J.I., "Chemisches Verhalten von Plutonium in natürlichen aquatischen Systemen: Hydrolyse, Carbonatkomplexierung und Redoxreaktionen", RCM 02286, 1986.
- 10 Pashalidis, I., Kim, J.I., "Chemisches Verhalten des sechswertigen Plutoniums in konzentrierten NaCl-Lösungen unter dem Einfluß der eigenen alpha-Strahlung", RCM 01092, 1992.
- 11 Kim, J.I., Buckau, G., Delakowitz, B. et al. "Untersuchung der Übertragbarkeit von Labordaten auf natürliche Verhältnisse am Beispiel von Gorleben Aquifersystemen. Abschlußbericht", RCM 00792, 1992.
- 12 Wimmer, H.; Kim, J.I.; Klenze, R. "A direct speciation of Cm(III) in natural aquatic systems by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS)", *Radiochimica Acta* Vol. 58-59 (pt.1) p. 165-171, 1992.
- 13 Kim, J.I. „The chemical behavior of transuranium elements and barrier functions in natural aquatic systems.“, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 294, 3, 1993.
- 14 Kim, J.I. „Chemical behavior of transuranic elements in natural aquatic systems.“ in *Handbook on the Chemistry of the Actinides*, eds. A.J. Freeman and C. Keller, Elsevier Science Publ., 1986.
- 15 Neck, V., Runde, W., Kim, J.I., Kanellakopoulos, B., „Solid-liquid equilibrium reactions of neptunium(V) in carbonate solutions at different ionic strength“ *Radiochimica Acta* **65**, 29-37, (1994).
- 16 Fanghaenel, Th., Kim J.I. "Thermodynamics of Neptunium(V) in concentrated salt solutions: II. Ion interaction (Pitzer) parameters for Np(V) hydrolysis species and carbonate complexes.", *Radiochimica Acta* Vol. 69(3) p. 169-176, 1995.
- 17 Loida, A.; Grambow B.; Geckeis, H.; Dressler, P. "Processes controlling radionuclide release from spent fuel", *MRS Symp. Proc.*, Fall Meeting Kyoto, Oct. 23-27, 1995.
- 18 Brookinns, D. G. "Eh-pH diagrams for geochemistry", ISBN 3-540-18485-6, Springer Verlag, Berlin, 1987
- 19 Heusler, K.E.; Huemer, R.; Kusian, B. "Korrosion von Eisen und Stahl in heißen Salzlaugen. Schlussbericht.", BMFT, INIS-mf—12055, 1989.

Orientierende Analysen zum Gas- und Stofftransport in einem Endlager im Salinar

V. Javeri

Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, 50667 Köln

1 Einleitung

Im Rahmen von Analysen zur Langzeitsicherheit eines Endlagers für radioaktive Abfälle in einem Salzstock wird u. a. ein Störfall postuliert, bei dem Salzlauge in das Grubengebäude eindringt. Dabei sind Strömungen u. a. infolge der Gesteinskonvergenz zu erwarten, wodurch radioaktive Substanzen nach Eindringen in die Flüssigkeitsphase im Endlagerbergwerk transportiert und umverteilt werden können. Die Strömung bzw. der Nuklidtransport kann durch Gase, vorwiegend Wasserstoff, verstärkt werden, die infolge der chemischen Wechselwirkungen zwischen den Abfallbinden und der Flüssigkeitsphase entstehen.

Zur Beschreibung der Transportvorgänge in porösen Medien kann das Rechenprogramm TOUGH2 verwendet werden. Es wird am Lawrence Berkeley Laboratory, USA zur Analyse der Zweiphasenströmung und des Wärmetransports in porösen Medien entwickelt. Da die Basisversion von TOUGH2 kein Modell für den Nuklidtransport erhält, hat die GRS sie zur Beschreibung der Gesteinskonvergenz, der zeitabhängigen Randbedingungen, des radioaktiven Zerfalls, der molekularen Diffusion und der hydrodynamischen Dispersion erweitert. In der GRS wurde bereits mit TOUGH2 der Gas- und Stoff- bzw. Nuklidtransport unter Berücksichtigung der Naturkonvektion, der Gesteinskonvergenz, der Gasbildung, der molekularen Diffusion und der hydrodynamischen Dispersion bei unterschiedlichen Bedingungen untersucht. In /JAV 92/ wurde der Wasserstoff- und Grundwassertransport im Gebirge des Endlagers Konrad und in /JAV 96/ der Gas- und Stofftransport in einem vereinfachten Grubengebäude unter Berücksichtigung einer konstanten Porositätsänderungsrate $[(1/n) (dn/dt) = \text{konstant}]$ und eines Fluidgemisches aus drei Komponenten (Wasser, Tracer in der Flüssigkeitsphase und Luft) mit TOUGH2 behandelt. In Ergänzung dazu wird in der vorliegenden Arbeit der Gas- und Stofftransport in einem vereinfachten Grubengebäude unter Berücksichtigung der variablen Porositätsänderungsrate und eines Fluidgemisches bestehend aus Salzlauge, Tracer und Wasserstoff analysiert.

2 Rechenprogramm TOUGH2

Da TOUGH2 vornehmlich zur Berechnung der Zweiphasenströmung und des Wärmetransports konzipiert ist, enthält die Basisversion gemäß /PRU 91/ keine Modelle zur Gasbildung und zum radioaktiven Zerfall. In der Basisversion von TOUGH2 werden zwei Phasen und drei Komponenten (Stoffe) betrachtet /JAV 92/:

- Flüssigkeitsphase, die aus Wasser (Primärkomponente), Tracer (Sekundärkomponente) und aus einer im Wasser gelösten Gaskomponente besteht;
- Gasphase, die aus Wasserdampf und einer Gaskomponente besteht.

In der Basisversion von TOUGH2 werden vier Erhaltungsgleichungen für eine poröse ein- bis dreidimensionale Konfiguration gelöst:

- Massenerhaltung für Primär-, Sekundär- und Gaskomponente,
- eine gemeinsame Energieerhaltung mit dem thermischen Gleichgewicht zwischen allen Komponenten.

Zur Beschreibung der Strömung werden zwei Darcy-Gleichungen gelöst:

- Separate Darcy-Gleichung für die Flüssigkeitsphase und für die Gasphase,
- Kapillardruck $p_{\text{kap}} = (p_G - p_F) = f(\text{Phasenanteil})$,
- Permeabilität der Flüssigkeitsphase = $f(\text{Richtung, Phasenanteil})$,
- Permeabilität der Gasphase = $f(\text{Richtung, Phasenanteil})$.

Da die Basisversion von TOUGH2 /PRU 87, PRU 91, PRU 91A/ kein Modell zur Simulation des Nuklidtransports enthält, wurde sie durch die GRS erweitert zur Berücksichtigung /JAV 95, JAV 95A, JAV 95B, JAV 96, JAV 96A/:

- der Konvergenz des Gesteins, die zu einem Austreiben der Fluidmasse und einer zeitabhängigen Porosität und Permeabilität führen kann;
- der zeitabhängigen Randbedingung erster Art [$p(t)$, $T(t)$, $X(t)$];
- des radioaktiven Zerfalls des Tracers,
- des Stofftransports infolge der richtungsabhängigen molekularen Diffusion und hydrodynamischen Dispersion zwischen den Flüssigkeitskomponenten.

Die Vergleichsrechnungen mit TOUGH2 zu verschiedenen Beispielen haben gezeigt, daß TOUGH2 mit den eingeführten Modellerweiterungen zur Erfassung der Gesteinskonvergenz, der zeitabhängigen Randbedingungen, des radioaktiven Zerfalls, der Diffusion und der Dispersion die analytischen Ergebnisse zufriedenstellend wiedergibt, wobei jedoch die beobachteten Abweichungen zu den analytischen Lösungen hauptsächlich auf die numerische Vermischung und weniger auf die Modellerweiterungen zurückzuführen sind. Nach /JAV 96A/ wird die Porosität eines komprimierbaren Versatzes wie folgt bestimmt:

$$n = n(p, T, t) = V_{\text{Hohlraum}} / V_{\text{Gesamt}}, \quad n \geq n_{\text{min}}, \quad n_t = (1/n) (dn/dt) = C_L/n,$$

$$C_L = C_{\text{Ref}} f_1(p) f_2(n) f_3(T),$$

C_{Ref} : Referenzkonvergenzrate des Gesteins = konstant,

$$f_1 = (1 - p_F / p_{\text{Geb}})^m, \quad n_1 = 1 - n / n_{\text{Ref}}, \quad n_2 = (nn_1)^{(1/m)}, \quad f_3 = 1 \text{ bei } T = \text{konstant},$$

$$f_2 = 1 \text{ bei } n \geq n_{\text{Ref}}, \quad f_2 = nn_1 (n^2_1 + n_2)^{-m} \text{ bei } n < n_{\text{Ref}}, \quad C_L = 0 \text{ bei } n < n_{\text{min}}.$$

Die zeitliche Porositätsänderung verursacht einen zusätzlichen Massenstrom. Bei der Euler-Darstellung, die in TOUGH2 verwendet wird und bei der das gesamte Volumen konstant bleibt, lautet der Massenstrom infolge der Porositätsabnahme:

$$S_F = V_F / V_{\text{Hohlraum}}, \quad S_G = V_G / V_{\text{Hohlraum}},$$

$$Q_{F,1,\text{por}} = nV_{\text{Gesamt}} n_t \rho_F S_F X_1, \quad Q_{F,2,\text{por}} = nV_{\text{Gesamt}} n_t \rho_F S_F X_2, \quad Q_{G,\text{por}} = nV_{\text{Gesamt}} n_t \rho_G S_G.$$

In TOUGH2 hängt die Permeabilität nur von der Strömungsrichtung ab. Da die Porosität auch von der Zeit abhängen kann, ist es sinnvoll, die Permeabilität als eine Funktion der Porosität darzustellen. Die neuen Eingabefunktionen d (Richtung) und n_t (n , p , t und T) und k (n , Richtung) hängen vom Material ab und müssen vom Anwender separat formuliert werden. Zur Überprüfung bzw. Anwendung der obigen Erweiterung wurden verschiedene Beispiele für eine einphasige Flüssigkeitsströmung in /JAV 95, JAV 95A, JAV 95B/ betrachtet. Sie zeigen, daß die Modellerweiterung zur Beschreibung der Gesteinskonvergenz ausreichend genaue Ergebnisse liefert.

3 Rechenmodell und -fälle

Bei der nachfolgenden zweidimensionalen Analyse des Gas- und Stofftransports in einem Grubengebäude wird angenommen, daß am unteren Ende eines 40 m tiefen Schachts eine 100 m lange Strecke liegt. Am linken Ende der Strecke sind in einer Kammer Abfälle vorhanden, die nach Eindringen in die Salzlauge durch die

Gesteinskonvergenz, die Gasbildung, die molekulare Diffusion und durch die hydrodynamische Dispersion in die Strecke bzw. in die ihr angrenzende Auflockerungszone im Salzgestein und danach in den Schacht transportiert werden können. Der Abfall wird durch einen stabilen Tracer dargestellt und nur durch die Flüssigkeitsphase transportiert. Von Anfang an sind der Schacht, die Strecke und die Auflockerungszone vollständig und die Kammer teilweise laugengesättigt und der Tracer ist beweglich. Die wesentlichen Merkmale des Modells sind (Bild 1):

- Das Kammervolumen beträgt 24000 m^3 , enthält 10000 kg Abfall und sei in zwei Gebiete aufgeteilt. Das untere Gebiet hat konstante Stoffdaten (Materialgebiet = 13, Höhe = $1,5 \text{ m}$) und eine Gasquelle. Das obere Gebiet (Materialgebiet = 1, Höhe = $13,5 \text{ m}$) hat keine Gasquelle und ist mit Salzgrus versetzt. Die Porosität des Salzgrus wird gemäß dem obigen Konvergenz-Ansatz ermittelt, wobei $p_{\text{Geb}} = 107 \text{ bar}$, $n_{\text{Ref}} = 0,3$, $n_{\text{min}} = 0,005$, $m = 4$, $C_{\text{Ref}} = -5 \cdot 10^{-5}$ pro Jahr. Die Strecke hat einen Querschnitt von 18 m^2 und ist mit einem nicht komprimierbaren Mineralgemisch (Materialgebiet = 8) versetzt. Die Auflockerungszone hat einen Querschnitt von 36 m^2 und konstante Stoffeigenschaften (Materialgebiet = 9). Der Schacht hat einen Querschnitt von 24 m^2 und ist mit einem nicht komprimierbaren Versatz (Materialgebiet = 4) versetzt.
- Das Trägermedium und der Tracer haben die Stoffeigenschaften der gesättigten Salzlauge: $\rho_F = 1,2 \cdot \rho_{\text{Wasser}}(p, T)$, $\mu_F = 2,0 \cdot \mu_{\text{Wasser}}(p, T)$. Die Gasphase besteht aus Wasserstoff. Aus den Referenzdaten für die Wasserstoffbildung $6,68 \cdot 10^5 \text{ kg}$ für ein Kammervolumen von 40726 m^3 aus /HÖG 94/ wird für das vorliegende Kammervolumen von 24000 m^3 eine Wasserstoffbildung von $3,94 \cdot 10^5 \text{ kg}$ in einer vorgeschriebenen Zeitspanne angenommen. Für den Wasserstoff gilt: Gaskonstante = $4124 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; $\mu_G = 8,95 \cdot 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{sec}$.
- Die relativen Permeabilitäten und der Kapillardruck werden gemäß den Brooks-Corey-Beziehungen beschrieben:

$$S_{F,\text{eff}} = (S_F - S_{Fr}) / (1 - S_{Gr} - S_{Fr}), p_{\text{kap}} = p_{\text{kap,min}} / (S_{F,\text{eff}})^{0,5},$$

$$k_{F,\text{rel}} = (S_{F,\text{eff}})^4, k_{G,\text{rel}} = (1 - S_{F,\text{eff}})^2 (1 - S_{F,\text{eff}}^2), \{k_F = k k_{F,\text{rel}}, k_G = k k_{G,\text{rel}}\},$$

$$S_{F,\text{eff}}: \text{ effektive Flüssigkeitssättigung (zwischen 0 und 1),}$$

$$S_{Gr}: \text{ residuelle bzw. zurückbleibende Gassättigung (hier: 0,02),}$$

$$S_{Fr}: \text{ residuelle bzw. zurückbleibende Flüssigkeitssättigung (hier: 0,1),}$$

$$p_{\text{kap,min}}: \text{ Minimaler Kapillardruck bei einer vollständigen Flüssigkeitssättigung.}$$

- Der Diffusionskoeffizient beträgt 10^{-9} m^2 und die Dispersionslänge 0,1 m. Die Querdiffusion bzw. -dispersion wird in der Auflockerungszone vernachlässigt.

Ausgehend von obigen Modellannahmen werden Rechenfälle betrachtet, bei denen Schlüsselparameter wie Gasbildungsrate und Flüssigkeitssättigung in der Kammer und der Kapillardruck und die Diskretisierung variiert werden:

Fall HT1: Zuflußphase ohne Gasquelle, $S_F(t=0) = 0,2$ in der Kammer, $p_{\text{kap}} = 0$.

Fall HT2: Wie HT1, jedoch mit einer zeitlich konstanten Wasserstoffquelle von $3,94 \cdot 10^5 \text{ kg}$ innerhalb 5000 J im Materialgebiet 13.

Fall HT3: Wie HT2, wobei jedoch die gleiche Gasmenge innerhalb 2500 J entsteht.

Fall HT4: Wie HT2, wobei jedoch die gleiche Gasmenge innerhalb 1250 J entsteht.

Fall HT5: Wie HT2, wobei jedoch $S_F(t=0) = 0,4$ in der Kammer.

Fall HT6: Wie HT2, aber $p_{\text{kap}} = (1 \text{ bar}) / (S_{F,\text{eff}})^{0,5}$ in den Materialgebieten 8 und 9.

Fall HT7: Wie HT2, aber ohne Auflockerungszone.

Fall HT8: Wie HT2, aber 20 statt 8 vertikale Elemente in unteren 15 m.

4 Ergebnisse

Die Rechnungen zu diesen Fällen wurden mit der Basisversion von TOUGH2 /PRU 91, PRU 91A/ und mit den Modellerweiterungen /JAV 96, JAV 96A/ bis zu $t = 10^4$ Jahre durchgeführt. Die Bilder 2 bis 5 zeigen den Druck und die Porosität in der Kammer sowie den Gas- und Flüssigkeit-Massenstrom am oberen Schachtende für die Fälle HT1 bis HT4. Im Fall HT1 nimmt der Druck in der Kammer sehr langsam zu und erreicht erst am Ende der Zuflußphase gegen $t = 8000$ Jahre den Gleichgewichtsdruck von 54,5 bar. In den Fällen HT2 bis HT4 und HT8 nimmt der Druck in der Kammer erwartungsgemäß mit zunehmender Gasbildungsrate schneller zu und ist die Zuflußphase früher beendet. Im Fall HT4 mit der schnellsten Gasbildungsrate beträgt der maximale Druck 105 bar bei $t = 500$ Jahre. Gemäß der Druckentwicklung bleibt die Porosität in der Kammer etwa konstant in den Fällen HT2 bis HT4 und nimmt schneller im Fall HT1 ab. Die feinere Diskretisierung im Fall HT8 ergibt praktisch die gleichen Ergebnisse wie im Fall HT2 (Tabelle 1). In allen Fällen erreicht der Gasmassenstrom am oberen Schachtende die Gasquellstärke deutlich innerhalb der Gasbildungszeit in der Kammer und nimmt nach dieser Zeit rapide ab (Bild 4). Die Gasquelle erhöht das treibende Druckgefälle und bewirkt damit einen früheren und schnelleren Laugen-Abstrom am oberen Schachtende, der jedoch schnell abfällt, sobald das Gas nicht mehr

entsteht (Bild 5). Die Gas- und Geschwindigkeitsverteilungen in den Bildern 6 bis 8 bei $t = 1000$ Jahre für den Fall HT8 zeigen eine weitgehende Phasentrennung. Wegen des Auftriebs strömt die Gasphase überwiegend im oberen Teil (Auflockerungszone) und die Flüssigkeitsphase im unteren Teil (Mineralgemisch).

In den Bildern 9 bis 11 werden der Kammerdruck sowie der Laugen- und Tracerstrom am oberen Schachtende für die Fälle HT5 bis HT7 mit dem Bezugsfall HT2 verglichen. Bei der Erhöhung des anfänglichen Laugenanteils in der Kammer nimmt der Druck zu, weil der kompressible Fluidanteil in der Kammer abnimmt. Bei Berücksichtigung des Kapillardrucks in der Auflockerungszone und im Mineralgemisch nimmt der Kammerdruck zu, weil der Gastransport in diesen Gebieten erst beim Überschreiten des Kapillardrucks beginnt. Im Fall HT7 ohne Auflockerungszone ist der Druck deutlich höher, weil ein wirksamer Entlastungspfad fehlt. Der maximale Druck von 154 bar tritt im Fall HT7 bei $t = 2000$ Jahre auf. Mit zunehmendem Kammerdruck nimmt der Laugen- und Tracer-Abfluß nicht unbedingt zu. Die zugehörige Erklärung ist im unterschiedlichen Einfluß der Gasbildung auf den Laugentransport zu suchen. Ist die Gas- bzw. Druckquelle ausreichend stark, so kann sie den Laugenstrom verstärken. Ist aber der Gasphasenanteil ausreichend groß, so kann er die relative Permeabilität der flüssigen Phase und damit den Laugentransport abschwächen.

Zu einem integralen Vergleich der Auswirkungen der Gasquelle sind der maximale Druck und die Tracermasse in der Tabelle 1 angegeben. In den Fällen HT1 bis HT5 und HT8 ist keine Stoffaustragung aus dem Schacht zu beobachten. Die maximale Stoffaustragung von 21,6 % ist im Fall HT6 festzustellen. Daraus folgt, daß die Gasbildung die Stoffaustragung verstärken kann. Insgesamt kann man anhand der bisherigen Analysen folgendes folgern: TOUGH2 mit den Modellerweiterungen zur Gesteinskonvergenz bei Zweiphasenströmung beschreibt den Gas- und Stofftransport in einem Fluidgemisch aus Salzlauge, Tracer und Gas zufriedenstellend. Daher kann TOUGH2 zur Analyse des Gas- und Stofftransports für eine konkrete Anlage als geeignet angesehen werden.

5 Literaturverzeichnis

- | | |
|----------|--|
| /HÖG 94/ | Höglund, L. et al.: Kemakta AB, Sweden, AR-94-19 (Dec. 1994) |
| /JAV 92/ | Javeri, V.: GRS-A-1925 (Mai 1992) |
| /JAV 94/ | Javeri, V.: GRS-A-2159 (Aug. 1994) |

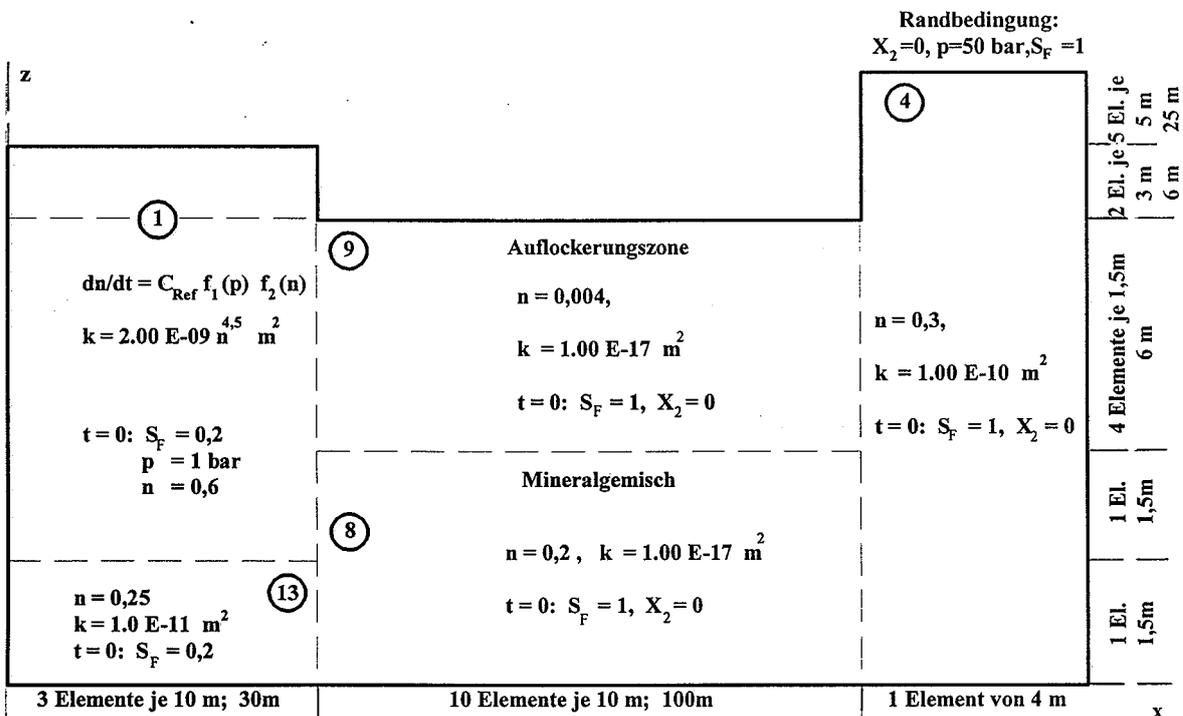
- /JAV 95/ Javeri, V.: GRS-A-2190 (Januar 1995)
- /JAV 95A/ Javeri, V.: GRS-A-2240 (Mai 1995)
- /JAV 95B/ Javeri, V.: GRS-A-2265 (Oktober 1995)
- /JAV 96/ Javeri, V.: GRS-A-2297 (Jan. 1996)
- /JAV 96A/ Javeri, V.: GRS-A-2302 (Febr. 1996)
- /PRU 87/ Pruess, K.: TOUGH User's Guide, Lawrence Berkeley Laboratory, California, USA, LBL-20700 (June 1987)
- /PRU 91/ Pruess, K.: TOUGH2, LBL-29400 (May 1991)
- /PRU 91A/ Pruess, K.: EOS7, LBL-31114 (Aug. 1991)

6 Symbole

d: molekularer Diffusionskoeffizient [m²/sec], g: Erdbeschleunigung [m/sec²]
 k: Permeabilität [m²], m: Masse [kg] bzw. Spannungsexponent, n: Porosität
 p: Druck [N/m²], t: Zeit [sec], x: horizontale Koordinate [m], z: vertikale Koordinate [m]
 C: Konvergenzrate [1/sec], Q: Volumen- bzw. Massestrom [m³/sec bzw. kg/sec]
 S: Sättigung, T: Temperatur [grad]
 V: Volumen [m³], X: Massenanteil in der flüssigen Phase
 μ: Dynamische Zähigkeit [kg/(m · sec)], ρ: Dichte [kg/m³]

Index

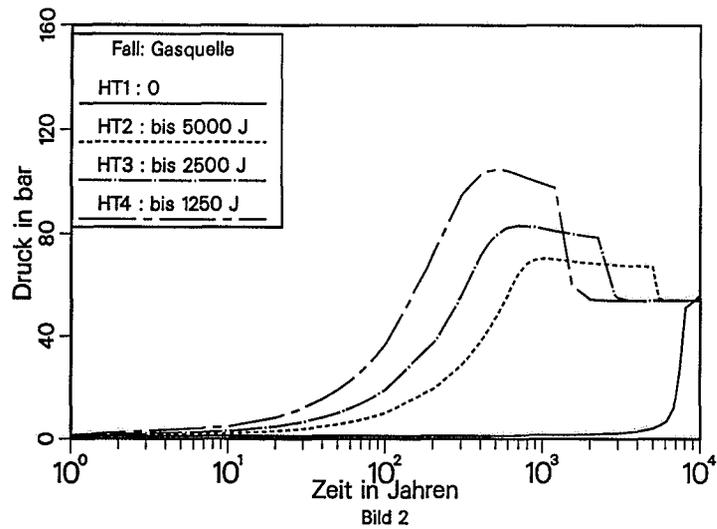
F: Flüssigkeitsgemisch bzw. Flüssigkeitsphase, G: Gasphase
 1: Flüssigkeitskomponente 1 (Trägermedium), 2: Flüssigkeitskomponente 2 (Tracer)



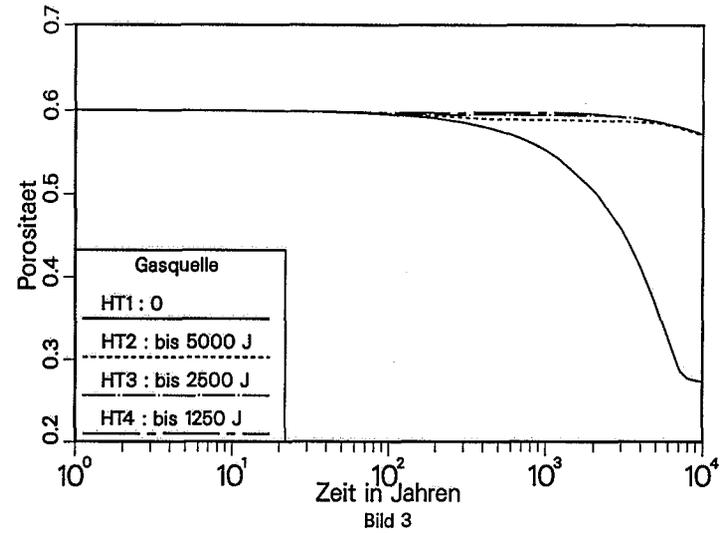
Materialgebiet 1: Kammer ohne Gasquelle, variable Porosität; Materialgebiet 13: Kammer mit Gasquelle, konstante Porosität
 Anfängliche Tracermasse in "1" und "13" = 10000 kg; T = 25 °C; Alle Ränder ohne das obere Ende des Schachts: undurchlässig

Bild 1 : Zweidimensionales Modell zum Gas- und Stofftransport

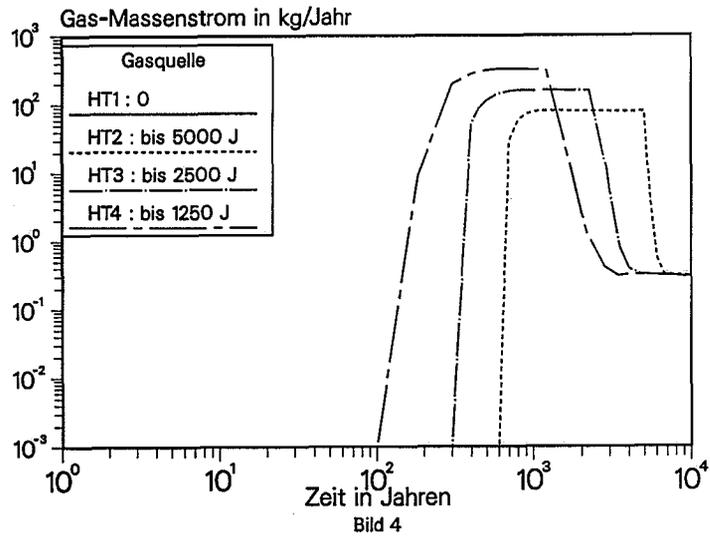
Gas- und Stofftransport in einem Strecke-Schacht-Modell
(Druck in der Kammer, $x = 0$ bis 30 m, $z =$ untere 1,5 m)



Gas- und Stofftransport in einem Strecke-Schacht-Modell
(Porosität in der Kammer, $x = 0$ bis 30 m, $z =$ obere 13,5 m)



Gas- und Stofftransport in einem Strecke-Schacht-Modell
(Abfluss (positiv) am oberen Schachtende)



Gas- und Stofftransport in einem Strecke-Schacht-Modell
(Abfluss (positiv) am oberen Schachtende)

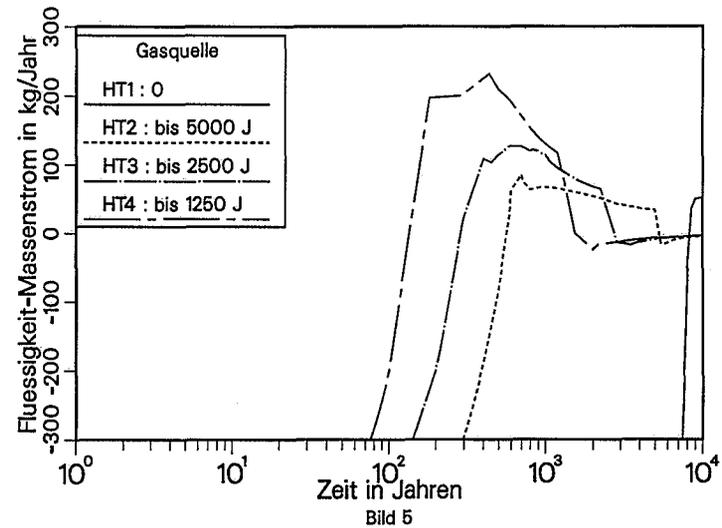


Bild 6

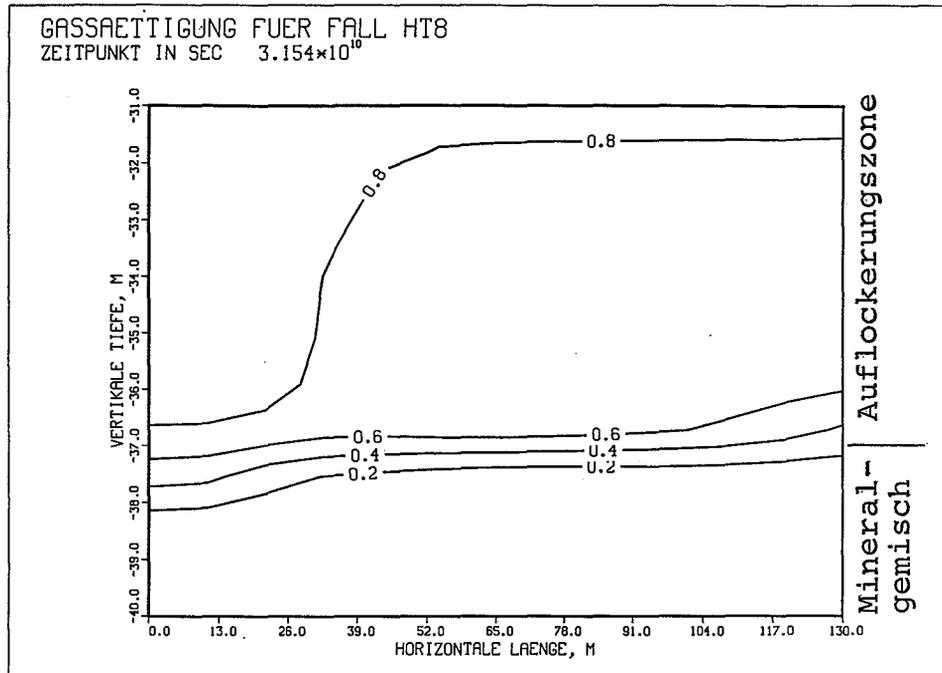


Bild 7

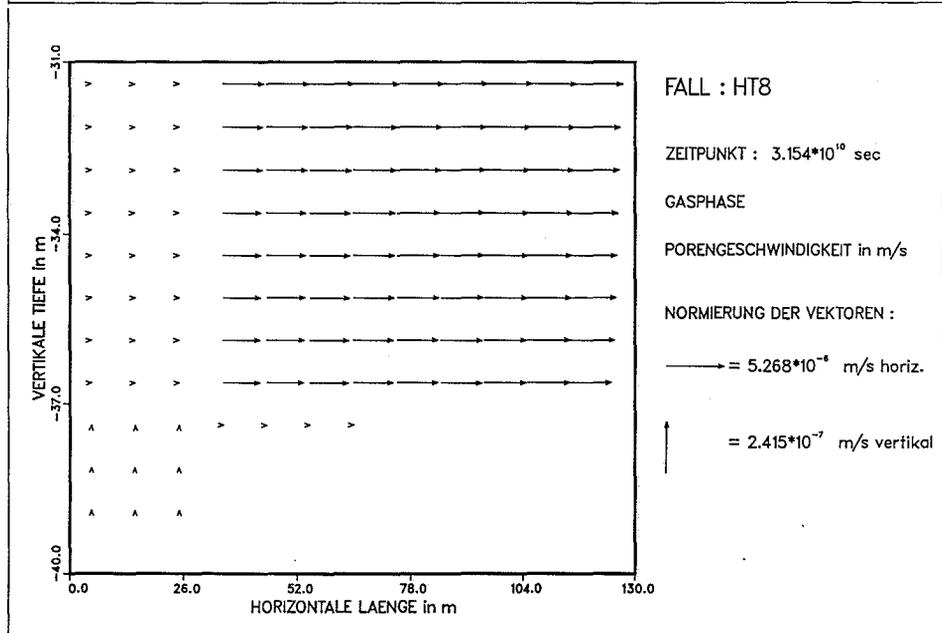
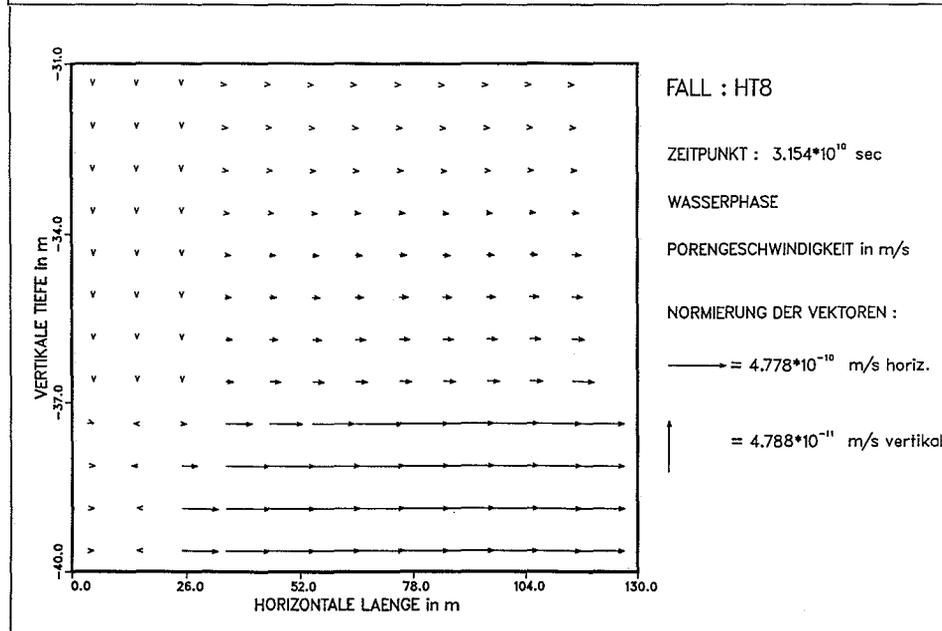
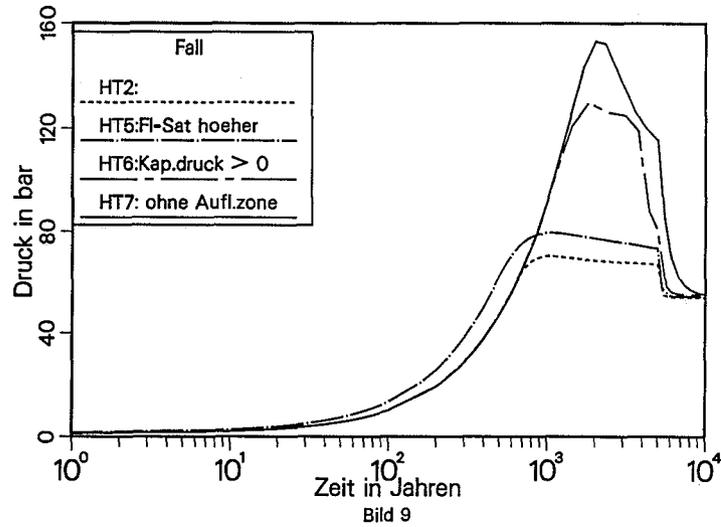


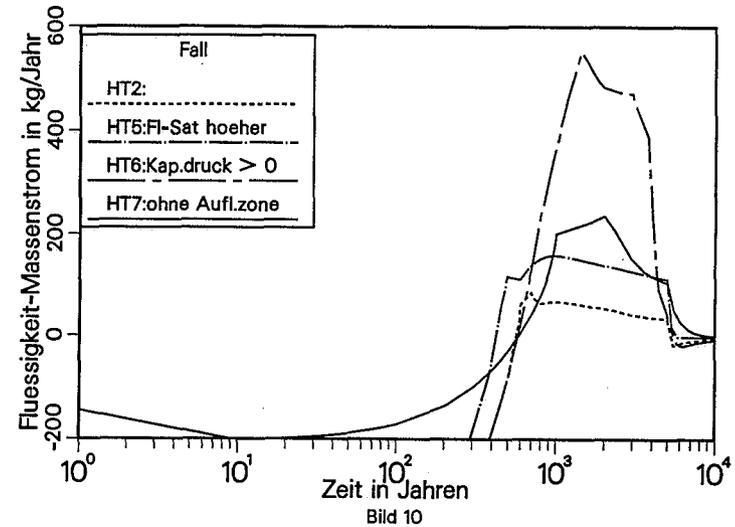
Bild 8



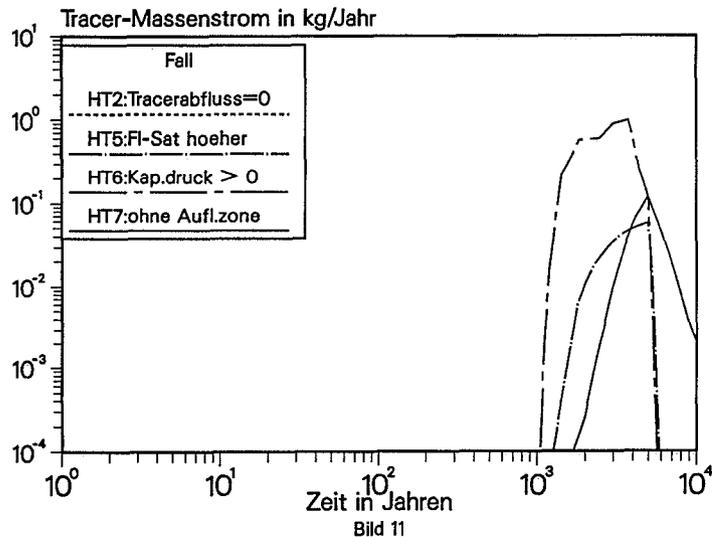
Gas- und Stofftransport in einem Strecke-Schacht-Modell
(Druck in der Kammer, $x = 0$ bis 30 m, $z =$ untere 1,5 m)



Gas- und Stofftransport in einem Strecke-Schacht-Modell
(Abfluss (positiv) am oberen Schachtende)



Gas- und Stofftransport in einem Strecke-Schacht-Modell
(Abfluss (positiv) am oberen Schachtende)



Rechenfall	Tracermasse in kg bei $t = 10000$ Jahre		max. Kammerdruck, bar
	Kammer	Modellgebiet	
$t = 0$	10 000	10 000	
HT1	9 956	10 000	55,9
HT2	9 564	10 000	70,4
HT3	9 608	10 000	83,2
HT4	9 662	10 000	104,6
HT5	9 109	9 867	79,6
HT6	5 943	7 845	130,4
HT7	8 188	9 759	153,2
HT8	9 489	10 000	70

Tabelle 1: Tracermasse und maximaler Kammerdruck

Vergleichende Rechnungen zum Gastransport im Endlager mit verschiedenen Rechencodes (EVEGAS Projekt)

D.Thelen, W. Müller

Institut für Sicherheitstechnologie ISTec GmbH - Köln

1 Einleitung

Zur Untersuchung des Einflusses der Gasbildung auf die Ergebnisse von Sicherheitsanalysen wurde ein Code GABI entwickelt, der es gestattet, zeitabhängige Quellterme der Gasbildung in einem salinaren Endlager zu berechnen [1]. Dem Einfluß eines resultierenden Druckaufbaus und der Ausbildung einer zweiten Phase infolge von Laugenzustrom muß bei der Berechnung des Stoff- und Aktivitätstransportes Rechnung getragen werden. Hierzu wurden verschiedene Codes untersucht [2,3], wobei sich der TOUGH2-Code [4,5] als geeignet zur Beschreibung der Zweiphasenströmung in porösen Medien im Temperaturfeld wärmeentwickelnder Abfälle herausgestellt hat. Der TOUGH2-Code wurde auf die Anwendung der Verhältnisse, wie sie bei einem Endlager im Salinar zu erwarten sind, angepaßt. Dazu zählt u.a. die Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Gasbildung, Wärmeproduktion der Abfälle sowie Transport im Nahfeld durch eine Kopplung der beiden Codes. Das derart bereitgestellte Instrumentarium wurde bzw. wird auf vielfältige Fragestellungen im Rahmen von Sicherheitsanalysen angewandt. Daher stellt sich das Problem der Qualifizierung der hierbei erzielten Ergebnisse.

2 EVEGAS Projekt

Das bereitgestellte Instrumentarium zur Modellierung der gekoppelten Gas- und Laugenzströmung wurde in das europäische EVEGAS Projekt (European validation exercise of **GAS** migration models through geological media) eingebracht. Das Ziel des Projektes war der Vergleich und die Bewertung verschiedener numerischer Rechenverfahren zur Beschreibung der Zweiphasenströmung in porösen Medien anhand

ausgewählter identischer Testfälle. Die weiteren an dem Projekt beteiligten Partner sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 1 Partner des EVEGAS Projektes

Organisation	Land	Code
Geostock	Frankreich	(Koordinator)
ANDRA (Rechnungen: COSEREP)	Frankreich	TOUGH2
SCK/CEN	Belgien	PORFLOW
INTERA	Großbritannien	ECLIPSE
SMC	Großbritannien	GENESYS
DIT-UPC- Universität Barcelona	Spanien	CODE_BRIGHT
CIG- Ecole des Mines de Paris	Frankreich	SUNIDJ
AEA-Technology	Großbritannien	(Beobachter)

Im Rahmen des EVEGAS Projektes wurden drei Testfälle behandelt: (1) Nachrechnung des Buckley-Leverett-Problems, (2) Vorausrechnung eines Laborexperimentes und (3) Simulation einer 2D- Endlagergeometrie.

2.1 Erster Testfall: Buckley-Leverett-Problem

Bei dem ersten Testfall handelt es sich um die Nachrechnung der analytischen Lösung des Buckley-Leverett-Problems [6]. Es beschreibt eine eindimensionale Verdrängung eines Fluids (n : non-wetting phase) durch ein weiteres Fluid (w : wetting phase) mit den Annahmen nicht mischbare Fluide und einheitlicher und konstanter Dichten. Zur Nachrechnung wurden verschiedene gleichmäßig und ungleichmäßig parallel orthogonale 2D - Gitternetze definiert (Tabelle 2).

Es handelt sich um ein eindimensionales Problem, das zweidimensional gerechnet wird, wobei die Strömung in x -Richtung von $x = 0$ nach $x = L$ erfolgt. Die Ausdehnung in y -Richtung beträgt ebenfalls L . Im Anfangszustand ist das gesamte System gesättigt mit der n -Phase und besitzt eine homogene Geschwindigkeit von $1.0 \text{ E-}8 \text{ m/s}$ in x -Richtung. An den Rändern $y = -L/2$ und $y = +L/2$ ist der Stoffstrom aus dem System gleich null. Bei $x = L$ ist die Sättigung der w -Phase gleich null. Die Injektion der w -Phase erfolgt mit konstanter Geschwindigkeit von $1.0 \text{ E-}8 \text{ m/s}$ bei $x = 0$. Als Stoffsystem wurde für TOUGH2 Luft (n -Phase) und Wasser (w -Phase) gewählt.

Tabelle 2 Gitternetze für den ersten Testfall

Gitter	Unterteilung (L=1000m)	
1	$dx = L/10$	$dy = L/10$
2	$dx = L/20$	$dy = L/20$
3	$dx = L/40$	$dy = L/40$
4	$dx = L/10$ für $x=0$ bis $0.4L$ $dx = L/40$ ab $x=0.4L$	$dy = L/20$

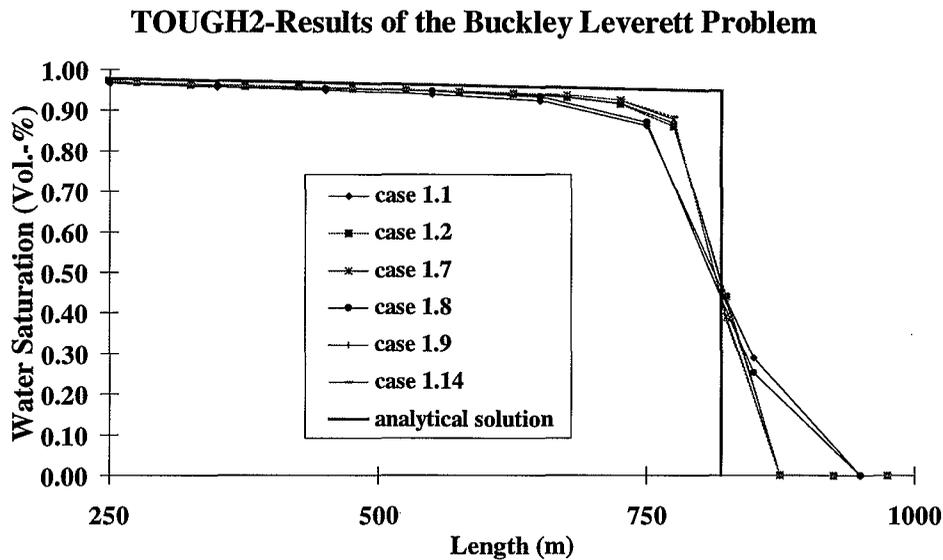
In der Tab. 3 sind die der Modellierung zugrundegelegten Strömungs- und Fluidparameter zusammengefaßt.

Tabelle 3 Strömungs- und Fluidparameter für den ersten Testfall

Permeabilität k	$3 \text{ E-}12 \text{ m}^2$
Porosität Φ	0.02
relative Permeabilitäten	$k_m = (1 - S_w)^3$ $k_{rw} = 0.5 S_w^3$ mit S_w : Gassättigung
Kapillardruckfunktion	(1): $P_c = 0$; (2) $dP_c/dS_w = -0.5/S_w^3$

Eine Nachrechnung der analytischen Lösung ergibt eine Kurve, die folgende Charakteristika aufweist [7]: Ausbreitung einer w-Phase in x-Richtung mit einer konstanten Sättigungsfront von ca. 95%; vor der Front ist die Wassersättigung gleich 0% (Diskontinuität im Gassättigungsprofil); konstante Geschwindigkeit der Front von ca. 16 m/a. In der Abb. 1 sind die Sättigungsverläufe in der Konfiguration für unterschiedliche Rechenläufe mit TOUGH2, die sich aus der vorgegebenen Kombination unterschiedlicher Gitternetze, Zeitschritte und Berücksichtigung des Kapillardruckes ergeben, zusammengefaßt. Das Profil der Ausbreitungsfront weist für feinere Gitternetze einen stärkeren Gradienten auf als für Rechnungen mit gröberer Netzen. Die Festlegung unterschiedlicher Zeitschrittlängen hat auf den Sättigungsverlauf keinen signifikanten Einfluß. Die Fluidsättigung der Wasserphase bis zur Ausbreitungsfront liegt zwischen 94% bis 96% und unterscheidet sich quantitativ nur unwesentlich in Abhängigkeit vom Gitternetz und vom Zeitschritt.

Abbildung 1



Wenn auch ein direkter Vergleich der TOUGH2-Lösung mit der analytischen Lösung nur eingeschränkt möglich ist, da das dem TOUGH2-Code zugrundegelegte physikalische Modell weitere Effekte, wie z.B. Kompressibilität, Gaslöslichkeit und unterschiedliche Dichten der Fluide, zuläßt, so zeigt sich doch eine qualitative und quantitative gute Übereinstimmung zu der analytischen Lösung des Buckley-Leverett-Problems.

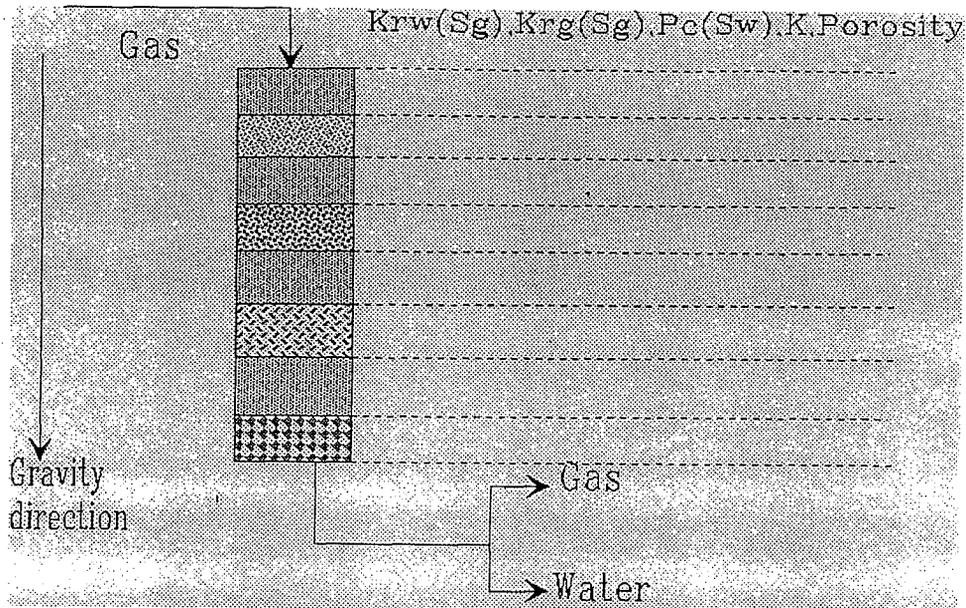
Ein Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen Rechencodes ergibt, daß nur TOUGH2 und GENESYS für alle Testfälle Übereinstimmungen mit der analytischen Lösung liefern. ECLIPSE und SUNIDJ liefern befriedigende Resultate nur für einige Fälle, wobei teils offen blieb, ob die Abweichungen durch Fehler in der Eingabe oder durch numerische Effekte bedingt sind. CODE_BRIGHT erzeugt ausschließlich für Fälle mit Kapillardruck Übereinstimmung mit der analytischen Lösung, während PORFLOW aufgrund fehlerhafter Eingabe keine Resultate erzeugt, die vergleichbar mit der analytischen Lösung sind.

2.2 Zweiter Testfall: Vorausrechnung eines Laborexperimentes

Als zweiter Testfall wurde die Vorausrechnungen eines Laborexperimentes des BEI-CIP-FRANLAB (French Laboratory for core testing) ausgewählt [8]. Es handelt sich dabei um eine Gasinjektion von oben in eine vertikale und anfänglich wassergesättigte Zylinderprobe mit einer konstanten Gasströmungsrate (Abb. 2). An dem unteren Ende

der Probe wurde ein konstanter Druck von 20 bar gehalten. Als Meßgröße wurde u.a. das am unteren Probenende freigesetzte Wasservolumen aufgezeichnet.

Abbildung 2 Prinzipskizze des Experimentes



Die Zylinderprobe ist aus 8 unterschiedlichen Schichten aufgebaut, deren Charakteristika in der Tab. 4 zusammengefaßt ist. Zur Nachrechnung des Testfalles wurden weiterhin umfangreiche experimentelle Daten in Tabellenform zur Charakterisierung der einzelnen Schichten (relative Permeabilitäten und Kapillardrücke in Abhängigkeit von der Wassersättigung), sowie der injizierte Luftvolumenstrom vorgegeben. Die experimentellen Resultate wurden nicht bekanntgegeben.

Zur Durchführung der Rechnungen wurden seitens des Koordinators vier eindimensionale Gitternetze vordefiniert: Gitter 1 mit $dx=Li/20$; Gitter 2 mit $dx=Li/10$; Gitter 3 mit $dx=Li/5$ und Gitter 4 mit $dx=Li$, wobei Li die Länge einer jeden der 8 Zylinderscheiben ist. Die Rechnungen wurden bis zu einer Simulationszeit von 10 h bei einer vorgegebenen Zeitschrittlänge von 1 s und automatischer Zeitschrittlängen Anpassung durchgeführt.

Tabelle 4 Charakterisierung der Probe

Scheibennr.	Länge Li [cm]	Gaspermeabilität [mD]	Wasserpermeabilität [mD]	Porosität [%]
1	4,2	903	714	32
2	5	598	465	30,7
3	7,2	543	221	28,4
4	4,3	516	495	31
5	4,5	500	388	30,1
6	4,5	502	335	31,8
7	5,1	406	268	32,2
8	3	257	201	30

Tabelle 5 Experimentelle Bedingungen

Gaskomponente	Luft
Flüssigkomponente	Wasser
Stopfendurchmesser	4 cm
Gasströmungsrate am oberen Teil des Stopfens	150 cm ³ /h
Stopfenhöhe (alle 8 Schichten zusammen)	37.8 cm
Versuchstemperatur	20 °C
Anfängliche Wassersättigung	S _w =100%
Stopfenorientierung	Vertikal nach unten
Gasinjektion	oben

In der Abb. 3 sind die mit TOUGH2 errechneten freigesetzten Wasservolumina dargestellt. Es ist ersichtlich, daß die Abweichung der freigesetzten Wasservolumina für die einzelnen Testfälle von den experimentellen Werten zwischen +5% bis +15% je nach Gitternetzweite beträgt und somit die Vorausrechnungen mit TOUGH2 das reale Verhalten des heterogenen Stopfens sehr gut beschreiben. In der Abb. 4 sind die mit TOUGH2 bestimmten Durchbruchzeiten den experimentell bestimmten Wert gegenübergestellt

Abbildung 3 Gegenüberstellung der TOUGH2-Ergebnisse mit den experimentellen Werten

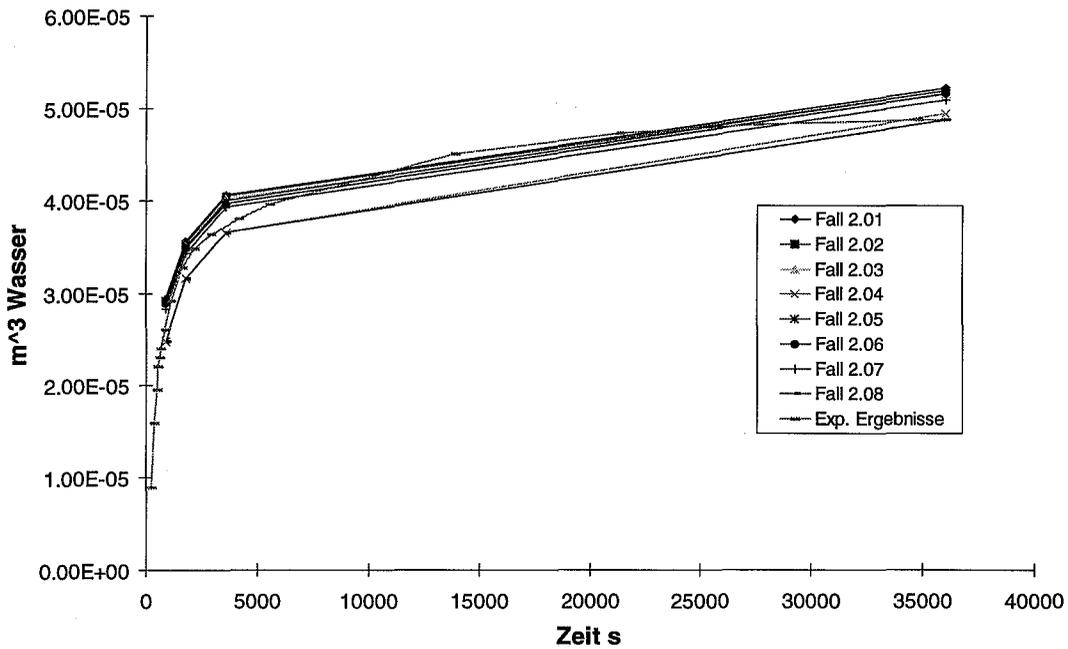
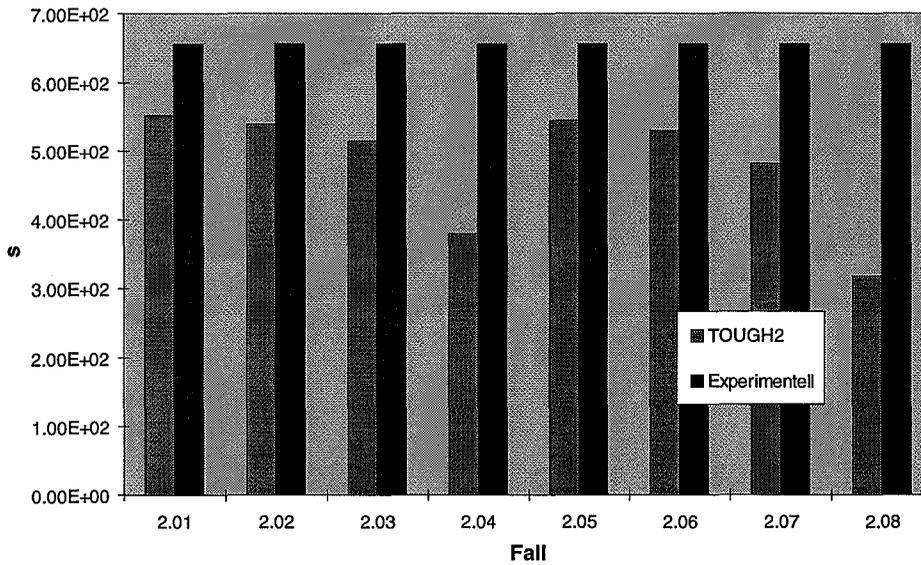


Abbildung 4 Vergleich der errechneten Durchbruchzeiten mit den experimentellen Resultaten



Die Durchbruchzeit der Gasphase wurde demnach mit befriedigender Genauigkeit von TOUGH2 vorhergesagt. Da der Gasdurchbruch in einem vollständig wassergesättigtem Medium erfolgt, sind Abweichungen zwischen den experimentellen und

rechnerischen Werten primär in der Art der Berücksichtigung der relativen Permeabilitäten der Gasphase zu finden.

Die Durchbruchzeit wurde am besten von TOUGH2, CODE_BRIGHT und GENESYS bestimmt. Demgegenüber weichen die Ergebnisse der Codes PORFLOW und ECLIPSE am weitesten von den experimentellen Werten ab. Ein Vergleich der Ergebnisse des SUNIDJ-Codes mit denen anderer Codes ist nur eingeschränkt möglich, da in dem Modell nicht mit einer heterogenen Zylinderzusammensetzung gerechnet wurde, sondern die heterogenen Charakteristika auf effektive Porositäten und effektive Permeabilitäten umgerechnet und deshalb nur eine Kapillaritäts- und eine relative Permeabilitätsfunktion ausgewählt wurden.

2.3 Dritter Testfall: 2D-Endlagergeometrie

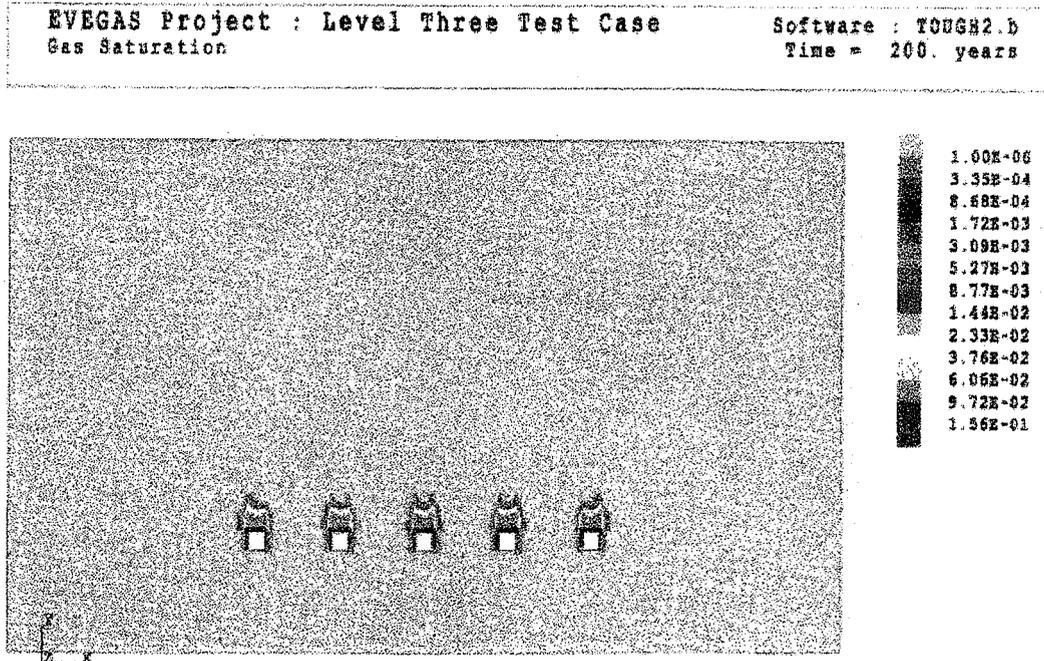
Bei dem dritten Testfall handelt es sich um die Simulation eines 2D-Modells einer vorgegebenen fiktiven Endlagergeometrie. Die Modellgeometrie ist aus den Bereichen "host rock", "backfilling" und "waste" zusammengesetzt und stellt einen vertikalen Schnitt durch 5 Einlagerungsstrecken mit einer Querschnittsfläche von 10x10 m² dar [9]. Die Ausdehnung der gesamten Konfiguration beträgt 400 m in horizontaler und 250 m in vertikaler Richtung. Für die Bereiche "host rock" und "backfilling" werden charakteristische Parameter vorgegeben. Der Abfall ("waste") ist impermeabel. Die Gasbildung wurde mit einem Wert von 3.17 10⁻² kg/a/m vorgegeben.

Tabelle 6 Strömungsparameter für den 3. Testfall

	"host rock"	"backfilling"
Permeabilität	1 E-17 m ²	1 E-11 m ²
Porosität	0.1	0.25
Relative Permeabilitätsfunktion	$k_{rw} = S_e^{(2+3\lambda)/\lambda}$ $k_{rg} = (1-S_e)^2 (1-S_e^{(2+3\lambda)/\lambda})$ mit $S_e := (S_w - S_{wr}) / (1 - S_{gr} - S_{wr})$ S_{wr} : residuale Wassersättigung S_{gr} : residuale Gassättigung	
	$S_{wr}=0.35, S_{gr}=0$	$S_{wr}=0.20, S_{gr}=0$
Kapillardruck	$P_c = P_b / S_e^{1/\lambda}$	
	$P_b = 1 \text{ E}4 \text{ Pa}$	$P_b = 1.5 \text{ E}3 \text{ Pa}$

Das Gassättigungsprofil in der gesamten Konfiguration (ca. 5000 Elemente) nach 200 Jahren ist der Abb. 5 dargestellt.

Abbildung 5 Gassättigungsprofil in der gesamten Konfiguration nach 200 Jahren



Aus der Abb. 5 wird deutlich, daß es zu einer Ausströmung von Gas aus der Einlagerungsstrecke kommt, wobei die Ausströmung überwiegend in vertikaler Richtung erfolgt. Die Gasblase oberhalb der Einlagerungsstrecken wird infolge der Gasbildung leicht nach außen abgedrängt. Fast das gesamte Verfüllmaterial weist nach 200 Jahren aufgrund der relativ hohen Permeabilität ein Zweiphasengemisch auf, wobei die Gassättigung an der Firste am größten ist.

Die Ergebnisse der Codes wurden Plausibilitätsbetrachtungen unterzogen und untereinander verglichen. So zeigt ein Vergleich der TOUGH2-Ergebnisse mit denen anderer Codes, daß nur CODE_BRIGHT und GENESYS vergleichbare Ergebnisse liefern, wobei die Übereinstimmung der Ergebnisse zwischen TOUGH2 und GENESYS besser ist als zu CODE_BRIGHT. Die Unterschiede zwischen TOUGH2/GENESYS und CODE_BRIGHT kommen aus einer unterschiedlichen Definition der Randbedingungen zustande. Die Rechnung von TOUGH2 wurde nach einer Simulationszeit von 200 Jahren aufgrund der hohen Rechenzeit abgebrochen. Bei ECLIPSE wurde durch die Wahl der Randbedingungen verglichen zu TOUGH2 ein vollständig anderes Strömungsprofil erhalten.

3 Schlußfolgerung

Als Ergebnis des EVEGAS-Projektes kann das bisher in den TOUGH2-Code gesetzte Vertrauen zur Vorhersage der Zweiphasenströmungsvorgänge in Endlagern als verstärkt angesehen werden. Unterschiede bei den Resultaten unterschiedliche Code für einzelne Testfälle lassen sich teils auf die Strategien der Modellierer bei der Umsetzung der Testfallspezifikationen, wie z.B. bei der Definition der Randbedingungen und der Handhabung experimentell bestimmter Parameter, zurückführen. Eine detaillierte Analyse und Bewertung der numerischen Ursachen, die zu unterschiedlichen Resultaten verschiedener Rechencodes führten, wurde im Rahmen dieses Projektes nicht durchgeführt. Ein Vergleich zeigt, daß sich für die drei ausgewählten Testfälle kein Rechencode gegenüber TOUGH2 als prinzipiell geeigneter herausgestellt hat.

Danksagung

Der deutsche Beitrag zu diesem Projekt wurde dankenswerterweise vom BMBF (Vorhaben 02 E 8674) gefördert.

Literatur

- [1] G. Morlock, H. Kannen, W. Müller: GABI - Ein Programm zur Berechnung des zeitabhängigen Quellterms für die Gasbildung im Endlager, GRS-A-2281 (Aug. 1995)
- [2] G. Morlock, R. Reinders: Anwendung des PHOENICS-Codes zur Beschreibung der Gas- und Laugenströmung in einem Endlager in Steinsalz bei einem Laugeneinbruch, GRS-A-2282 (Aug. 1995)
- [3] D. Thelen: Conceptual and Numerical Modeling with TOUGH2 of Two-Phase Flow in a Salinary Repository, GRS-A-2283 (Aug. 1995)
- [4] K. Pruess: TOUGH User's Guide, Lawrence Berkeley Laboratory, USA, LBL-20700 (1987)
- [5] K. Pruess: TOUGH2, LBL-29400 (1991)
- [6] S.E. Buckley and M.C. Leverett: Mechanism of Fluid Displacement in Sands, Trans. A.I.M.E. (1941)
- [7] T. Manai: EVEGAS (Phase1), EUR 16639, Luxembourg (1995)
- [8] T. Manai: EVEGAS WORK PACKAGE 3 Task 2, Specification and definition of the second test cases, Paris, 27.02.1995
- [9] T. Manai: EVEGAS Phase 3 Report (Draft), Paris (Feb. 1996)

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

Schwertnergasse 1
50667 Köln
Telefon +49 221 2068-0
Telefax +49 221 2068-888

Forschungsinstitute
85748 Garching b. München
Telefon +49 89 32004-0
Telefax +49 89 32004-300

Kurfürstendamm 200
10719 Berlin
Telefon +49 30 88589-0
Telefax +49 30 88589-111

Theodor-Heuss-Straße 4
38122 Braunschweig
Telefon +49 531 8012-0
Telefax +49 531 8012-200

www.grs.de