

Realistische und maximale Gasbildung in der Schacht- anlage Asse

G. Bracke
W. Müller

ISTec - A - 979

Juli 2005

Dieser Bericht ist im Auftrag der GSF unter der Auftrags-
nummer 472132 erstellt worden. Der Eigentümer behält
sich alle Rechte vor.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	10
2	GASBILDUNGSPROZESSE	11
2.1	Metallkorrosion	11
2.2	Redoxvorgänge	13
2.2.1	pH-Abhängigkeit	17
2.2.2	Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Salzlösung	18
2.2.3	Begleitstoffe	19
2.2.4	Werkstoffe	19
2.2.5	Weitere Untersuchungen	19
2.2.6	Aluminium	24
2.2.7	Zink	24
2.3	Mikrobielle Zersetzung	25
2.3.1	Kenntnisstand	28
2.3.1.1	Natürliche Analoga	29
2.3.1.2	Deponien	35
2.3.1.3	Experimentelle Untersuchungen zum Abbau organischer Materialien	39
2.3.1.4	Gasbildung an Fässern	42
2.3.2	Zusammenfassung	47
2.4	Radiolyse	49
3	SPURENGASE	50
3.1	Spurengase im Salzgestein	51
3.2	Spurengase im eingelagerten Abfall	52
3.2.1	Freie Spurengase	53
3.2.2	Spurengase, die im Abfall gebildet werden können	53
3.3	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	56
4	METHODIK	57
4.1	Szenario	57
4.1.1	Phasen der Gasbildung	58
4.1.1.1	Phase 1	59
4.1.1.2	Phase 2	59
4.1.1.3	Phase 3	60
4.1.1.4	Phase 4	60
4.1.1.5	Phase 5	61

4.2	Abfallinventar und radionuklidspezifisches Aktivitätsinventar	62
4.3	Metallzusammensetzung und -oberfläche	63
4.3.1.1	Blechstärken und Metalloberflächen in den eingelagerten Abfällen	63
4.3.1.2	Blechstärken und Metalloberflächen der Verpackungsmaterialien	64
4.3.1.3	Blechstärken und Metalloberflächen der in der Grube verbleibenden Stahlmassen außerhalb der Einlagerungskammern	64
4.4	Korrosionsraten	65
4.4.1	Phase 1: Aerob-trockene Bedingungen	65
4.4.2	Phase 2: Aerob-feuchte Bedingungen	66
4.4.3	Phase 3: Anaerob-trockene Bedingungen	68
4.4.4	Phase 4 und 5: Anaerob-feuchte Bedingungen	69
4.4.5	Korrosionsraten für verbleibendes Eisen außerhalb der Einlagerungskammern	74
4.4.6	Maximale Gasbildung	74
4.5	Mikrobielle Zersetzung	75
4.5.1	Modellierung der mikrobiellen Gasbildung	75
4.5.2	Modellierung des mikrobiellen Abbaus unter aerob-trockenen Bedingungen	77
4.6	Radiolyse	79
5	UNSICHERHEITSBETRACHTUNG	81
5.1	Unsicherheiten der Eingangsgrößen	81
5.2	Unsicherheit von Gasbildungsraten abgeleitet aus experimentellen Untersuchungen	82
5.3	Zusammenfassung	83
6	ERGEBNISSE	84
6.1	Realistische Gasbildung	84
6.1.1	Gasbildung durch Korrosion	84
6.1.2	Gasbildung durch mikrobielle Zersetzung	86
6.1.3	Radiolyse	88
6.1.4	LAW-Bereiche und MAW-Bereich	89
6.2	Gasbildung unter Annahme einer maximalen CO ₂ -Bildung	90
6.2.1	Modellierung des mikrobiellen Abbaus unter aerob-trockenen Bedingungen	92
6.2.2	Kammerspezifische Ergebnisse und Schachtanlage Asse	92
7	ZUSAMMENFASSUNG	94
8	LITERATUR	98

9	ANHANG	109
9.1	Abfallinventar	110
9.2	Aktivitätsinventar	111
9.3	pH-Werte der Einlagerungskammern	112
9.4	Methanbildende Bakterien	113
9.5	Berechnung der Gasbildung aus der Elementarzusammensetzung im van-Krevelen-Diagramm	114
9.6	Maximale CO ₂ -Bildung (TIC)	115
9.6.1.1	Anaerobe Zersetzung	115
9.6.1.2	Oxidation durch Nitrat	116
9.6.1.3	Oxidation durch Sulfat	116
9.6.1.4	Oxidation durch Eisen(III)-Verbindungen	117
9.6.1.5	Kammerspezifische CO ₂ -Bildung	117
9.7	Radiolyse	120
9.8	Gasbildung durch Korrosion	122
9.9	Gasbildung durch mikrobielle Zersetzung	124
9.10	Gasbildung der Bereiche	128
9.11	Gasbildung bei maximaler CO ₂ -Bildung	130
9.12	Graphische Darstellung der korrosiven Gasbildung	135
9.13	Graphische Darstellung der Gasbildung durch mikrobielle Zersetzung	151
9.14	Graphische Darstellung der Gasbildung der Bereiche	167

VERZEICHNIS DER BILDER

Bild 2–1:	Vereinfachtes Eh-pH-Diagramm für Eisen/Wasser (nach /POU 74/)	15
Bild 2–2:	Wasserstoffbildungsraten von metallischen Abfällen bei Raumtemperatur	21
Bild 2–3:	Wasserstoffbildungsraten von metallischen Abfällen bei 50°C	21
Bild 2–4:	Temperaturabhängigkeit der H ₂ -Gasbildung	23
Bild 2–5:	H ₂ -Bildungsrate an kompaktiertem Mischabfall und zementiertem Metallschrott	23
Bild 2–6:	Zusammenstellung ausgewählter mikrobieller Stoffwechselreaktionen	26
Bild 2–7:	Umsetzungen von Kohlenstoff in verschiedenen Zustandsformen	29
Bild 2–8:	Veränderung der H/C- und O/C-Verhältnisse bei Gasbildung im van-Krevelen-Diagramm	33
Bild 2–9:	Mikrobielle Umsetzung von Zellulose im van-Krevelen-Diagramm im Bereich der Frühdiagenese	33
Bild 2–10:	H/C- vs. O/C-Trend der Zentralen Mülldeponie Mechernich (ZMM)	34
Bild 2–11:	Gasmengen für das O/C Verhältnis der Mülldeponie Mechernich	35
Bild 2–12:	Gaszusammensetzung bei konventionellen Deponien	36
Bild 2–13:	Abnahme der Gasbildungsrate nach Deponieabschluss	38
Bild 2–14:	CO ₂ -Bildung von Zellulose in salinärer Lösung	39
Bild 2–15:	CH ₄ -Bildung von Zellulose in salinärer Lösung	42
Bild 2–16:	Schematische Abhängigkeit der Gasbildungsrate von der Verschlusszeit	43
Bild 2–17:	Altersspektrum der Gesamtgasbildungsraten von Fässern	44
Bild 2–18:	Gasbildungsrate an Fässern mit Harz und MgCl ₂ -Lauge	47
Bild 4–1:	Pourbaix-Diagramm Aluminium/Wasser	66
Bild 4–2:	Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffbildungsrate für Eisen in Salzgrus unter anaerob-trockenen Bedingungen	68
Bild 4–3:	Korrelation der pH- und Eh-Werte zur Ableitung der ISTec-Funktion	70

Bild 4–4:	Abhängigkeit der Korrosionsrate vom pH-Wert	71
Bild 4–5:	Abhängigkeit der Korrosionsrate vom Eh-Wert	71
Bild 4–6:	Korrosionsrate von Eisen in Abhängigkeit vom pH-Wert (ISTec-Funktion)	72
Bild 4–7:	Abbau des Gasbildungspotenzials	78
Bild 6–1:	Gasbildung durch Korrosion in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse	85
Bild 6–2:	Gasbildung durch Korrosion in der Schachtanlage Asse außerhalb der Einlagerungskammern	85
Bild 6–3:	Gasbildung durch mikrobielle Zersetzung in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse	86
Bild 6–4:	Gasbildung durch mikrobielle Zersetzung in der Schachtanlage Asse außerhalb der Einlagerungskammern	87
Bild 6–5:	Gasbildung durch Radiolyse in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse	88
Bild 6–6:	Kammerspezifische Gasbildung durch Radiolyse in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse nach 200 000 Jahren	89
Bild 7–1:	Bandbreite der Gasbildung in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse	95
Bild 7–2:	Bandbreite der Gasbildung in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse nach Herkunft	96
Bild 7–3:	Bandbreite der Gasbildung der MAW-Kammer für unterschiedliche Annahmen	96
Bild 7–4:	Vergleich der realistischen Gasbildung und der Gasbildung unter Annahme der vollständigen Umsetzung des organischen Materials mit maximaler CO ₂ -Bildung	97
Bild 9–1:	Gasbildung in Nm ³ durch Radiolyse (doppelt logarithmische Darstellung)	121

VERZEICHNIS DER TABELLEN

Tabelle 2.1:	Spannungsreihe ausgewählter Metalle in saurer Lösung	14
Tabelle 2.2:	Spannungsreihe ausgewählter Metalle in alkalischer Lösung	14
Tabelle 2.3:	Bandbreite der Korrosionsraten von Eisen unter anaeroben Bedingungen in Abhängigkeit von dem pH-Wert /TEL 93/	17
Tabelle 2.4:	Zusammensetzung der Salzlösung (Gew.-%)	18
Tabelle 2.5:	Spanne der Korrosionsraten in $\mu\text{m}/\text{Jahr}$	18
Tabelle 2.6:	Bildung von CO_2 und CH_4 aus Zellulose	32
Tabelle 2.7:	Gaspotenzial konventioneller Deponien nach C-Gehalt	37
Tabelle 2.8:	Gasbildungspotenzial konventioneller Deponien	37
Tabelle 2.9:	Gasbildungsraten unter aeroben, trockenen Bedingungen	39
Tabelle 2.10:	Mittlere abgeschätzte Gasbildungsraten	43
Tabelle 2.11:	Mittlere Gasbildungsraten nach Behandlung und Verschlusszeit	44
Tabelle 2.12:	Gasbildungsraten von Fässern mit Harzen	46
Tabelle 2.13:	Gasbildungsraten von Fässern mit Aschen	46
Tabelle 3-1:	Auftretende Gase und Herkunft	50
Tabelle 3.2:	Thermische Freisetzung von Gasen aus 1 m^3 Salzgestein bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$	51
Tabelle 3.3:	Gleichgewichtskonzentration in Bohrlöchern	52
Tabelle 3-4:	Spurenbestandteile in Deponiegasen /SEE 94/	53
Tabelle 3-5:	Einzelverbindungen im Deponiegas (aus /EIS 84/, /RET 91/, /SEE 94/)	55
Tabelle 4.1:	Abfolge der Gasbildungsphasen	58
Tabelle 4.2:	Abfolge der Gasbildungsphasen bei Umsetzung des Schließungskonzepts	58
Tabelle 4.3:	Kammerspezifische $\text{pH}(\text{exp})$ -Werte der Phase 4 /INE 03-7/	61
Tabelle 4.4:	Kammerspezifische $\text{pH}(\text{exp})$ -Werte der Phase 5 /INE 03-7/	62

Tabelle 4.5:	Aufteilung der Metalloberflächen nach Blechstärken der Abfälle	64
Tabelle 4.6:	Aufteilung der Metalloberflächen nach Blechstärken der Verpackung	64
Tabelle 4.7:	Korrosionsraten bei 35°C für aerob-trockene Bedingungen	65
Tabelle 4.8:	Korrosionsraten von niedrig legiertem Stahl in aerob-feuchten Bedingungen bei pH 7	67
Tabelle 4.9:	Korrosionsraten für aerob-feuchte Bedingungen (35°C)	67
Tabelle 4.10:	Gasbildungs- und Korrosionsraten für anaerob-trockene Bedingungen	69
Tabelle 4.11:	Korrosionsraten für Eisen unter anaerob-feuchten Bedingungen im Vergleich	73
Tabelle 4.12:	Verwendete Korrosionsraten für Aluminium unter anaerob-feuchten Bedingungen	73
Tabelle 4.13:	Initiale mikrobielle Gasbildungsrate [m ³ / t Abfall/a]	76
Tabelle 4.14:	Initialen Gasbildungsrate für Asse-Bedingungen [m ³ /t Abfall/a]	77
Tabelle 4.15:	Verbleibender Anteil des Gasbildungspotenzials (GBP)	78
Tabelle 4.16:	G(H ₂)-Werte	79
Tabelle 4.17:	G(H ₂) – Werte [Moleküle/100 eV] für Abfallbestandteile in verschiedenen Matrixmaterialien /MÜL 92/	80
Tabelle 5.1:	Mittlere langfristige und maximale Gasbildungsrate realer Abfälle	83
Tabelle 6.1:	Zuordnung der Einlagerungskammern und Bereiche	90
Tabelle 6-2:	langfristig erwartete pH _{EQ36} und pH _{exp} -Werte der Einlagerungskammern bei maximaler CO ₂ -Bildung im Verfüllkonzept G	91
Tabelle 6-3:	Initiale Gasbildungsrate A*b für Asse-Bedingungen [m ³ /tC/a]	92
Tabelle 9.1:	Abfallinventar der Einlagerungskammern	110
Tabelle 9.2:	Aktivitätsinventar der Einlagerungskammern	111
Tabelle 9.3:	pH-Werte ohne TIC /INE 03-7/, Kurzzeitquellterm	112
Tabelle 9.4:	pH-Werte ohne TIC /INE 03-7/, Langzeitquellterm	112
Tabelle 9.5:	pH-Werte bei maximaler CO ₂ -Bildung, Langzeitquellterm	112
Tabelle 9-6:	Organischer C, H, O und Cl in den Einlagerungskammern /BUC 04/	115

Gasbildung in der Schachtanlage Asse	ISTec
Tabelle 9-7: Zusammensetzung des Schutzfluids (R-Lauge, 30 °C)	116
Tabelle 9-8: Kammerspezifische CO ₂ -Bildung	118
Tabelle 9-9: Gasbildung in Nm ³ durch Radiolyse	120
Tabelle 9-10: Gasbildung durch Korrosion (Basis pH(exp)) in Nm ³	122
Tabelle 9-11: Gasbildung durch Korrosion (Basis pH(EQ3/6)) in Nm ³	123
Tabelle 9-12: Gasbildung durch mikrobielle Umsetzung in Nm ³ (Obere Bandbreite)	124
Tabelle 9-13: Gasbildung durch mikrobielle Umsetzung in Nm ³ (Untere Bandbreite)	125
Tabelle 9-14: Gesamte Gasbildung nach Einlagerungskammern in Nm ³ (Untere Bandbreite)	126
Tabelle 9-15: Gesamte Gasbildung nach Einlagerungskammern in Nm ³ (Obere Bandbreite)	127
Tabelle 9-16: Gasbildung in Einlagerungsbereichen in Nm ³ (Obere Bandbreite)	128
Tabelle 9-17: Gasbildung in Einlagerungsbereichen in Nm ³ (Untere Bandbreite)	129
Tabelle 9-18: Gasbildung durch Korrosion (Basis pH(exp)) in Nm ³ bei maximaler CO ₂ -Bildung (obere Bandbreite)	130
Tabelle 9-19: Gasbildung durch Korrosion (Basis pH(Eq3/6)) in Nm ³ bei maximaler CO ₂ -Bildung (untere Bandbreite)	131
Tabelle 9-20: Mikrobielle Gasbildung in Nm ³ bei maximaler CO ₂ -Bildung	132
Tabelle 9-21: Gesamte Gasbildung in Nm ³ (pH _{exp}) bei maximaler CO ₂ -Bildung	133
Tabelle 9-22: Gesamte Gasbildung in Nm ³ (pH _{EQ36}) bei maximaler CO ₂ -Bildung	134

1 EINLEITUNG

Das ehemalige Salzbergwerk Asse diente seit 1965 der Durchführung von Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur Endlagerung radioaktiver Abfälle in Salzformationen. Im Rahmen dieser Arbeiten wurden von 1967 bis 1978 schwach- und mittelradioaktive Abfälle eingelagert. Seit Mitte 1995 führt der Betreiber, die GSF – Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH (GSF), keine eigenen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten in der Schachtanlage Asse mehr durch. Da eine weitere Verwendung des Bergwerkes nicht beabsichtigt ist, wird die Schließung der Anlage vorbereitet.

Im Rahmen der Schließung der Schachtanlage Asse ist der Nachweis der Langzeitsicherheit zu erbringen. Das übergeordnete Ziel aller Maßnahmen zur Schließung der Schachtanlage Asse ist ein Abschluss der eingelagerten radioaktiven Abfälle von der Biosphäre. Ein Bestandteil des hierfür erforderlichen Sicherheitsnachweises ist die Untersuchung und Beschreibung der Gasbildung der Abfälle. Hierzu ist eine Ermittlung des Quellterms für die Gasbildung während des Einlagerungsbetriebes und der Nachbetriebsphase notwendig, um auf dieser Grundlage die möglichen Auswirkungen, insbesondere auf die örtliche und zeitliche Entwicklung der Transportvorgänge, zu analysieren.

Die Ermittlung des zeitlichen Ablaufs der Gasbildung ist notwendig für Strömungs- und Transportmodellierungen. Der zeitliche Verlauf soll auf Grundlage des aktuellen Schließungskonzepts ermittelt werden. Dieses sieht das Einbringen eines Schutzfluids sowie technische Maßnahmen in den Einlagerungskammern bzw. deren unmittelbaren Umgebung vor, die stabile geochemische Milieubedingungen gewährleisten sollen /GSF 05/.

Die wichtigsten Gasbildungsprozesse werden nachfolgend beschrieben und bewertet. Die im Salzgebirge vorkommenden Spurengase und möglicherweise in eingelagerten Abfällen gebildete Spurengase werden gesondert betrachtet.

Die hier vorgestellten Rechnungen zum Verlauf der Gasbildung in der Schachtanlage Asse werden auf gegenwärtigem Kenntnisstand zum aktuellen Schließungskonzept durchgeführt. Die Einbeziehung experimenteller Untersuchungen und deren Interpretation erlauben realitätsnahe und damit belastbare Abschätzungen einer Bandbreite für den Verlauf der Gasbildung in den Einlagerungskammern und dem Grubengebäude der Schachtanlage Asse. Die pH-Werte der vorliegenden geochemischen Modellierung sind für das Verfüllkonzept G mit Ausnahme der MAW-Kammer anwendbar.

Ergänzend wird ein Verlauf der Gasbildung unter der Annahme einer maximalen Umsetzung des organischen Abfallanteils zu Kohlendioxid und Methan mit Wechselwirkung auf das geochemische Milieu vorgestellt.

Realitätsnahe Abschätzungen sind notwendig, da maximale oder minimale Abschätzungen von Gasbildungsvolumina und -raten aufgrund der komplexen Zusammenhänge nicht zwingend als konservativ oder sicherheitsorientiert angesehen werden können.

2 GASBILDUNGSPROZESSE

Die Gasbildungsprozesse, die in der Schachtanlage Asse durch die eingelagerten Abfälle im Salz auftreten können, sind

1. Korrosion,
2. mikrobielle Zersetzung und
3. Radiolyse.

Eine thermische Gasbildung findet aufgrund des Fehlens von wärmeentwickelnden Abfällen in der Asse nicht statt.

2.1 Metallkorrosion

Korrosion wird in /DIN 82/ als Reaktion eines metallischen Werkstoffs mit seiner Umgebung definiert, die eine messbare Veränderung des Werkstoffs bewirkt. In den meisten Fällen ist diese Reaktion elektrochemischer Natur, da es sich um einen Redox-Prozess handelt, in gewissen Fällen kann sie auch chemischer oder metallphysikalischer Natur sein. Bei Temperaturen unterhalb von 300 °C finden bis auf wenige Ausnahmen elektrochemische Korrosionsvorgänge statt.

Die eisenhaltigen Materialien der Verpackung und der Abfälle in der Schachtanlage Asse korrodieren bei Zutritt von Feuchtigkeit und anaeroben Bedingungen unter Wasserstoffentwicklung. Die vorgesehene Schließung der Schachtanlage Asse unter Zugabe von Schutzfluid (konzentrierte Mg-Lösung) stellt ein ausreichendes Feuchtigkeitsreservoir zur Verfügung. Das vorgesehene Mg-Depot soll alkalische pH-Bedingungen in den Einlagerungskammern puffern.

Das thermodynamische stabile Oxidationsprodukt des Eisens ist Magnetit, das nach folgender Reaktion unter Wasserstoffbildung entsteht:



Während das thermodynamische Endprodukt Magnetit sicher genannt werden kann, ist der kinetische und tatsächliche Ablauf der Reaktion in der Schachtanlage Asse nur schwer festzulegen, denn das lokale geochemische Milieu und die kinetischen Hemmnisse (Oberfläche, Transport der Reaktionsprodukte) bestimmen Korrosionsrate und Umsatz.

Das geochemische Milieu wird vorrangig beschrieben durch die Angabe von:

1. pH-Wert
2. Eh-Wert
3. Salzgehalt

4. Ionenaktivitäten
5. Sauerstoffsättigung
6. Kohlendioxidgehalt

Die Kinetik wird bestimmt von:

1. verfügbarer Oberfläche
2. Ausbildung von Deckschichten durch die Korrosion
3. Materialtransport
4. Überspannungen

Weitere Einflussfaktoren sind:

1. Temperatur
2. Legierungen
3. Mikrobiologie
4. Komplexbildung
5. Bildung galvanischer Elemente
6. Radiolyseeffekte

Der tatsächliche Ablauf der Reaktion hängt somit von einer Vielzahl von Faktoren ab, die deshalb Gegenstand von Untersuchungen waren und sind.

Eine Auswahl von Untersuchungen, die Grundlage für die Abschätzung der Wasserstoffbildung und deren Bildungsrate in der Schachtanlage Asse sind, wird im Folgenden vorgestellt.

Radiolyseeffekte auf die Korrosion werden aufgrund der geringen und verteilten Aktivität als nicht wirksam angesehen. Messbare Effekte wurden in der Vergangenheit erst bei Dosisleistungen im Bereich von $\text{kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ und einer Gesamtdosis über 4 MGy festgestellt /SCH 93/. Derartige Dosisleistungen treten in der Schachtanlage Asse nicht auf.

Auch ein Einfluss der Mikrobiologie auf den Korrosionsfortschritt ist für die Verhältnisse der Schachtanlage Asse nicht zu erwarten. Gemäß den späteren Ausführungen wird nur ein reduziertes Wachstum von Mikroorganismen erwartet und dementsprechend kein Einfluss auf die Korrosion.

Auch die Bildung galvanischer Elemente (Kontakt) bzw. Legierungen werden in den Rechnungen nicht explizit berücksichtigt. Die Hauptmasse des korrodierbaren Metalls ist Baustahl. Der Anteil an Metallen, die zur Bildung galvanischer Elemente unter Kontaktbildung

beitragen können sowie zur Bildung von Legierungen verwendet werden, ist gering /BUC 04/.

Überspannungseffekte werden implizit durch die Verwendung von Korrosionsraten aus experimentellen Untersuchungen mit berücksichtigt.

Der Transport von Lösung von und zur korrodierenden Oberfläche wird aufgrund der Gegebenheiten in der Schachtanlage Asse und des langsamen Korrosionsfortschritts nicht als bestimmend für die Korrosionsgeschwindigkeit angesehen.

Die für die Korrosion zur Verfügung stehende Oberfläche wird anhand pauschaler Werte und geometrischer Abmessungen aus dem vorhandenen Inventar berechnet (siehe nachfolgend).

Die Ausbildung von Deckschichten ist durch die Anwendung von Korrosionsraten aus experimentellen Untersuchungen berücksichtigt. Gravierende Abweichungen, z.B. durch einen erhöhten Karbonatgehalt, führen zur Ausfällung von Eisenkarbonaten mit Bildung von Deckschichten und zur Verlangsamung der Korrosionsgeschwindigkeit.

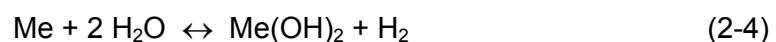
2.2 Redoxvorgänge

Die Lösung von Metallkationen aus dem Kristallgitter findet als elektrochemischer Prozess räumlich getrennt von der Abgabe der Elektronen statt. Man betrachtet daher die anodische und kathodische Teilreaktion. In der Schachtanlage Asse werden alkalische Verhältnisse durch die Zementkorrosion erwartet und es können die folgenden Teilreaktionen betrachtet werden:



Me = Metall, e^- = Elektron

Die allgemeine Redoxgleichung hierfür lautet:



Die elektromotorische Kraft zur Oxidation eines Metalls bzw. zur Reduktion von Protonen entspricht der Differenz des Normalpotenzials des jeweiligen Metalls zur Normal-Wasserstoffelektrode. Die in der Tabelle 2.1 und Tabelle 2.2 zusammengestellte elektrochemische Spannungsreihe der Metalle stellt ein Maß für deren Reduktions- bzw. Oxidationspotenzial dar /HOL 95/. Das Redoxpotenzial ist pH-abhängig.

So kann aus der Differenz der Normalpotenziale gegenüber der Normal-Wasserstoffelektrode für die Oxidationsgleichung abgeleitet werden, dass nur die Metalle mit einer negativen Potenzialdifferenz zur Reduktion von Protonen zu elementarem Wasserstoff in der Lage sind. Je höher (tiefer) das System in der Spannungsreihe steht (vgl. Tabelle 2.1), d.h. je negativer (positiver) sein Normalpotenzial ist, umso stärker ist seine reduzierende (oxidierende) Wirkung.

Tabelle 2.1: Spannungsreihe ausgewählter Metalle in saurer Lösung

Reduktionsmittel \leftrightarrow Oxidationsmittel + e ⁻	Potenzialdifferenz E ₀ [V]
Al \leftrightarrow Al ³⁺ + 3 e ⁻	-1,67
Zn \leftrightarrow Zn ²⁺ + 2 e ⁻	-0,76
Cr \leftrightarrow Cr ³⁺ + 3 e ⁻	-0,71
Fe \leftrightarrow Fe ²⁺ + 2 e ⁻	-0,44
Co \leftrightarrow Co ²⁺ + 2 e ⁻	-0,28
Ni \leftrightarrow Ni ²⁺ + 2 e ⁻	-0,25
H₂ \leftrightarrow 2 H⁺ + 2 e⁻	0,00
Cu \leftrightarrow Cu ²⁺ + 2 e ⁻	+0,35
Ag \leftrightarrow Ag ⁺ + e ⁻	+0,81

Tabelle 2.2: Spannungsreihe ausgewählter Metalle in alkalischer Lösung

Reduktionsmittel \leftrightarrow Oxidationsmittel + e ⁻	Potenzialdifferenz E ₀ [V]
Al + 4 OH ⁻ \leftrightarrow Al(OH) ₄ ⁻ + 3 e ⁻	-2,33
Zn + 4 OH ⁻ \leftrightarrow Zn(OH) ₄ ²⁻ + 2 e ⁻	-1,21
Cr + 4 OH ⁻ \leftrightarrow Cr(OH) ₄ ⁻ + 3 e ⁻	-1,27
Fe + 2 OH ⁻ \leftrightarrow Fe(OH) ₂ + 2 e ⁻	-0,88
H₂ + 2 OH⁻ \leftrightarrow 2 H₂O + 2 e⁻	-0,83
Cu + 2 OH ⁻ \leftrightarrow Cu(OH) ₂ + 2 e ⁻	-0,22
2 Ag + 2 OH ⁻ \leftrightarrow Ag ₂ O + H ₂ O + 2 e ⁻	+0,35

Die Normalpotenziale beziehen sich auf 25 °C, 1-molare wässrige Metallionenlösungen und auf die Normal-Wasserstoffelektrode unter Standardbedingungen. Im Grubengebäude der Schachtanlage Asse liegen abweichende Bedingungen vor, deshalb werden auch die elektrochemischen Potenziale variieren. Die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten haben weiter Bestand.

Die nachfolgenden Betrachtungen zum pH- und Eh-Wert beschreiben zunächst die Abhängigkeit dieser Parameter anhand eines Eh-pH-Diagramms (Pourbaix-Diagramm) für Eisen/Wasser.

Bild 2-1 zeigt ein vereinfachtes Pourbaix-Diagramm für das System Eisen/Wasser. Auf die verschiedenen Phasen für die in den Eisenmetallen enthaltenen Legierungsbestandteile wurde hier zur Vereinfachung verzichtet. Linie a und b sind die Gleichgewichtslinien der Wasserstoff- bzw. Sauerstoffelektrode und zwar für den Fall, dass der Partialdruck von Wasserstoff und Sauerstoff gleich einer Atmosphäre gesetzt wird. Anhand der Linien a und b lässt sich erkennen, ob eine Reaktion unter Wasserstoffbildung abläuft oder ob Sauerstoffreduktion stattfindet. Beim Eisen liegt der Bereich der Korrosion zu löslichen Fe-Ionen unterhalb der Linie a. In diesem Bereich läuft die Auflösung von Eisen unter Wasserstoffentwicklung ab.

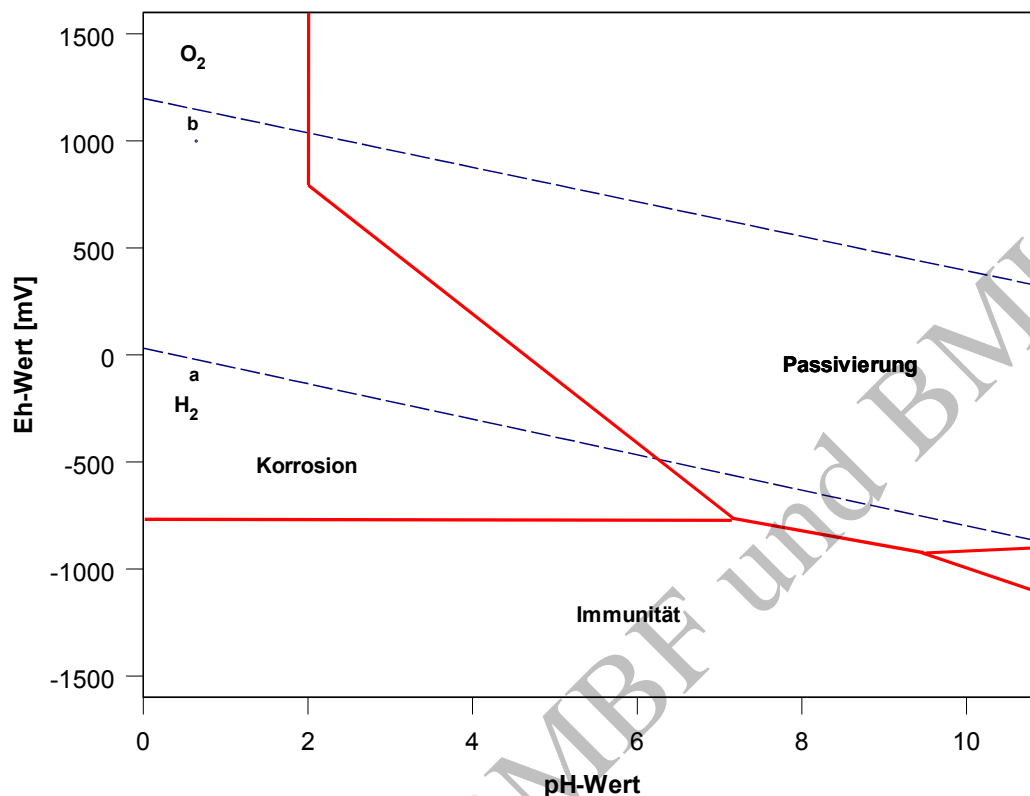
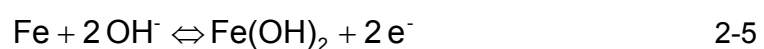


Bild 2–1: Vereinfachtes Eh-pH-Diagramm für Eisen/Wasser (nach /POU 74/)

Im Immunitätsbereich ist metallisches Eisen thermodynamisch stabil und somit keine Korrosion möglich. Im Bereich der aktiven Korrosion korrodiert Eisen unter Bildung von Fe-Ionen und Wasserstoff. Im Passivitätsbereich bilden sich kompakte Korrosionsprodukte mit Schutzwirkung (Deckschichten, Passivfilme) /HÖM 91/. Eh- und pH-Messungen an Versuchsfässern in der Schachtanlage Asse zeigen eine Bandbreite der Eh-pH Werte in Salzlösung (Q-Lauge) im Bereich der Passivität /KIE 02/. Die Fässer sind unter aeroben Bedingungen gelagert. Unter langfristig anaeroben Bedingungen sind niedrigere Eh-Werte zu erwarten.

Die Abhängigkeit des elektrochemischen Potentials von pH und Konzentrationen lässt sich mit Hilfe der Reaktionsgleichung und der dazugehörigen Nernst-Gleichung beschreiben.

Für die Umsetzung von Eisen unter anaeroben und alkalischen Bedingungen gilt in der ersten Stufe vereinfacht



Es werden zwei Elektronen umgesetzt. Die Nernstsche Gleichung für das Redoxpotential E_0 lautet damit:

$$E_0 = E_0^0 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{[Fe(OH)_2]}{[Fe] \cdot [OH^-]^2} \quad 2-7$$

E_0^0 ist das Redoxpotenzial unter Standardbedingungen und die Konzentrationen sind in $[mol\ l^{-1}]$ angegeben.

Da die Aktivität des Festkörpers ($Fe, Fe(OH)_2$) vereinbarungsgemäß gleich 1 gesetzt wird, folgt

$$E_0 = E_0^0 - 0,0591 \cdot \log[OH^-] \quad 2-8$$

Der pOH (für: $-\log(OH^-)$) wird mit der Dissoziationskonstante des Wassers, pK_w , in den pH umgerechnet:

$$pK_w = pH + pOH \quad 2-9$$

damit folgt:

$$E_0 = E_0^0 + 0,0591 \cdot (pK_w - pH) \quad 2-10$$

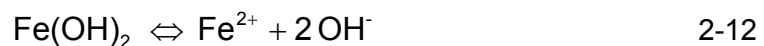
Da E_0^0 und pK_w konstant sind, zeigt die Gleichung, dass mit steigendem pH-Wert E_0 sinkt.

Gleiches gilt für die Wasserstoffbildungsreaktion.



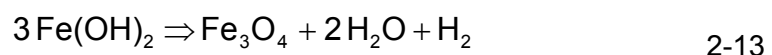
Die Potenzialdifferenz bleibt konstant und bei positiven E_0 läuft die Reaktion ab, wenn keine kinetische Hemmung vorliegt. Eine kinetische Hemmung erfolgt z. B. durch die Schutzschichten, die mit zunehmenden pH dichter werden und eine weitere Korrosion erschweren.

Das gebildete $Fe(OH)_2$ hat eine Pufferwirkung für den pH-Wert, die durch das Löslichkeitsprodukt K_L bestimmt wird.



Sinkt der pH-Wert, geht $Fe(OH)_2$ in Lösung und puffert als schwache Base.

Bei der aktiven Korrosion reagiert Eisen bis zur Oxidationszahl II. Erst in einem zweiten Schritt folgt die Oxidationsstufe III. Es bildet sich ein Mischkristall aus zwei- und dreiwertigem Eisen (Magnetit, Fe_3O_4) ebenfalls unter Wasserstoffbildung.



Dadurch kann sich ein porenfreier Eisenoxidfilm als Schutzschicht auf der Eisenoberfläche bilden, der die so genannte Passivität hervorruft. Im passiven Zustand wird die Geschwindigkeit der Metallauflösung nur noch von der Diffusionsgeschwindigkeit des Oxidationsmittels

durch die Schutzschicht bestimmt. Ähnliche Effekte können auch durch dicke Deckschichten aus Korrosionsprodukten auftreten.

Bei Messungen der H₂-Bildungsrate im Bereich der aktiven Korrosion ist i.a. davon auszugehen, dass nur der erste Reaktionsschritt zum zweiwertigen Eisen (Gleichung 2-5.) erfasst wird, da die Bildung von Magnetit erst ab Temperaturen von etwa 80°C unverzögert erfolgt. Die Korrosionsraten für den vorliegenden Bericht sind unter Annahme einer zweiwertigen Oxidationsstufe des Eisens ermittelt.

Da verschiedene Prozesse sich überlagern (z.B. Lochkorrosion, Bildung von Deckschichten), ist der Prozess der Eisenkorrosion mehrfach unter endlagerrelevanten Bedingungen experimentell untersucht worden.

Eine Auswahl soll im Folgenden diskutiert werden.

2.2.1 pH-Abhängigkeit

/TEL 93/ gibt Korrosionsraten von Stahl bei Umgebungstemperatur (25 °C) unter anaeroben wässrigen Bedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert nach einer Literaturlauswertung zur Orientierung an. Die abgeleiteten Bandbreiten sind in der Tabelle 2.3 gezeigt. Eine deutliche Abnahme der Korrosionsrate mit zunehmendem pH ist erkennbar. Die Ergebnisse von /BRU 93/ und /BRU 94/ bestätigten die Korrosionsrate bei pH 7.

Tabelle 2.3: Bandbreite der Korrosionsraten von Eisen unter anaeroben Bedingungen in Abhängigkeit von dem pH-Wert /TEL 93/

pH	Korrosionsrate [$\mu\text{m/a}$]
7	1
10-11	0,1 – 0,01
12	0,01 – 0,001
13	< 0,001

/GRA 91a/ und /KRE 93/ untersuchten das anaerobe Korrosionsverhalten von Reineisen-draht (>99% Fe) in alkalischen Medien (Calciumhydroxid-, Natriumhydroxid-, Kaliumhydroxid- und Zementporenwässer). Da in stark alkalischen Lösungen (pH >11) eine Passivierung des Eisens eintritt, wurden geringe anfängliche Korrosionsraten von 0,06 bis 0,07 $\mu\text{m/a}$ in Alkalihydroxidlösungen gemessen. Der stationäre Endwert liegt nach /GRA 91a/ bei etwa 0,0015 $\mu\text{m/a}$. /KRE 93/ gibt nach 16000 h einen Bereich der Korrosionsrate von 0,0025 bis 0,01 $\mu\text{m/a}$ an.

Die Wasserstoffbildungsrate in Calciumhydroxidlösung ist bei pH 12,5 über den gesamten Untersuchungszeitraum konstant und beträgt umgerechnet als Korrosionsrate ca. 0,005 $\mu\text{m/a}$.

Auch /HAG 96/ untersuchte die Korrosion von Eisen in Salzlösungen und stellte eine Passivierung des Stahls bei pH-Werten von 9,5 bis 12 fest. Er fand eine messbare anaerobe Kor-

rosion ($> 10 \mu\text{m/a}$) für Na-Lauge und einer Salzlösung aus dem ERAM bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Die entsprechende Temperatur anderer Laugen lag bei 40 bis $45 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.2.2 Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Salzlösung

/SMA 93a/ untersuchte die Stähle Hastelloy C4, TStE 355, TStE 460 sowie 15 MnNi 6.3 auf ihre Korrosionseigenschaften im Zusammenwirken mit synthetisch hergestellten Salzlösungen (Tabelle 2.4). Die Experimente fanden bei erhöhter Temperatur von $150 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Druck von $0,4 \text{ MPa}$ statt.

Tabelle 2.4: Zusammensetzung der Salzlösung (Gew.-%)

Bestandteil	NaCl	KCl	MgCl ₂	MgSO ₄	CaCl ₂	CaSO ₄	K ₂ SO ₄	H ₂ O	pH*
Lösung 1	1,4	4,7	26,8	1,4	-	-	-	65,7	4,6
Lösung 2	0,31	0,11	33,03	-	2,25	0,01	-	64,3	4,1
Lösung 3	25,9	-	-	0,16	-	0,21	0,23	73,5	6,5

* $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Die Spanne der Korrosionsraten ist in Tabelle 2.5 gezeigt.

Die Korrosionsrate des Stahls Hastelloy C4 betrug in den Mg-haltigen Lösungen 1 und 2 in den ersten 8-12 Monaten $1,5$ bzw. $2,0 \mu\text{m/a}$ und stieg nach 15 Monaten auf $5-6 \mu\text{m/a}$ an. In Lösung 3 blieb die Korrosionsrate über 12 Monate beinahe konstant bei $0,07 \mu\text{m/a}$. Die optische Untersuchung des Werkstoffs ergab, dass in den MgCl₂-reichen Lösungen nach 18 Monaten Vertiefungen von maximal $300 \mu\text{m}$ (Lösung 1) bzw. $900 \mu\text{m}$ (Lösung 2) durch Lochkorrosion entstanden waren. In Lösung 3 wurde Lochkorrosion nur bei Zusatz von Sulfidionen beobachtet. Die Korrosionsrate bei Sulfidionenzusatz betrug $0,51 \mu\text{m/a}$ nach 12 und $0,12 \mu\text{m/a}$ nach 18 Monaten.

Die Korrosionsraten der Stähle TStE 355, TStE 460 und 15 MnNi 6.3 in der MgCl₂-reichen Lösung 1 lagen zwischen $117 \mu\text{m/a}$ und $227 \mu\text{m/a}$. Die geringste Korrosionsrate der Stähle wurde in der NaCl₂-reichen Lösung 3 beobachtet und lag zwischen 16 und $71 \mu\text{m/a}$. Die Stahlproben zeigten in keiner der drei gewählten Lösungen Lochkorrosion.

Die höheren Korrosionsraten in den MgCl₂-reichen Lösungen werden auf den niedrigen pH-Wert zurückgeführt.

Tabelle 2.5: Spanne der Korrosionsraten in $\mu\text{m/Jahr}$

Stahl	Hastelloy C4	TStE 355, TStE 460 sowie 15 MnNi 6.3
Lösungen mit MgCl₂	1,5 - 6	117 - 227
Lösung mit NaCl	0,07	16 - 71

2.2.3 Begleitstoffe

Auswirkungen von Sulfidionen (1-200 ppm) und weiterer Verunreinigungen auf das Korrosionsverhalten des Werkstoffs TStE 355 beschreiben /FAR 94/ und /FAR 94a/. Es zeigte sich, dass bei relativ hohen pH-Werten (pH=10) die zugesetzten Sulfidionen in rd. 27 % NaCl-Lösung keinen signifikanten Einfluss auf die Korrosionsrate haben. Es tritt hingegen ein Anstieg der Korrosionsrate bei niedrigen pH-Werten (pH=4,5) auf. In allen Fällen trat eine ungleichmäßige Oberflächenkorrosion auf, die jedoch nicht für Lochkorrosion typisch war. Die Wirkung des Zusatzes von Sulfidionen ist somit pH-abhängig.

Weitere Verunreinigungen in NaCl-Lauge (Br^- , I^- , Cu^{2+} , Mn^{2+} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, Fe^{3+}) führten nicht zur Lochkorrosion. Der Zusatz von Manganionen führt zu einem Anstieg der anfänglichen Korrosionsrate um etwa einen Faktor 2. Generell wurde mit abnehmenden pH-Wert eine Zunahme der Korrosionsrate des Stahls festgestellt.

2.2.4 Werkstoffe

/SCH 97/ untersuchte die zeitabhängige Wasserstoffbildung von verschiedenen Behälterwerkstoffen in Salzgrus und verschiedenen Salzlauge (gesättigte NaCl und Q-Lauge) und rechnet diese in eine Korrosionsrate um. Die Werkstoffe waren Gusseisen (0.7043), Baustähle (1.5210 und 1.0037) sowie Edelstähle (1.4306 und 1.4833). Die Bestimmung der Wasserstoffbildungsraten erfolgte gaschromatographisch bei Verwendung flacher, rechteckiger Metallstücke bei Temperaturen von 23, 60 und 90 °C.

Das Maximum der Korrosionsrate der oben genannten Werkstoffe liegt zu Beginn (20 bis 100 h) vor und fällt zu Versuchsende signifikant ab. /SCH 97/ gibt deshalb Werte zur Korrosionsrate als Integral über die gesamte Versuchsdauer und als Endwert an. Die Endwerte der Korrosionsraten für Gusseisen und Baustähle liegen in Salzgrus und gesättigter NaCl-Lösung unter 2 $\mu\text{m/a}$. Die Korrosionsraten in Q-Lauge sind bis zu einer Größenordnung höher. Eine Abhängigkeit von der Temperatur ist nicht zu erkennen. Die maximalen Endwerte der Korrosionsrate liegen bei 17 $\mu\text{m/a}$ an Baustahl. Die Korrosionsraten an den Edelstählen (1.4306 und 1.4833) und Hastelloy liegen unterhalb der Nachweisgrenze.

Der Zusatz von Carbonationen zur Q-Lauge zeigt keinen Einfluss auf den Verlauf der Korrosion. Der Zusatz von Sulfidionen unterdrückt das anfängliche Maximum der Korrosion.

2.2.5 Weitere Untersuchungen

Das Forschungszentrum Jülich untersuchte den Einfluss der Feuchte und Temperatur auf die Gasbildung durch Korrosion (Daten in /SCH 01/). Dabei wurden inaktive Pellets von kompaktierten metallischen Mischabfällen verwendet. Die Pellets enthielten entweder reinen Eisenschrott oder Eisenschrott gemischt mit Aluminium- und Kupferhaltigen Abfällen. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur (ca. 20-23°C) und bei 50 °C durchgeführt. Folgende Bedingungen wurden eingestellt:

- aerob, nur atmosphärische Feuchte

- anaerob, nur atmosphärische Feuchte
- anaerob, getaucht in Q-Lauge (pH 4,3)
- anaerob, getaucht in Zement/Wasser-Suspension (pH 12,5).

Die Ergebnisse der anaeroben Versuchsreihen sind in Bild 2–2 und Bild 2–3 wiedergegeben. Die Wasserstoffbildungsrate ist proportional zur Korrosionsrate und daher nicht umgerechnet. Die kurzzeitigen, initialen Wasserstoffbildungsraten, die sehr hohe Werte annehmen können, sind nicht dargestellt.

Zunächst fällt auf, dass die Wasserstoffbildungsrate der Mischmetalle um eine Größenordnung höher ist als die des Eisenschrotts. Q-Lauge erweist sich erwartungsgemäß als aggressivstes Medium für Mischmetalle und Eisenschrott.

Die Gasbildungsrate für Mischmetalle in Zement/Wasser-Suspension ist ebenfalls etwa eine Größenordnung höher als für Eisenschrott in Zement/Wasser-Suspension. Wegen des hohen pH-Wertes der Suspension ist die Gasbildungsrate für Mischmetalle in Zement/Wasser-Suspension geringer als in Q-Lauge. Die Bildung von galvanischen Elementen in den Mischmetallabfällen dürfte die höheren Gasbildungsraten durch bevorzugte Korrosion eines Metalls erklären.

In atmosphärischer Feuchte haben beide Abfallarten vergleichbar niedrige Werte der Gasbildungsrate, die nochmals um eine Größenordnung geringer sind als die Werte für Zement/Wasser-Suspension für Eisenschrott.

Unter aeroben Verhältnissen war keine Gasbildung messbar.

In der Reihenfolge aerob < anaerob + Luftfeuchte < Zement/Wasser-Suspension < Q-Lauge steigen somit die Wasserstoffbildungsraten. Mit Ausnahme der Zement/Wasser-Suspension wurde durchgehend bei der höheren Temperatur von 50 °C eine höhere Gasbildungsrate als bei Raumtemperatur gemessen. Die Gasbildungsrate ist im weiteren Zeitverlauf abnehmend.

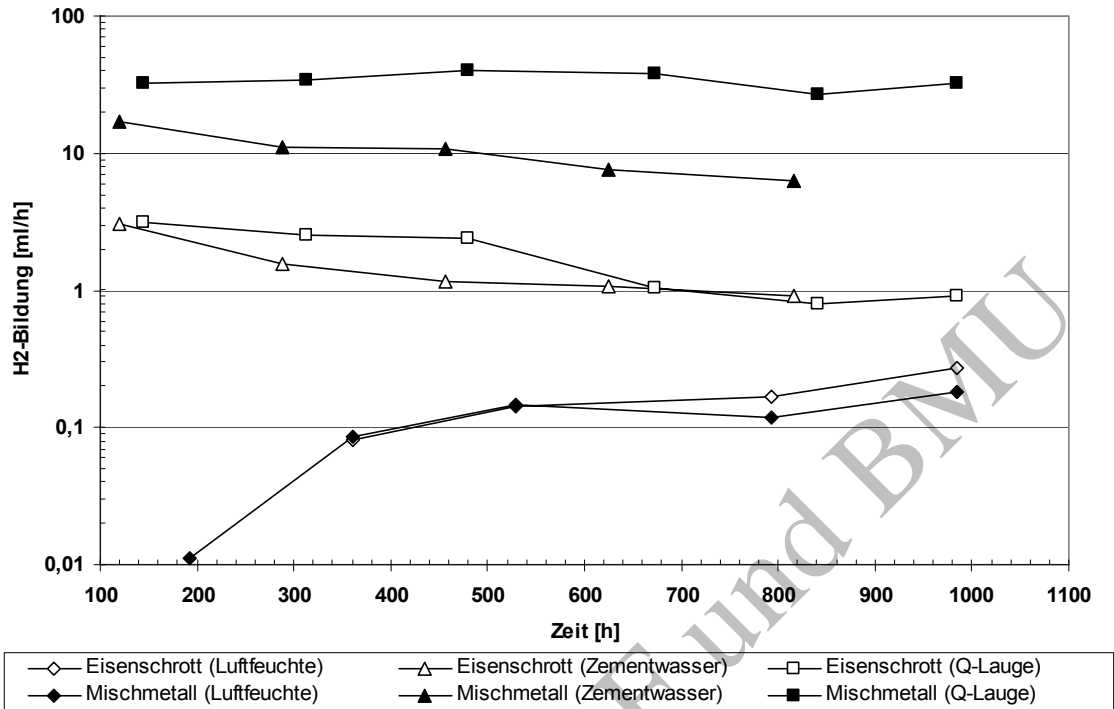


Bild 2-2: Wasserstoffbildungsraten von metallischen Abfällen bei Raumtemperatur

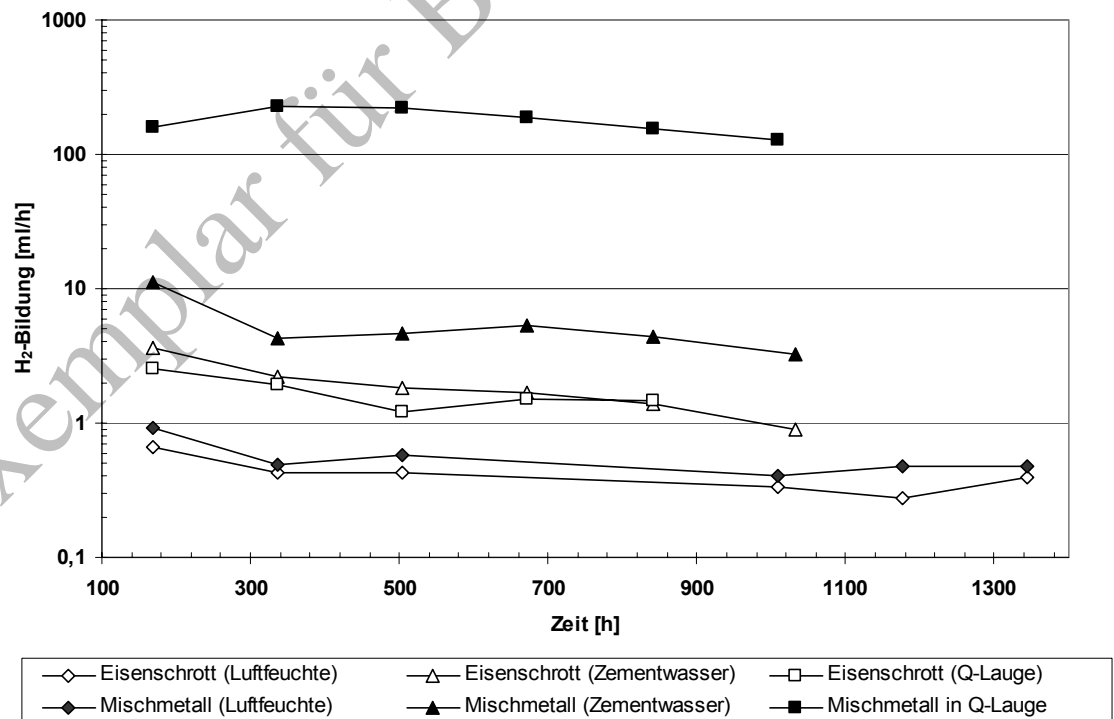


Bild 2-3: Wasserstoffbildungsraten von metallischen Abfällen bei 50°C

Die weiteren Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Gasbildung verwendeten ein Gebinde mit realem hochdruckverpresstem Mischabfall aus einem Kernkraftwerk. Das Ab-

fallgebinde mit realem Abfall enthielt vier Presslinge mit Mischabfall aus einem in Betrieb befindlichen Kernkraftwerk mit Siedewasserreaktor. Der Abfall war nicht getrocknet.

Die Gasbildung wurde bei Raumtemperatur (ca. 20 °C), 30, 40 und 50 °C gemessen. Die drei letzten Temperaturstufen wurden in einer Wärmekammer konstant gehalten und die Abfallgebinde fünfmal in einem Abstand von zwei Wochen beprobt (Innendruck, Feuchte und Gaszusammensetzung). Die Gasbildungsrate in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt Bild 2–4. Eine Abhängigkeit nach Arrhenius ergibt in der gewählten Darstellung eine Gerade.

Der reale Abfall zeigt eine klare Abhängigkeit der Korrosionsrate von der Temperatur nach Arrhenius. Es liegen aufgrund der Vorlagerzeit bereits zu Beginn anaerobe Verhältnisse vor.

Messungen an zementiertem Metallschrott sind im Vergleich mit den Messungen an kompaktiertem Mischabfall in Bild 2–5 in gleicher Weise dargestellt. Obwohl es sich um unterschiedliche Abfallarten handelt, ist eine ähnliche Temperaturabhängigkeit zu beobachten. Die absolute Höhe der Gasbildung weicht jedoch voneinander ab. Die Abweichung beträgt bezogen auf die Bildungsrate etwa einen Faktor 3-4. Da nur die H₂-Bildung analysiert wurde, kann dieser Unterschied aus dem Metallgehalt der Abfallgebinde erklärt werden. In kompaktierten Mischabfällen liegt der Metallgehalt erfahrungsgemäß nur bei etwa 20-30 %. Dies korrespondiert gut mit dem o.g. Faktor.

Die gemessenen Werte der Gasbildungsraten an kompaktierten Mischabfällen lassen eine klare Temperaturabhängigkeit erkennen, die im Intervall von 20 - 50 °C durch eine Arrhenius-Funktion beschrieben werden kann. Es erscheint auf Grundlage der bisher vorliegenden Messungen möglich, die Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius auch für andere Abfallarten als die kompaktierten Mischabfälle zu verwenden. Diese Aussage beschränkt sich auf H₂ als dominierende Gaskomponente, da Messwerte für die übrigen Gaskomponenten von vergleichbarer Qualität nicht vorliegen.

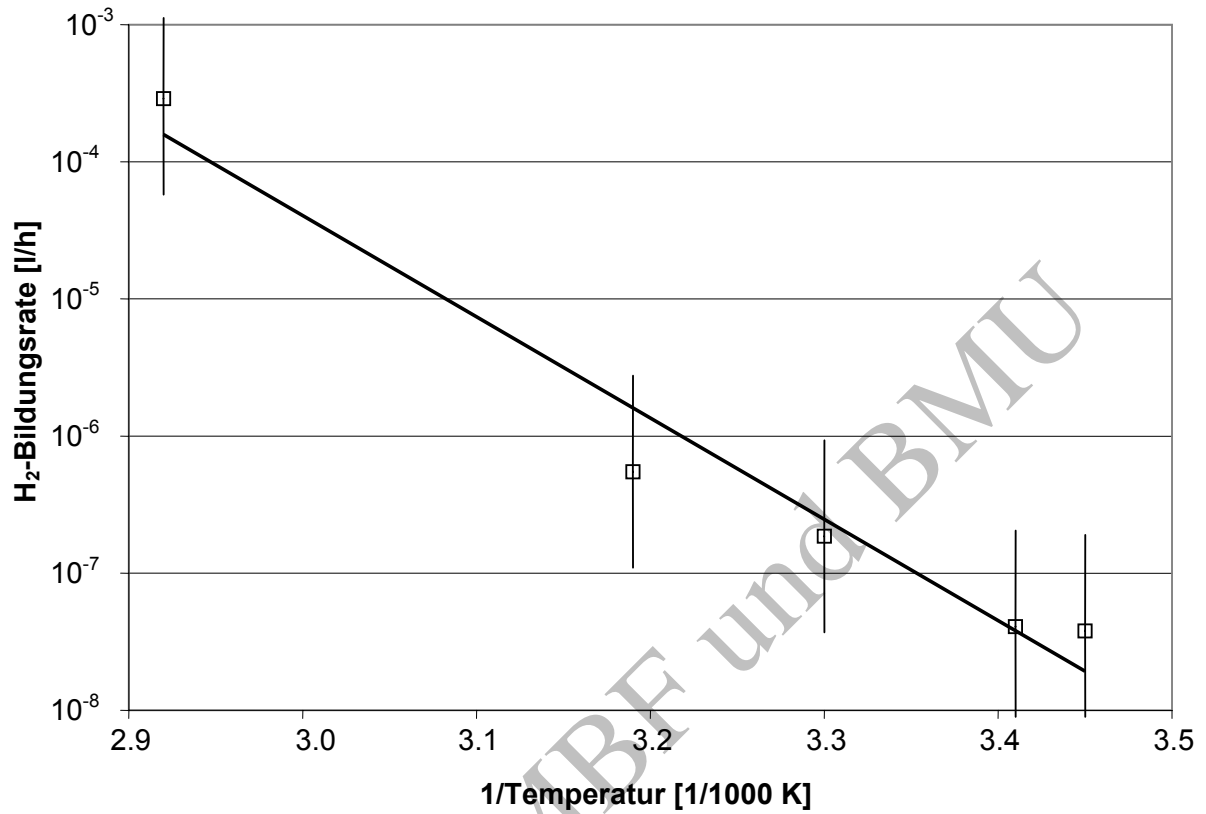


Bild 2-4: Temperaturabhängigkeit der H₂-Gasbildung

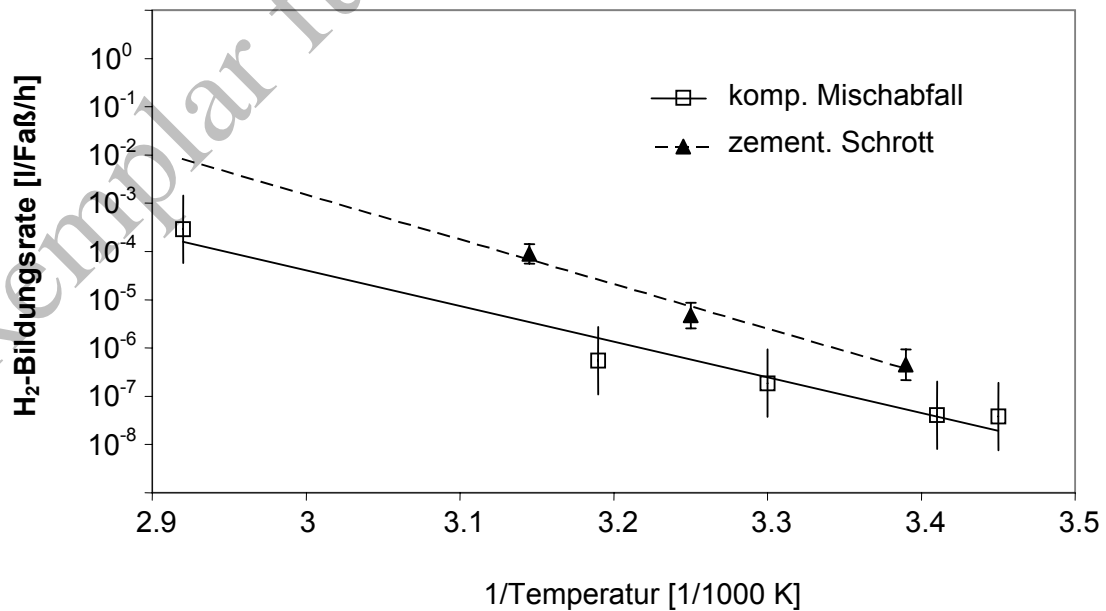
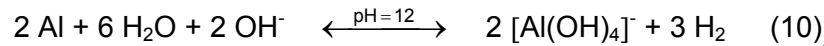


Bild 2-5: H₂-Bildungsrate an kompaktiertem Mischabfall und zementiertem Metallschrott

2.2.6 Aluminium

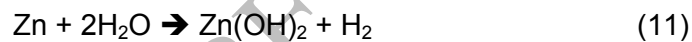
Aluminium bildet um pH 7 eine Schutzschicht aus, die zu geringen Korrosionsraten führt. Allerdings können bei Aluminium wegen seines amphoteren Charakters bei bestimmten Umgebungsbedingungen ($\text{pH} > 11$ oder $\text{pH} \leq 4$) auch sehr hohe Korrosionsraten auftreten. Ein typisches Beispiel ist die Bildung von Aluminat und Wasserstoff durch Hydrolyse in stark alkalischen Lösungen nach der Bruttoformel



Außerdem ist die Korrosion durch Elementbildung mit edleren Metallen, wie z. B. Eisen (galvanische Korrosion), möglich.

2.2.7 Zink

Für Zink gelten analoge Überlegungen wie für Aluminium, da auch hier Elementbildung bzw. hydrolytische Bildung von Zinkat und Wasserstoff gemäß der Bruttogleichung



möglich ist. Da Zink deutlich weniger als Aluminium im Abfall vertreten ist /BUC 04/ und ein günstigeres elektrochemisches Potenzial aufweist, ist die Gasbildung durch Zinkkorrosion gegenüber Aluminium und Eisen vernachlässigbar.

2.3 Mikrobielle Zersetzung

Die eingelagerten radioaktiven Abfälle in der Schachtanlage Asse enthalten organische Stoffe, die einem mikrobiellen Abbau (Degradation, Zersetzung) unterliegen können /BUC 04/.

Die Salinität und das geringe Nährstoffangebot stellen hohe Anforderungen an die Widerstandsfähigkeit der Mikroorganismen. Es ist dennoch denkbar, dass lokal Bedingungen vorliegen können, die ein signifikantes mikrobielles Wachstum zulassen. Die Stoffwechselprozesse halophiler Mikroorganismen, d.h. Mikroorganismen, die in salinaren Medien Stoffwechselvorgänge aufweisen können, sind vielfältig.

Trotz des hochsalinaren, an $MgCl_2$ gesättigten, Schutzfluids bzw. der auftretenden hochsalinaren Lösungen können nach einer Schließung die Bedingungen in der Schachtanlage Asse (Temperatur ca. 35 °C, pH ca. 7-9) in einem tolerablen Bereich für einige Mikroorganismen sein. Die Zugabe von Schutzfluid in das Grubengebäude stellt eine ausreichende Verfügbarkeit von Feuchtigkeit für mikrobielle Prozesse sicher. Ein teilweiser Abbau des organischen Materials ist daher zu unterstellen.

Die Mikroorganismen in radioaktiven Abfällen können im Wesentlichen aus folgenden Quellen stammen:

- Einbringung mit den Abfällen
- Eintrag über die Bewetterung und das Betriebspersonal
- Restpopulation im Salzgestein

Folgende Prozesse können zu einem Wachstum von halophilen Mikroorganismen unter anaeroben Bedingungen führen:

- Fermentation von Glukose, Fruktose, Zitronensäure, Laktat
- Nitratreduktion
- Sulfatreduktion
- Methanbildung aus Methylaminen, CO_2 und H_2

Die mikrobielle Gasbildung ist ein in der konventionellen Entsorgung bekannter und technisch zur Abfallvolumenreduktion und Energiegewinnung (Deponiegas) angewandter Prozess. Die Umsetzung von organischem Abfallmaterial erfolgt dabei über eine Kette von Einzelschritten. Ein notwendiger und häufig geschwindigkeitsbestimmender erster Schritt in dieser Kette ist die Hydrolyse von organischem Material in Nährstoffe, die anschließend mikrobiell umgesetzt werden können. In Abhängigkeit vom Milieu (aerob/anaerob, pH, Eh) und einer Reihe von weiteren Einflussgrößen (Feuchte, Temperatur, Nährstoffangebot, Salinität) sind dabei verschiedene Mikroorganismen mit teils sehr unterschiedlichen Abbauprozessen beteiligt. Eine Zusammenstellung von potenziell mikrobiell katalysierten Reaktionen zeigt

Bild 2–6. Daraus geht hervor, dass als Gase vor allem CO_2 , CH_4 sowie in begrenztem Umfang H_2 , H_2S und N_2 gebildet werden können.

Diese Prozesse sowie weitere in Bild 2–6 dargestellte Reaktionen können je nach Milieu und Nährstoffangebot in unterschiedlicher Weise und mit unterschiedlicher Ergiebigkeit zur Gasbildung beitragen.

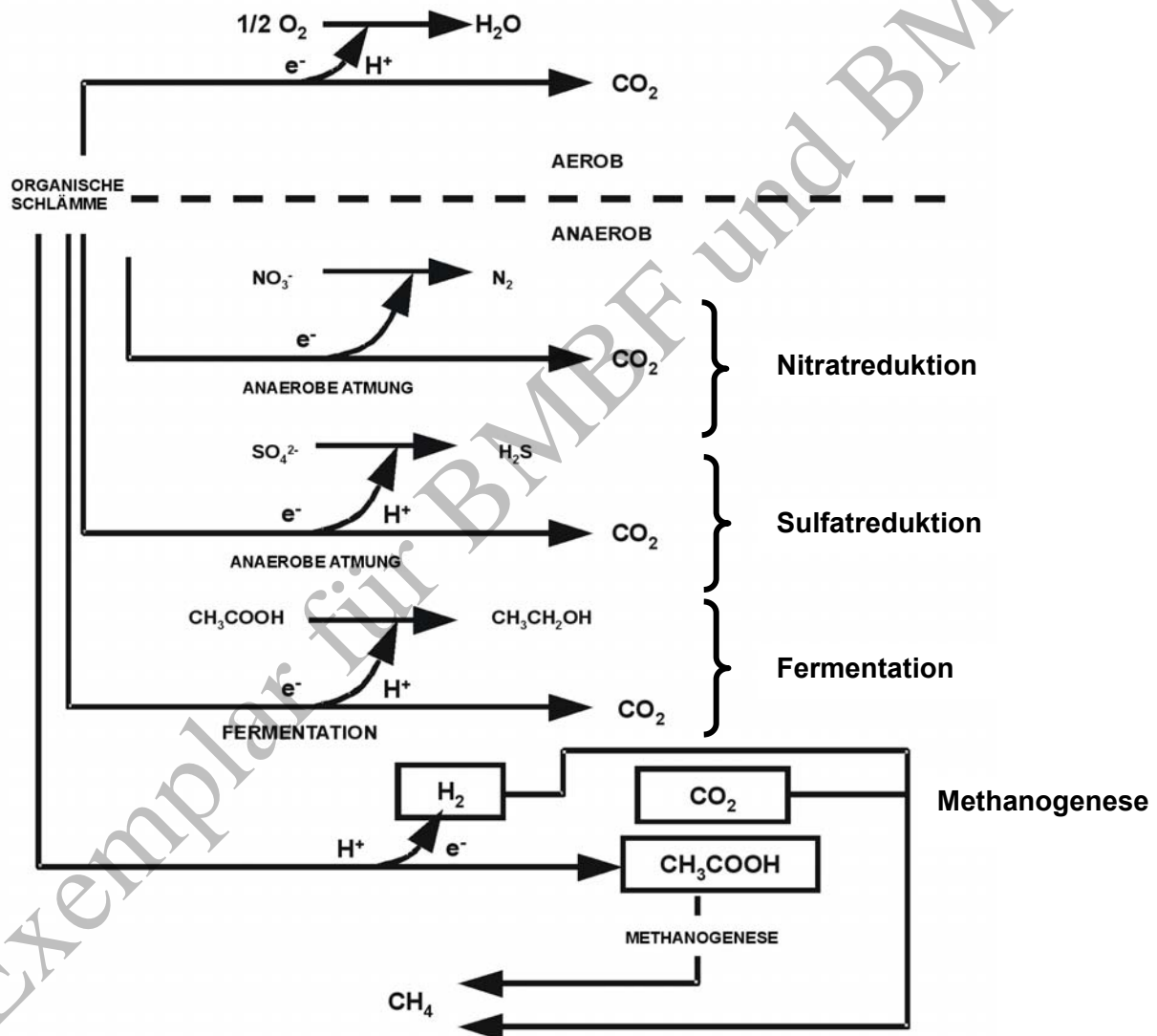


Bild 2–6: Zusammenstellung ausgewählter mikrobieller Stoffwechselreaktionen

Die Degradation des organischen Materials erfolgt unter oxidierenden Bedingungen durch aerobe, heterotrophe Bakterien. Unterhalb dieser Zone, die häufig nur die obersten Millimeter oder wenige Zentimeter des Sediments ausmacht, nimmt der Sauerstoffgehalt ab und es entwickelt sich zunächst ein dysaerobes und schließlich ein vollständig reduzierendes Milieu. In Abwesenheit von elementarem Sauerstoff oxidieren die anaeroben Bakterien das organische Material durch die Verwendung unterschiedlicher anorganischer Oxidationsagenzien

wie Mangan(IV), Nitrat, Eisen(III), Sulfat und Bicarbonat. Oxidierende Agenzien werden beim anaeroben Abbau bevorzugt in der Reihenfolge abnehmender Energiegewinne umgesetzt.

Unmittelbar nachdem der Sauerstoff im Sediment aufgezehrt ist, erfolgt die Nitratreduktion durch anaerobe Bakterien. Produkte der Denitrifikation sind Kohlendioxid, Stickstoff und Wasser. Die Sulfatreduktion der strikt anaeroben Bakterien, die CO_2 und Schwefelwasserstoff bilden, setzt ein, wenn die Nitratquelle vollständig aufgebraucht ist. Methanogene Bakterien bilden Endglieder der anaeroben Biodegradation, da die Energiegewinne bei der methanogenen Metabolisierung, die je nach Substrat über die Prozesse der CO_2 -Reduktion oder der Acetat-Fermentation erfolgt, im Vergleich zu Nitrat- und Sulfatreduktion relativ gering sind.

Da die Zusammensetzung der mikrobiellen Populationen in der Schachtanlage Asse und die lokalen Milieus in deren Umgebung nicht im Einzelnen charakterisiert werden können, scheidet eine direkte Ermittlung der Gasbildung auf analytischem Wege aus.

Das Gasbildungspotenzial, d.h. die gesamte aus organischem Material durch mikrobielle Zersetzung zu gewinnende Gasmenge, ist nach Erfahrungswerten aus der konventionellen Deponietechnik deutlich geringer als stöchiometrisch berechnet. Es wird ein Sättigungsverhalten der Gasbildung beobachtet, das die Abschätzung einer langfristigen Obergrenze der Gasbildung nahe legt. Konventioneller Müll hat eine Gasbildungspotenzial von etwa $400 \text{ m}^3/\text{Mg}$ Abfall nach stöchiometrischen Berechnungen für den organischen Anteil (50 %) /COL 90/, /EHR 86/. Die Erfahrungswerte liegen deutlich darunter ($200 \text{ m}^3/\text{Mg}$).

Aus Messungen an radioaktiven Abfällen und aus experimentellen Untersuchungen ist bekannt, dass eine vergleichbar hohe Ausbeute bei radioaktiven Abfällen nicht zu erwarten ist /KAN 99/. Die Messergebnisse aus Laboruntersuchungen weisen auf eine um Größenordnungen geringere Ausbeute hin /FRA 97/. Daher erscheint eine weitere Reduktion der Gesamtausbeute für eine Abschätzung der mikrobiellen Gasbildung gegenüber z.B. den Werten von konventionellem Hausmüll sinnvoll und soll mit den nachfolgenden Ausführungen belegt werden.

Die leicht abbaubare Zellulose ist der organische Hauptbestandteil der schwach- und mittelaktiven radioaktiven Abfälle /BUC 04/. Der Anteil der zellulosehaltigen Materialien (als Trockensubstanz) beträgt rd. 4,8 % von insgesamt rd. 7,3 % organischer Materialien im Abfallinventar. Rd. zwei Drittel (66 %) des gesamten organischen Inventars besteht aus zellulosehaltigen Materialien. Dies begründet eine gesonderte Betrachtung des Abbauverhaltens von Zellulose.

2.3.1 Kenntnisstand

Der Versuch einzelne Mikroorganismen zu bestimmen, die in der Schachtanlage Asse zu einer mikrobiellen Umsetzung organischer Bestandteile beitragen können, wird als wenig aussichtsreich angesehen. Daher ist eine generalisierte Betrachtung notwendig.

Die maximale mikrobielle Gasausbeute wurde bisher unter der Annahme einer vollständigen Umsetzung zu Kohlendioxid und/oder Methan stöchiometrisch berechnet /COL 99/, /MOR 01/. Diese Vorgehensweise ist allgemein als konservativ im Hinblick auf die Gasausbeute akzeptiert. Unsicherheiten bestehen über die Umsetzungsraten, Anteile der Gaskomponenten und Folgereaktionen. Umsetzungsraten und Folgereaktionen unter der Annahme einer vollständigen, stöchiometrischen Umsetzung wurden in Rechenmodellen mit Bilanzierung der Ausfällung quantifiziert /COL 99/. Die Karbonatfällung und Umsetzung mit Wasserstoff führten zu einer deutlich geringeren effektiven Gesamtgasbildung mit einer allerdings sehr großen Bandbreite.

Tatsächlich stehen die organischen Materialien sicher nicht vollständig einer mikrobiellen Zersetzung in Kohlendioxid und/oder Methan zur Verfügung. Folgereaktionen mit anderen Stoffen sind wahrscheinlich.

Die denkbaren Umsetzungen zwischen verschiedenen Zustandsformen des Kohlenstoffs (C_{org} , C_{anorg} , CH_4 , CO_2) verdeutlicht Bild 2–7 schematisch.

1. Die mikrobielle Zersetzung bewirkt unter Energiegewinn eine Umwandlung von organischem Kohlenstoff C_{org} in Methan und/oder Kohlendioxid. Geologische Prozesse in der Schachtanlage Asse sind für diese Umwandlungen nicht zu erwarten (1).
2. Die letzte Stufe der Umwandlung von organischem Kohlenstoff in Kohle ist als geologischer Prozess temperatur- und druckabhängig und trägt nicht zu einer Gasbildung bei. Ein Inkohlungsprozess ist in der Schachtanlage Asse nicht zu erwarten (2).
3. Die Umwandlung von anorganischem Kohlenstoff C_{anorg} (Graphit, Kohle) aufgrund einer mikrobiellen Umsetzung in Methan und/oder Kohlendioxid ist als unwahrscheinlich einzuschätzen, da diese kinetisch stark gehemmt ist (3).
4. Kohlendioxid kann als Karbonat oder Gas vorliegen und unter Energiegewinn bei Anwesenheit von Wasserstoff mikrobiell in Methan umgewandelt werden (4).

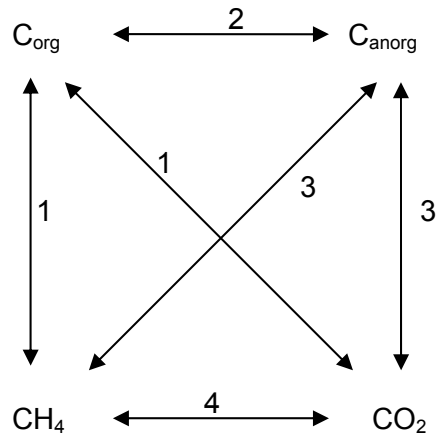


Bild 2–7: Umsetzungen von Kohlenstoff in verschiedenen Zustandsformen

Die mikrobielle Zersetzung in einer tiefen geologischen Formation führt nicht zwingend zu einer vollständigen Zersetzung der organischen Bestandteile in die gasförmigen Verbindungen Methan und/oder Kohlendioxid. Beispiele aus der Deponietechnik, natürliche Analoga sowie experimentelle Ergebnisse aus Laborversuchen und Untersuchungen an Fässern mit radioaktivem Abfall in Zwischenlagern geben hierfür deutliche Hinweise.

Diese Hinweise sollen ausführlich dargestellt werden, um die nachfolgend vorgenommene realitätsnähere Abschätzung einer geringeren mikrobiellen Gasausbeute im Vergleich zu einer vollständigen Umsetzung zu begründen.

2.3.1.1 Natürliche Analoga

Natürliche Analoga werden zur Validierung von Daten und Modellen zur Langzeitsicherheit der Endlagerung radioaktiver Abfälle verwendet /BRA 03b/, /BRA 03a/. In diesem Zusammenhang werden vorwiegend Uranerzlagerstätten betrachtet, um die Migration bzw. Rückhaltung von Radionukliden über lange Zeiträume zu untersuchen /BRA 01/, /NIE 01/. Natürliche Analoga können in anderen thematischen Gebieten ebenfalls verwendet werden.

Als natürliche Analoga für einen mikrobiellen Abbau von organischen Bestandteilen werden sedimentäre Ablagerungsbereiche betrachtet /BRA 03a/. Die mikrobielle Umsetzung bei niedrigen Temperaturen in geologischen Zeiträumen wird als Analogon für die mittel- bis langfristige (10.000 bis > 100.000 Jahre) mikrobielle Zersetzung schwachradioaktiver Abfälle in Endlagern angesehen.

Dabei handelt es sich mit zunehmender Vergleichbarkeit mit der Endlagerung von radioaktiven Abfällen in salinarem Gestein um:

1. Moore
2. Marine Sedimente
3. Salinare Ablagerungsmilieus (so genannte Sabkhas)

Bei den verschiedenen Sedimentationsmilieus, die eine Akkumulation von sedimentärem organischem Material begünstigen, wird zwischen *terrestrischen* bzw. *lakustrinen* und *marinen* Faziesbereichen unterschieden.

Ein besonderer lakustriner Ablagerungsbereich sind Torfsümpfe, bei denen der Wasserhaushalt eine wichtige Rolle spielt. Um Torfansammlungen zu ermöglichen, muss ein Gleichgewicht zwischen der Bildung des Pflanzenmaterials und deren Zerfallsraten bestehen. Diese Prozesse werden hauptsächlich klimatisch bestimmt. Zurzeit bilden sich die größten Torfablagerungen bei relativ niedrigen Temperaturen in höheren Breitengraden in Hochmooren und Sümpfen. Ausscheidungen von Moosen (z.B. Sphagnum) und bakterielle Aktivitäten erhöhen die Acidität des Moorwassers auf pH-Werte zwischen 3,5 und 4, wodurch ungünstige Bedingungen für Bakterien geschaffen werden, die organische Substanz abbauen. Niederschlags- und Zuflussmengen müssen bei der Torfakkumulation höher sein als Verdunstung und Abfluss. Eine optimale Erhaltung des Torfs ist nur unter **anaeroben** Bedingungen möglich.

Weitere lakustrine Ablagerungsbereiche sind Binnengewässer, die durch relativ niedrige Wellen und mäßige Strömungen gekennzeichnet sind und Süßwasser oder Wasser mit höheren Salzkonzentrationen enthalten. Die Sedimentologie eines Sees ist abhängig von seiner Größe, von den chemischen Bedingungen im Wasser und der Menge des klastischen Materials. Die Zusammensetzung des organischen Materials in Seen reicht von Algenresten bis zu abgebauten terrestrischen Stoffen. Man differenziert zwischen hydrologisch offenen und geschlossenen Seen, je nachdem, ob natürliche Abfluss-Systeme wie Flüsse vorhanden sind oder nicht.

In offenen Seen wird der Eintrag an ortsfremden, organischen Material in erster Linie durch Flüsse bestimmt. Die uferfernen Ablagerungen vieler Seen sind durch rhythmische Ablagerungen in alternierenden Schichten (Warven) gekennzeichnet. Die charakteristischen Warven bilden sich aufgrund der unterschiedlichen Sedimentationsbedingungen und Sedimentationsraten im Jahresverlauf, die wiederum von der Zirkulation und Verfügbarkeit von Ausfällungsagenzien abhängen. Die grobkörnigeren Sedimentlagen ergeben sich aus dem im Sommer eingetragenen fluviatilen Transportmaterial, während sich die feinkörnigeren Schichten durch das langsame Absinken aus der Suspensionsfracht im Winter bilden.

In tiefen, saisonal stratifizierten und reduzierenden Seen führen die saisonalen Variationen in der Sedimentation zur Bildung laminierten, organisch reicher Sedimente im jahreszeitlichen Rhythmus. Im Frühjahr und Sommer akkumulieren in diesen Seen einhergehend mit der Phytoplanktonblüte hellere karbonatische Sedimente mit niedrigem Magnesiumgehalt. Die dunkleren, karbonatarmen, organisch reichen Schichten bilden sich durch das Absinken des organischen Materials und aus den Diatomeenresten im Winter.

Geschlossene Seen können z.B. ganzjährige Salzseen oder kurzlebige Salzpfannen sein. In Sabkhas (hochsalinare Ablagerungsmilieus) entstehen die organisch reichen Ablagerungen in ariden Perioden, in denen das Wachstum von Cyanobakterien bevorzugt wird. Mikrobielle Gemeinschaften, bei denen Cyanobakterien vorherrschen, können in hypersalinen Milieus Algenmatten ausbilden und einen großen Beitrag zur organischen Substanz leisten.

Marine Faziesräume sind die Kontinentalränder mit Kontinentalschelf und -abhäng. Es sind die Ablagerungsbereiche mit der höchsten Produktivität. Mächtige Schelfsedimente kommen in den Gebieten mit niedrigen Wellen- und Strömungsenergien vor und unterscheiden sich in ihrer Ausbildung je nach Klima, Breitengrad, globalen Windsystemen und der Gezeitenströmung. Küstenschelfbereiche haben eine enge Verbindung mit terrestrischen Vorgängen in den Deltagebieten großer Fluss-Systeme. Die Ablagerung organisch reicher Sedimente in den küstenfernen Schelfbereichen und auf dem Kontinentalabhäng erfolgt häufig als Folge von Turbiditströmungen.

In küstennahen und deltaisichen Regionen können in partiell geschlossenen Becken organisch reiche Sedimente abgelagert werden, wenn der Abfluss von relativ salzarmem Wasser höher als der Zufluss des dichteren, nährstoffreichen, aber sauerstoffarmen, salzhaltigen Wassers ist. Ein ausgeprägter Salinitätsgradient bildet sich oft in der Wassersäule im Becken aus und führt zur Schichtbildung und Entwicklung von reduzierenden Bedingungen in den unteren Schichten. Nährstoffe werden in derartigen Becken angereichert und fördern damit die Produktivität und die Erhaltung des sedimentären organischen Materials unter sauerstoffarmen Bedingungen.

2.3.1.1.1 Gasbildung in natürlichen Analoga

Die Möglichkeiten des aeroben und anaeroben Abbaus organischen Materials wurden bereits kurz beschrieben. Rund 20 % der weltweiten Methanvorkommen ist bakteriellen Ursprungs. Die detaillierte Beschreibung zu den Voraussetzungen für methanbildende Bakterien ist im Anhang 9.4 gegeben.

Wenn die mikrobielle Umsetzung nicht zum vollständigen Verbrauch des organischen Materials führt, kann eine maximale Gasbildung und - bei bekannter Dauer - eine Gasbildungsrate aus der Elementarzusammensetzung des verbleibenden organischen Materials abgeleitet werden. Im Folgenden wird eine qualitative Erläuterung gegeben.

Die vollständige Zersetzung von Zellulose nach einer summarischen Reaktionsgleichung würde unter Verbrauch von Wasser zu gleichen Anteilen an Kohlendioxid und Methan führen.



Da eine Wasserabspaltung möglich ist, kann eine Zersetzung auch ohne Gasbildung erfolgen.



Da die mikrobielle Zersetzung in den betrachteten natürlichen Analoga nicht zum vollständigen Verbrauch des organischen Materials geführt hat, kann eine maximale Gasbildung und Gasbildungsraten aus der Elementarzusammensetzung des verbleibenden organischen Materials abgeleitet werden.

Der Ablauf der mikrobiellen und thermogenen Degradation und der Gasbildung sowie die Zusammensetzung und Entwicklungsgeschichte des sedimentären organischen Materials kann mittels des van-Krevelen-Diagramms, dem die Elementverhältnisse Wasserstoff zu Kohlenstoff (H/C) und Sauerstoff zu Kohlenstoff (O/C) zugrunde liegen, dargestellt werden /KIL 93/.

Bild 2–8 zeigt die Veränderungen (Pfeile) der Elementverhältnisse bei Zersetzung des ursprünglichen organischen Materials (hier Zellulose) in Kohlendioxid und Methan nach Gl. 1. Eine Abspaltung von Wasser nach Gl. 2 ist ebenfalls möglich.

Bild 2–9 zeigt schattiert den Bereich der Elementverhältnisse, die der mikrobiellen Zersetzung aus der Auswertung der natürlichen Analoga zugeordnet werden können. Die weitere Zersetzung zu Exinit, Huminit oder Öl und Kohle wird diagenetischen, d.h. geologischen Prozessen durch Druck und Temperatur, zugeordnet.

Ausgehend von den anfänglichen Elementverhältnissen der Zellulose bis zur Zusammensetzung nach der mikrobiellen Zersetzung (schattierter Bereich) kann die maximale Gasbildung für Kohlendioxid und Methan berechnet werden. Die maximale Gasbildung sinkt, wenn ein Abbau der organischen Substanz mit der Bildung von Wasser angenommen wird. Die Berechnungsmethode ist im Anhang 9.5 ausführlich beschrieben.

Die berechnete maximale Gasbildung für Zellulose ohne Wasserbildung zeigt Tabelle 2.6. Die Massenbilanzierung berücksichtigt die maximal möglichen CH₄- und CO₂-Anteile, also den ungünstigsten Fall. Bei Gesamtgasmengen zwischen 430 und 540 Nm³/t liegen die Kohlendioxidbildung bei 230 bzw. 289 Nm³/t und die Methanbildung bei 206 bzw. 247 Nm³/t.

Tabelle 2.6: Bildung von CO₂ und CH₄ aus Zellulose

Material	CO₂ [m³ /t OM]	CH₄ [m³ /t OM]	CO₂/ CH₄
Holz	230	206	1,1
Zellulose	289	247	1,2

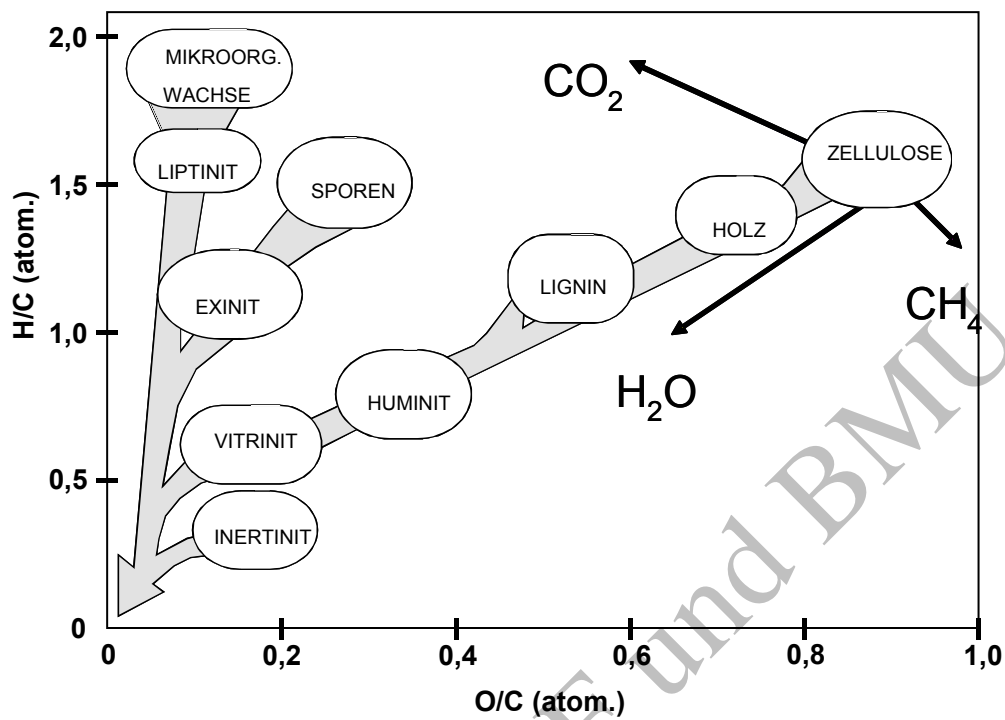


Bild 2–8: Veränderung der H/C- und O/C-Verhältnisse bei Gasbildung im van-Krevelen-Diagramm

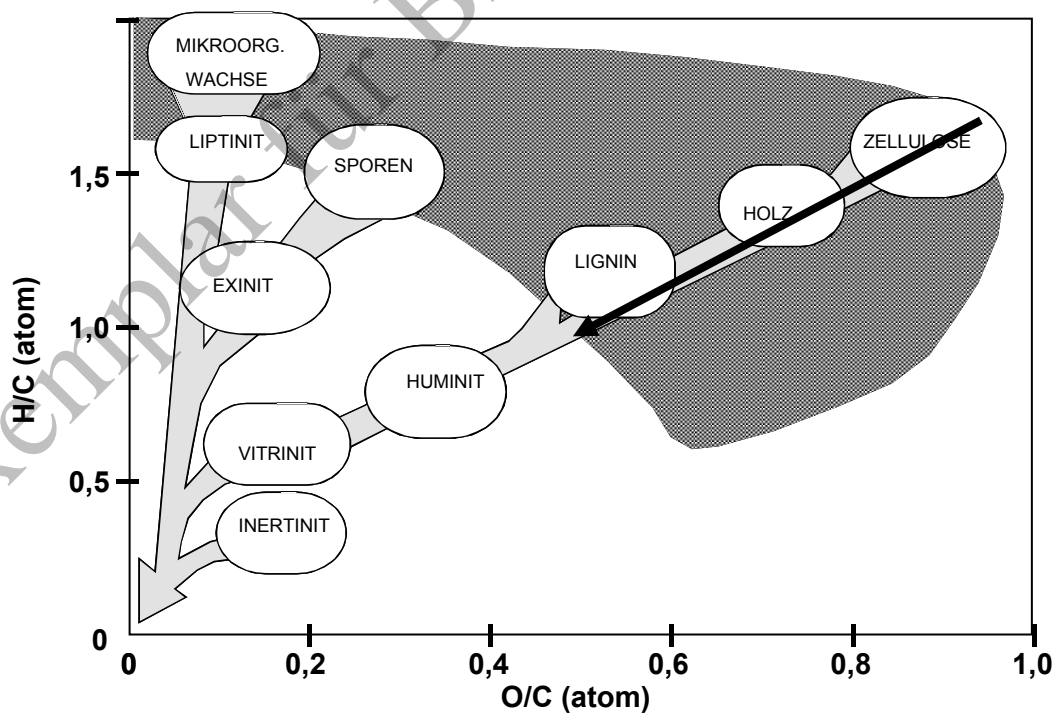


Bild 2–9: Mikrobielle Umsetzung von Zellulose im van-Krevelen-Diagramm im Bereich der Frühdiagenese

2.3.1.1.2 Beispiel Mülldeponie Mechernich

Die Zentrale Mülldeponie Mechernich, Kreis Euskirchen, ist ca. 25 Jahren in Betrieb gewesen. Die Gasförderung der Zentrale Mülldeponie Mechernich (ZMM) lässt in einigen Deponiebereichen deutlich nach. Im Dezember 2001 bis Januar 2002 wurde deshalb ein ca. 70 m tiefer Erkundungsbrunnen niedergebracht. Das bei dieser Bohrung angefallene Bohrgut wurde in Tiefenabschnitten von 5 m beprobt und für eine organisch-geochemische Elementaranalyse verwendet. Die H/C- und O/C-Verhältnisse des organischen Materials (OM) erlauben mittels des van-Krevelen-Diagramms Rückschlüsse auf die fortschreitende Deponiegasbildung.

Die H/C- und O/C-Verhältnisse nehmen mit der Tiefe ab. Das Bild 2–10 zeigt den Zusammenhang der H/C- und O/C-Verhältnisse. Das Bild 2–11 zeigt die gebildete Gasmenge, die sich aus der Abnahme des O/C-Verhältnisses berechnen lässt.

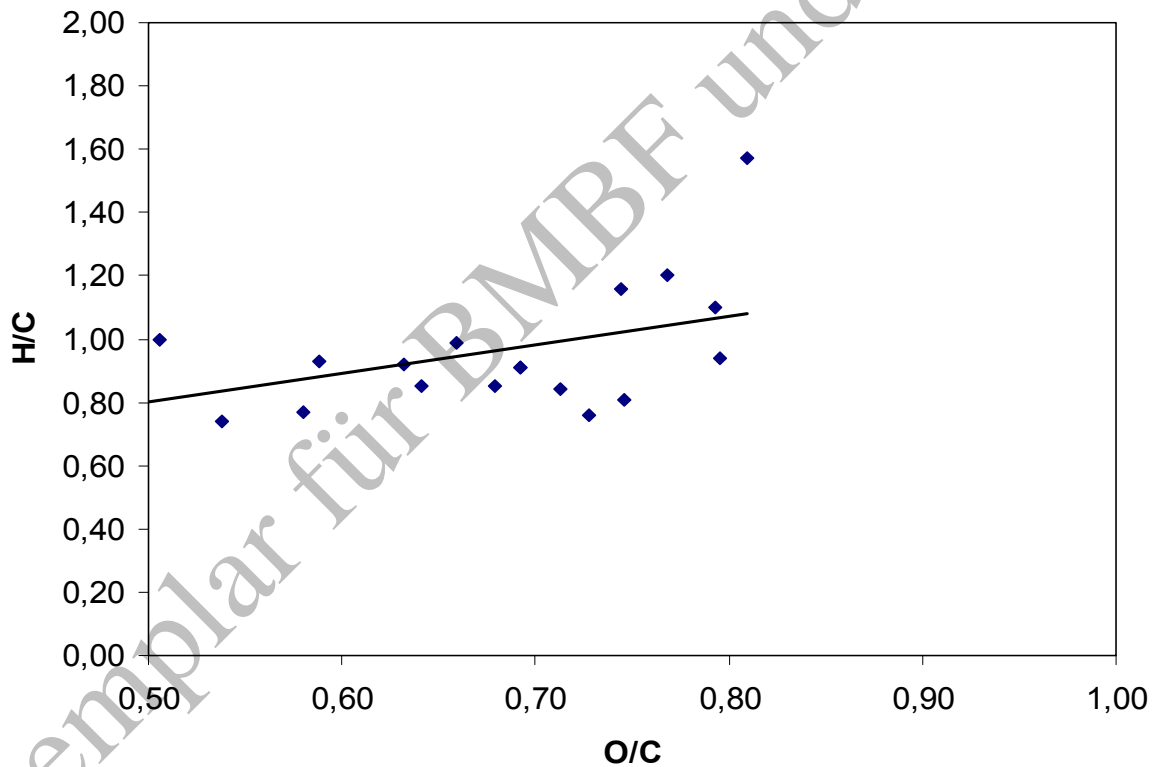


Bild 2–10: H/C- vs. O/C-Trend der Zentralen Mülldeponie Mechernich (ZMM)

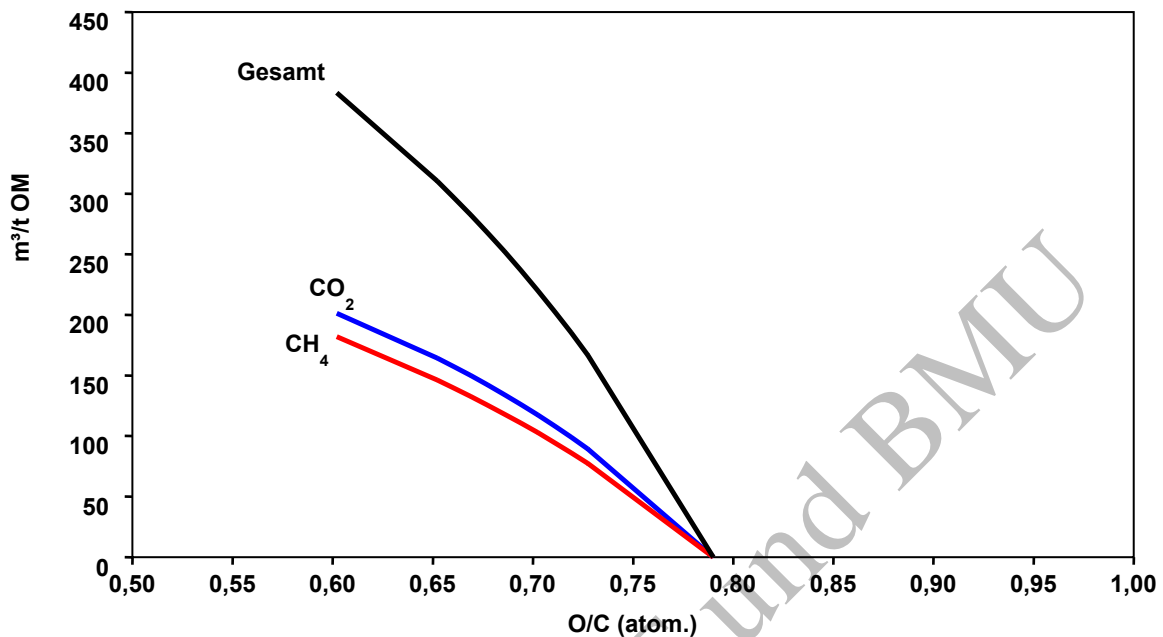


Bild 2–11: Gasmengen für das O/C Verhältnis der Mülldeponie Mechernich

Die maximale Gasbildung erreicht demnach rd. 400 Nm³/t. Gemäß den vorigen Überlegungen ist damit das Gaspotenzial der Deponie in den unteren Bereichen ausgeschöpft. Die nachlassende Gasbildung bestätigt dies.

2.3.1.2 Deponien

2.3.1.2.1 Deponiegas

Die Gasbildung durch mikrobielle Zersetzung konventioneller Abfälle (z.B. Hausmüll, besonders überwachungsbedürftige Abfälle) in Deponien ist bekannt und wird zur Energiegewinnung genutzt. Die Gasbildung ist an zahlreichen Deponien gut dokumentiert (siehe z.B. /KRÜ 00/). Die wesentliche Voraussetzung für eine mikrobielle Zersetzung ist das Vorhandensein von Wasser.

Der Ablauf der Gasbildung wird bei konventionellen Deponien in Phasen unterteilt (Bild 2–12, /ASK 00/, /LFU 01/), da unterschiedliche chemisch-physikalische Bedingungen im Verlauf der mikrobiellen Zersetzung auftreten. Dies hat unterschiedliche Gaszusammensetzungen zur Folge.

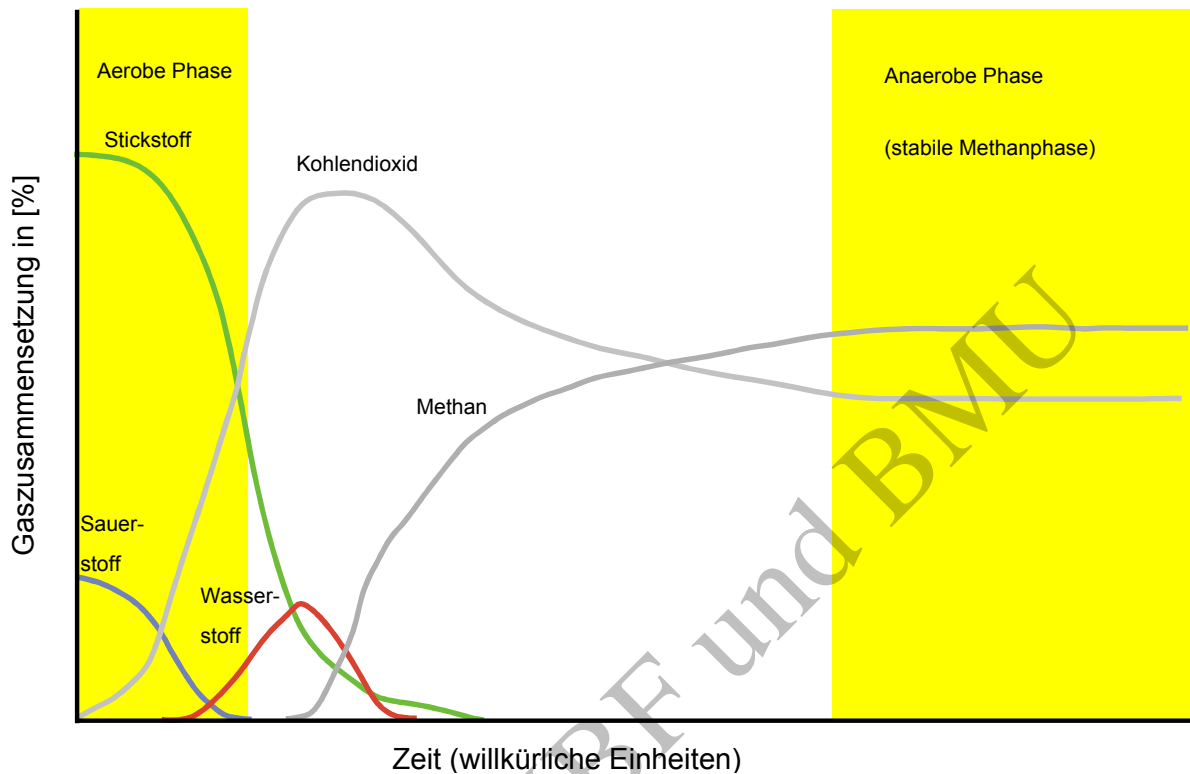


Bild 2–12: Gaszusammensetzung bei konventionellen Deponien

Beginnend von einer normalen atmosphärischen Gaszusammensetzung innerhalb einer Deponie nehmen der Sauerstoffanteil und Stickstoffanteil ab. Der Sauerstoffanteil wird durch aerobe Korrosion und durch oxidative Zersetzungen des organischen Materials verbraucht. Der Stickstoffanteil wird durch das entstehende Kohlendioxid und Wasserstoff verdrängt. Diese Phase ist aerob.

Nach Verbrauch des Sauerstoffs und der Einstellung anaerober Bedingungen setzt die Bildung von Methan ein. In der stabilen Methanphase, die über lange Zeiträume (Jahrzehnte) anhalten kann, überwiegt die Bildung von Methan die Bildung von Kohlendioxid. Der Methananteil an der gesamten Gasbildung beträgt 50 bis 70 %. Eine ausreichende Feuchtigkeitsmenge wird vorausgesetzt.

Nach vollständigem Verbrauch des umsetzbaren organischen Anteils tritt in konventionellen Deponien die so genannte Lufteindringphase auf. Nach Abschluss der Bildung von Kohlendioxid und Methan stellt sich wieder die atmosphärische Luftzusammensetzung ein. Eine Gleichgewichtseinstellung mit der atmosphärischen Luftzusammensetzung ist nach Schließung der Schachtanlage Asse im Bereich der radioaktiven Abfälle aufgrund der Teufe allerdings nicht zu erwarten.

Als optimale Bedingungen für eine mikrobielle Zersetzung mit Methanbildung im anaeroben Milieu werden angesehen:

- Wassergehalt größer als 60 %

- pH-Wert zwischen 6,7 – 7,4
- 35-37 °C bzw. 55-60 °C
- keine größeren Temperaturschwankungen
- katalytische Mengen von Metallen

Hemmend auf die mikrobielle Zersetzung wirken z.B. hohe Salzgehalte.

2.3.1.2.2 Deponiegasausbeute

Die Obergrenze der Gesamtgasbildung wird vom organischen Anteil im Abfall und dessen Umsetzbarkeit bestimmt (siehe z.B. /EHR 86/). Wichtig ist die biologische Abbaubarkeit der Abfälle. Bereits /EHR 94/ vermutet, dass in Deponien nur 30 – 40 % des vorhandenen Kohlenstoffs biologisch abbaubar sind.

Die Tabelle 2.7 und Tabelle 2.8 (nach /KRÜ 00/) enthalten Angaben zum Gaspotenzial konventioneller Deponien. Die Tabelle 2.7 zeigt das stöchiometrische Gaspotenzial berechnet nach dem C-Gehalt der Abfälle (ca. 30 bis 40 % des Abfalls ist organisch). Die Tabelle 2.8 zeigt, dass das Gaspotenzial in der Praxis und auch experimentell deutlich geringer ist und im Mittel bei rd. 150 – 200 m³/t liegt. Die Spanne der Abschätzungen in Tabelle 2.8 ist auf die unterschiedliche Vorgehensweise bei der Ermittlung des Gasbildungspotenzials und die heterogene Abfallzusammensetzung zurückzuführen.

Tabelle 2.7: Gaspotenzial konventioneller Deponien nach C-Gehalt

Autor	Deponiegaspotenzial	Anmerkung
/BIN 87/	300 m ³ /t Abfall	C-Gehalt
/TAB 87/	375 m ³ /t Abfall	C-Gehalt

Tabelle 2.8: Gasbildungspotenzial konventioneller Deponien

Autor	Deponiegaspotenzial	Anmerkung
/TAB 76/	60-180 m ³ /t Abfall	Praxis
/HAM 79/	60-350 m ³ /t Abfall	10 Jahre
/STE 82/	150-200 m ³ /t TS	Experimentell
/GRA 91/	150-200 m ³ /t Abfall	-
/EHR 91/	128-230 m ³ /t TS	-
/RET 92/	150-235 m ³ /t TS	-

TS = Trockensubstanz

Die meisten Berechnungen zum Gaspotenzial einer Deponie gingen in der Vergangenheit von der Annahme aus, dass der gesamte organische Kohlenstoff mit einem Gesamtanteil von 30-40 % der Abfallmasse in Methan und Kohlendioxid überführt wird. Die darauf aufbauenden Gasprognosemodelle nahmen an, dass die Methanproduktion eine Reaktion 1. Ordnung ist und der Abfallkörper eine konstante Temperatur hat.

Zur Verbesserung der Gasprognose wurde bereits von /TAB 76/ eine exponentielle Funktion vorgeschlagen. Er nahm eine Halbwertszeit von 10 Jahren an.

$$G_t = G_e * (1 - e^{-k*t})$$

G_t = Gasbildung seit Ablagerung des Abfalls, G_e = Gasbildungspotenzial

k = Abbaurrate, t = Zeit seit Ablagerung des Abfalls

Im Laufe der weiteren Entwicklung wurden diese Berechnungen und die Abbauraten (in der Regel nach unten) den Erfahrungen angepasst, weil damit die Gesamtgasmenge zu hoch eingeschätzt wurde. Die Gasprognosen berücksichtigten in der Regel nicht, dass die Zusammensetzung der Abfälle heterogen und nicht verifizierbar ist.

/KRÜ 00/ zeigt in einer Untersuchung an mehreren Deponien, dass die Gasbildungsrate mit zunehmendem Alter der Deponie erheblich abnimmt und einen großen Variationsbereich hat. Bild 2–13 zeigt in einem logarithmischen Maßstab die Abnahme der pro Jahr gebildeten Gasmenge über 20 Jahren auf rd. 1/100 des Ausgangswertes.

Die Übertragung dieser Erfahrungswerte auf radioaktive Abfallprodukte stellt gegenüber der einfachen Annahme einer vollständigen Umsetzung allen organischen Materials eine Verbesserung im Sinne einer realitätsnäheren Abschätzung dar. Sie bedeutet jedoch aufgrund der unterschiedlichen Abfallzusammensetzung immer noch eine erhebliche Überschätzung, da in konventionellen Abfällen höhere Massenanteile von 30 – 40 % leicht zersetzbarer organischer Bestandteile enthalten sind. Die Abfälle der Schachtanlage Asse enthalten dagegen nur 7,3 % organische Bestandteile bzw. rd. 3,85 % organischen Kohlenstoff /BUC 04/.

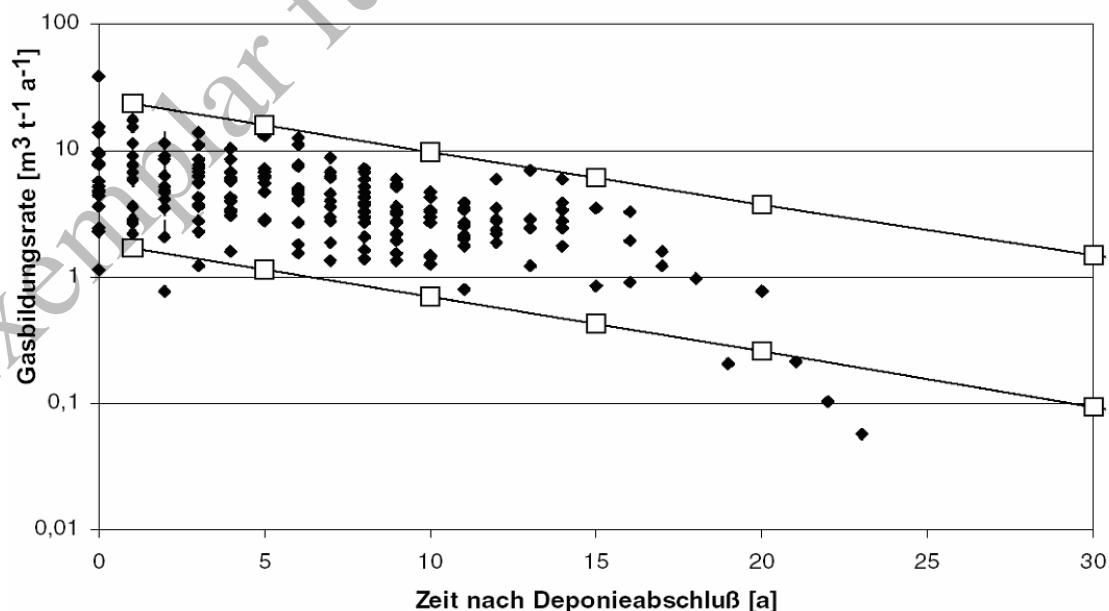


Bild 2–13: Abnahme der Gasbildungsrate nach Deponieabschluss

2.3.1.3 Experimentelle Untersuchungen zum Abbau organischer Materialien

2.3.1.3.1 Aerober Abbau

Der aerobe Abbau von organischem unverfestigtem Mischabfall (simuliert) und Sägemehl wurde unter trockenen (lediglich 1 % Feuchte) und nahezu neutralen Bedingungen von /BAR 80/ untersucht. Es wurde die CO₂-Bildung gemessen. Die daraus abgeleitete Gasbildungsrate ist in Tabelle 2.9 angegeben.

Tabelle 2.9: Gasbildungsraten unter aeroben, trockenen Bedingungen

Temperatur	Mischabfall m ³ t ⁻¹ a ⁻¹	Sägemehl m ³ t ⁻¹ a ⁻¹
25	n.n.	0,44
40	0,57	0,94
70	1,8	0,93

Es ist eine Zunahme der Gasbildungsrate mit der Temperatur sowohl für Mischabfall als auch für Sägemehl zu erkennen.

2.3.1.3.2 Anaerober Abbau

/FRA 93/ und /FRA 97/ untersuchten das anaerobe Abbauverhalten von Zellulose in hochsalinaren Lösungen ohne Zugaben, mit Zugabe von typischen Kulturen der WIPP (geimpft), mit zusätzlichen Nährstoffen und mit Nitratüberschuss. Die Experimente wurden über mehrere Jahre fortgeführt /GIL 01/. Der Verlauf der beobachteten kumulierten CO₂-Bildung bis zum Jahr 2002 ist in Bild 2–14 dargestellt.

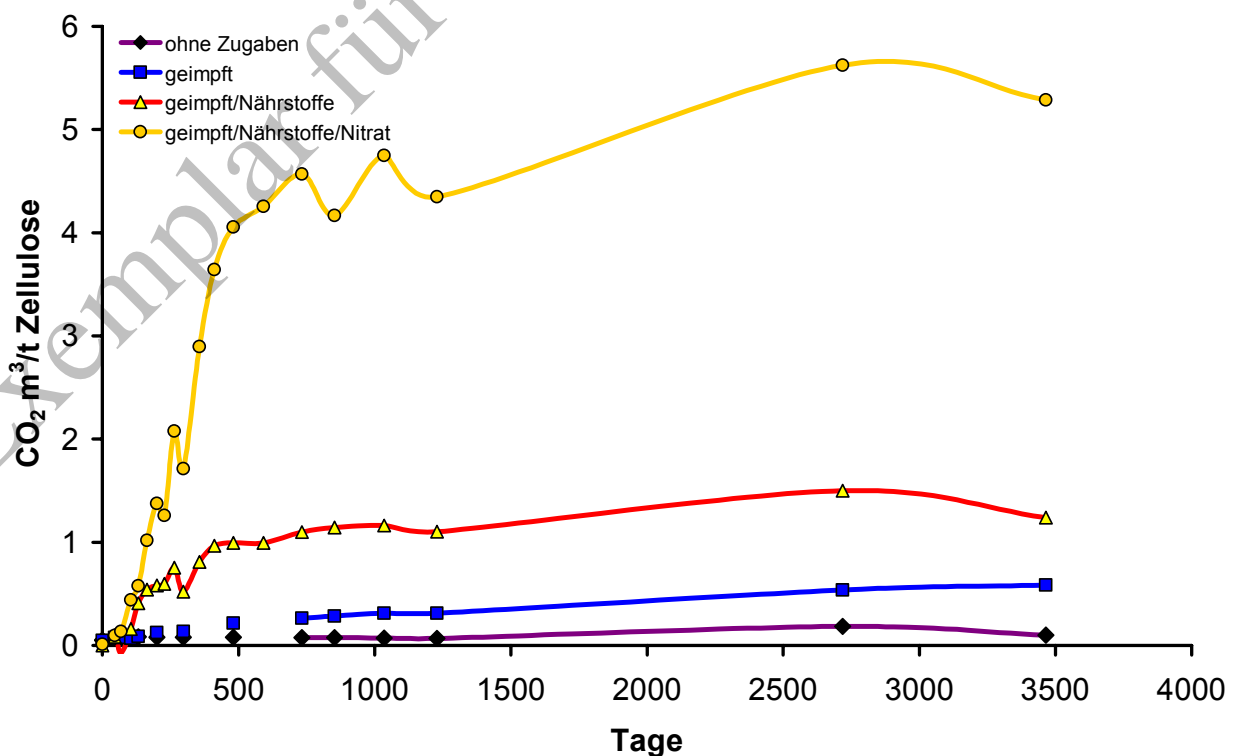


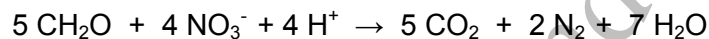
Bild 2–14: CO₂-Bildung von Zellulose in salinärer Lösung

Die stärkere CO₂-Bildung in den Experimenten mit Nährstoffen und Nitratüberschuss ist mit einer Lachgasbildung (N₂O) verbunden. Lachgas tritt nur als Zwischenprodukt auf und wird im weiteren Verlauf der Umsetzung zu Stickstoff (N₂) reduziert.

Das Auftreten von Lachgas (N₂O) zeigt, dass die Denitrifikation den zunächst bestimmenden Schritt der mikrobiellen Zersetzung darstellt. Die Ergebnisse der Experimente für aerobe und anaerobe Verhältnisse in /FRA 97/ unterscheiden sich in dieser Hinsicht nicht signifikant.

Geochemische Gleichgewichtsrechnungen für diese Experimente zeigen, dass ein Großteil des möglicherweise gebildeten CO₂ in der Lösung oder im Niederschlag verbleibt und nicht in die Gasphase übertritt /INE 04/.

Eine Überschlagsrechnung auf Basis dieser Gleichgewichtsrechnungen zeigt die Bedeutung der Denitrifikation für die Bildung von CO₂ unter Säureverbrauch nach folgender Reaktion:



Die Summe des gelösten und gasförmigen CO₂ unter Berücksichtigung der Fällung von CaCO₃ beträgt nach 1228 Tagen rd. 0,052 mol/kg /INE 04/. Die zugegebene Menge Nitrat im Experiment mit Nährstoffen und Nitratüberschuss beträgt rd. 0,06 mol/kg. Die Menge des umgesetzten Kohlenstoffs und des zugegebenen Nitrats ist somit in gleicher Größenordnung. Es wird etwa ein Nitratmolekül pro Kohlenstoffatom der Zellulose verbraucht.

Werden weitere denkbare, gefällte Karbonatfestphasen in Betracht gezogen, so könnte der Anteil an produziertem CO₂ wesentlich höher sein, als allein durch Denitrifikation erklärbar. Dies ist allerdings nicht zu erwarten. Eine entsprechende Analyse der Lösung und eventueller Niederschläge in /FRA 97/ zur Klärung liegt nicht vor.

Im untersuchten Zeitraum wird nach einem raschen Anstieg der CO₂-Bildung in den ersten Jahren keine Zunahme der CO₂-Bildung mehr beobachtet. Da die Nitrat-Gehalte in den Abfällen der Schachtanlage Asse im Vergleich zum organischen Inventar gering sind und durch die Oxidation der Metalle rasch verbraucht werden, entsprechen die Ergebnisse der CO₂-Bildung in geimpften und mit Nährstoffen versehenen Experimenten am besten den Verhältnissen in der Schachtanlage Asse nach einer Flutung mit Schutzfluid.

Die Extrapolation der mikrobiellen Zersetzung unter realitätsnahen Bedingungen für die leicht und zu einem hohen Anteil zersetzbare Zellulose zeigt, dass eine langfristige Gasausbeute von 2 m³/t selbst unter diesen Bedingungen (geimpft und zusätzl. Nährstoffe) nicht überschritten wird.

Wird eine Unsicherheit bzw. Bandbreite für die langfristige Extrapolation von einem Faktor 10 angenommen, so wird eine CO₂-Bildung von 20 m³/t in der Schachtanlage Asse nicht überschritten werden.

2.3.1.3.3 Methanbildung

In der Fortführung der Experimente von /FRA 93/ und /FRA 97/ in /GIL 01/ wurde die Bildung von Methan in geringsten Mengen beobachtet (Bild 2–15). Das Auftreten von Methan in den Experimenten mit der Zugabe von Nährstoffen erfolgt verzögert. Aufgrund der geringen Mengen, die 4 Größenordnungen unter der CO₂-Bildung liegt, muss von einem qualitativen Nachweis ausgegangen werden, der das Auftreten einer Methanbildung in salinaren Verhältnissen belegt. Den Unterlagen kann nicht entnommen werden, ob die Proben lichtgeschützt aufbewahrt wurden. Ein Wachstum von Cyano-Bakterien mit Methanbildung ist nicht auszuschließen.

Das verzögerte Auftreten von Methan in den Experimenten kann auf den bevorzugten Ablauf der energetisch und vom Redoxpotenzial begünstigten Reaktionen der aeroben Oxidation aufgrund der Denitrifikation unter CO₂-Bildung zurückgeführt werden. Dies bedeutet, dass die Methanbildung unter reduzierenden Verhältnissen erst einsetzen kann, wenn keine Oxidantien mehr vorhanden sind.

Die Methanbildung der Experimente ohne oxidierende Zusätze setzt demgemäß früher und etwas stärker ein als in den Experimenten mit Nährstoffen und überschüssigem Nitrat. Die in der vorangegangenen Darstellung (Bild 2–14) geringere CO₂-Bildung der Experimente ohne Nährstoffzugabe bzw. lediglich geimpft korreliert damit und zeigt ein frühes Sättigungsverhalten.

Übertragen auf die Verhältnisse in der Schachtanlage Asse bedeutet dies:

Der vorhandene Luftsauerstoff, die Nitrate und Sulfate ermöglichen in der Schutzfluidlösung aufgrund des Redoxpotenzials zunächst eine bevorzugte Bildung von CO₂ im Vergleich zu CH₄ durch mikrobielle Zersetzung. Diese Prozesse finden in Konkurrenz zur Eisenkorrosion statt, die ebenfalls diese Oxidationsmittel verbraucht. Es ist zu erwarten, dass die Eisenkorrosion in der Schutzfluidlösung im Vergleich zur mikrobiellen Umsetzung grundsätzlich begünstigt ist, da die kinetischen Hemmnisse geringer sind.

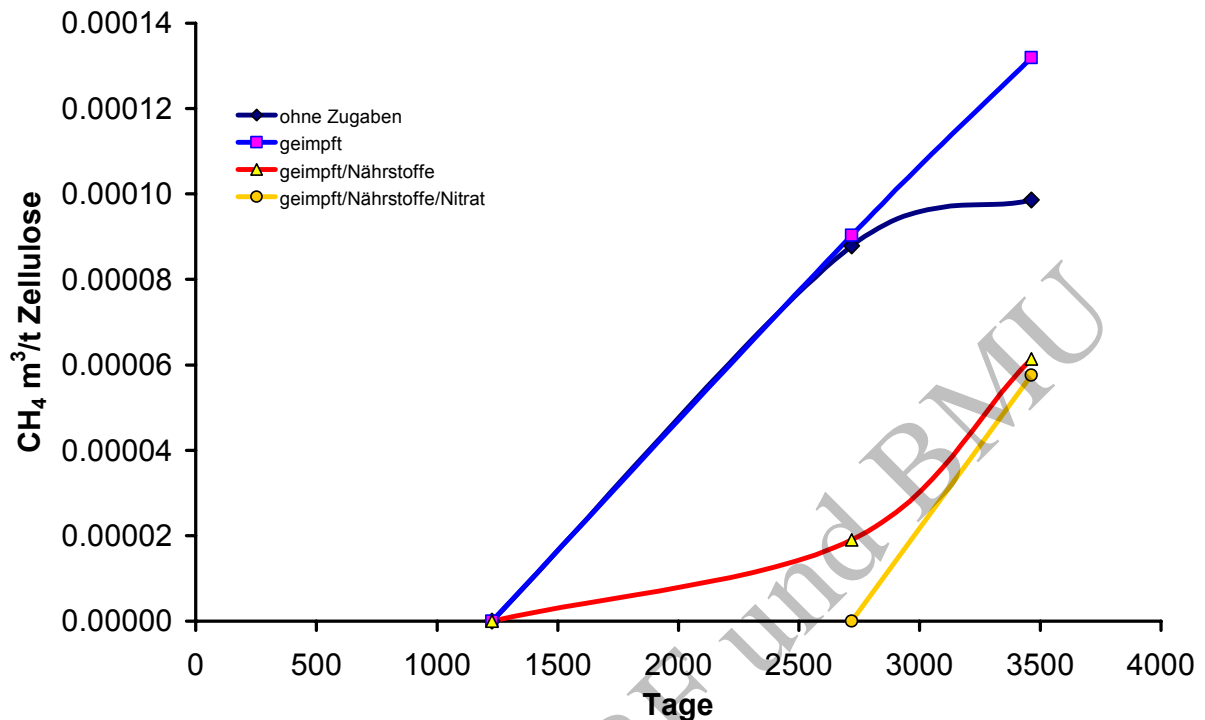


Bild 2–15: CH₄-Bildung von Zellulose in salinärer Lösung

Die Methanbildung wird erst nennenswert einsetzen, nachdem die Oxidationsmittel weitgehend aufgebraucht sind und sich anaerobe Verhältnisse eingestellt haben. Der Zeitpunkt des Beginns der signifikanten Methanbildung in Relation zur Kohlendioxidbildung kann derzeit nicht abgeschätzt werden.

2.3.1.4 Gasbildung an Fässern

Das Auftreten einer mikrobiellen Zersetzung organischer Bestandteile radioaktiver Abfälle in Fässern ist bekannt /KAN 99/. Die Raten und die insgesamt gebildete Gasmenge variieren in Abhängigkeit von der Abfallzusammensetzung stark.

Eine Modellvorstellung der Gasbildungsrate für Wasserstoff, Kohlendioxid und Methan in Abhängigkeit von der Verschlusszeit und den Gaskomponenten zeigt Bild 2–16. Wasserstoff stellt die überwiegende Gaskomponente dar.

Die gebildeten kohlenstoffhaltigen Gase (CO₂, CH₄, C₂H₂...) werden der mikrobiellen Zersetzung zugeordnet. Nach einer Verzögerung von ein bis zwei Jahren lässt sich zunächst ein Anstieg der Gasbildungsrate über ca. fünf Jahre erkennen. Danach fällt die Gasbildungsrate wieder ab.

Diese Modellvorstellung beruht auf einer Auswertung von Messungen an Abfällen in /SCH 01/. Das Maximum der Gasbildungsrate liegt im Zeitraum von 4 – 6 Jahren nach Verschluss (Bild 2–17). Die Zahl der Messungen für diesen Zeitraum ist gering.

Die Tabelle 2.10 zeigt einen Vergleich der Gasbildungsrate für Kohlendioxid und Methan. Die Gasbildungsrate sind berechnet anhand von Daten an realem, kompaktierten Abfall /KAN 99/ und der Erwartung nach Experimenten /FRA 97/. Die Abschätzung der Gasbildungsrate anhand kompaktierter Abfälle ergab eine mittlere Kohlendioxidbildungsrate von 0,15 l/Fass/a und Methanbildungsrate von 0,07 l/Fass/a. Die erwartete Gasbildungsrate für Kohlendioxid von 0,6 l/Fass/a auf Grundlage der Experimente ist höher, die Gasbildungsrate für Methan derzeit nicht nachweisbar.

Tabelle 2.10: Mittlere abgeschätzte Gasbildungsrate

Gaskomponente:	CO ₂	CH ₄	CO ₂ /CH ₄
kompaktierte Abfälle [l / Fass / a]	0,15	0,07	2,1
Experiment [l / Fass / a]	0,6 *)	n.n.	-

*) Annahme: 30% organisches Material, Gasbildungsrate aus /FRA 97/

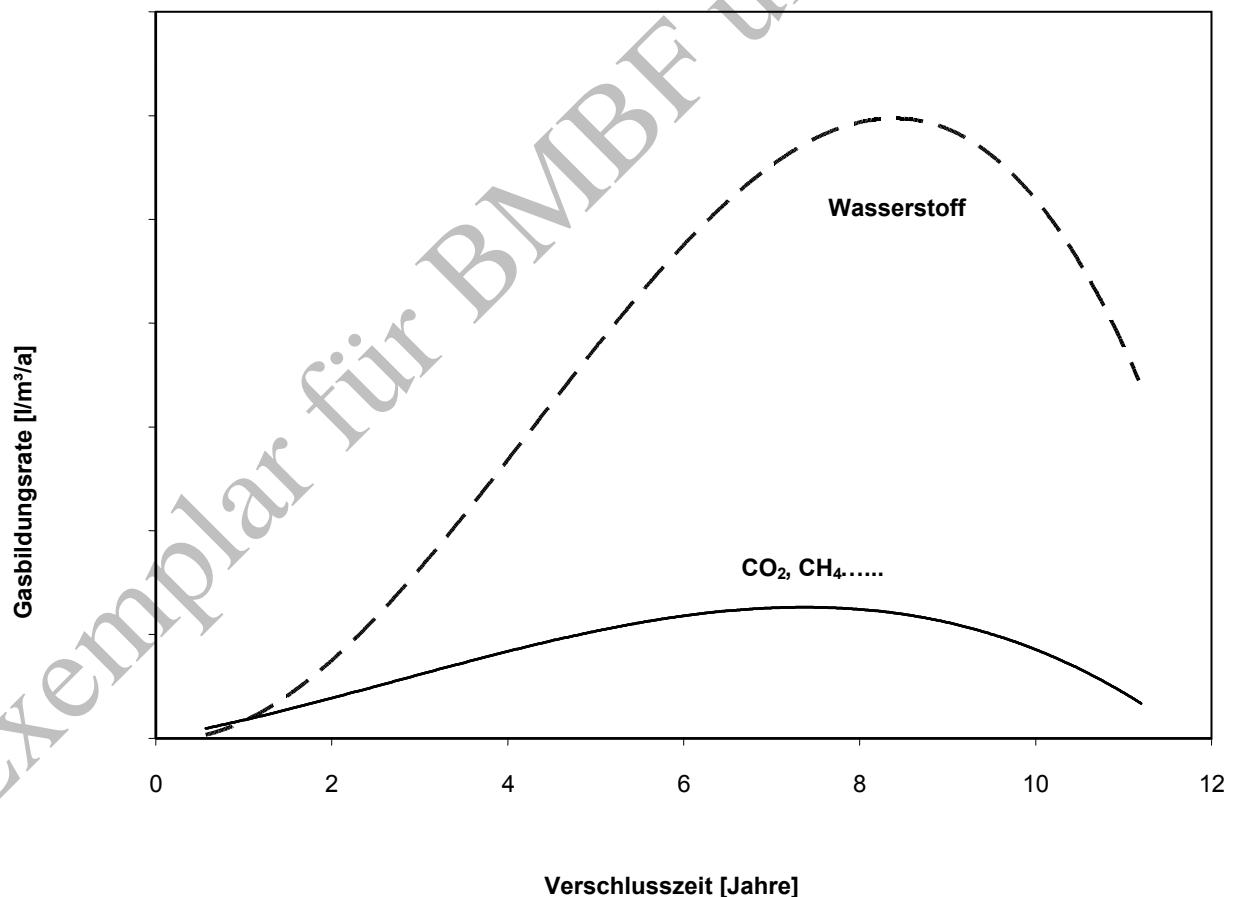


Bild 2–16: Schematische Abhängigkeit der Gasbildungsrate von der Verschlusszeit

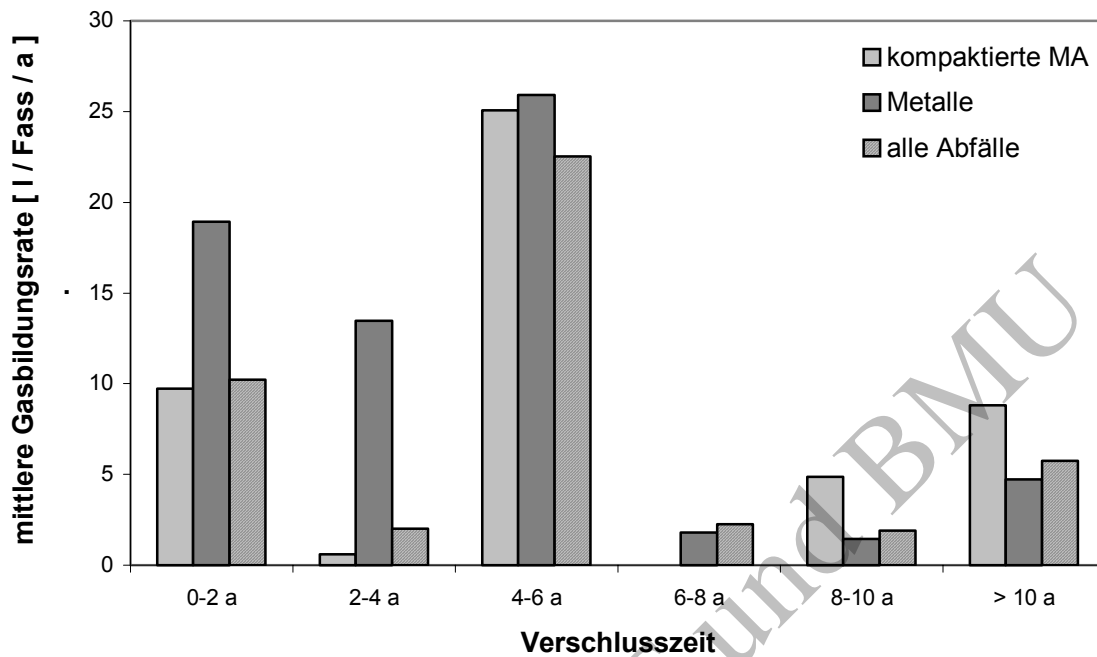


Bild 2-17: Altersspektrum der Gesamtgasbildungsraten von Fässern

2.3.1.4.1 Fässer in Zwischenlagerung

Die Studie von /SCH 01/ wertete detailliert die Gaszusammensetzung an dichten Fässern in Abhängigkeit von der Vorbehandlung (hier Trocknung bzw. Nachtrocknung), der Verschlusszeit und der Abfallzusammensetzung aus (Tabelle 2.11). Die Verschlusszeiten überdecken einen Zeitraum von 7 Tagen bis 10 Jahren.

Tabelle 2.11: Mittlere Gasbildungsraten nach Behandlung und Verschlusszeit

Abfallart*	Mittlere Verschlusszeit		Gasbildungsraten [l / Fass / a]		
	[Tage]	(Spanne)	H ₂	CO ₂	CH ₄
MA (getr., nachgetr.)	48	(7-92)	0,88	1,08	0,00
MA (verpresst, hdv)	50	(2-144)	1,41	11,07	0,12
MA (alt, pressbar)	71	(6-351)	3,56	0,00	0,00
Metall (nachgetr.)	160	(36-354)	0,28	0,54	0,09
Metall (alt)	1932	(322-3732)	12,77	0,02	0,71

* getr. = getrocknet, hdv = hochdruckverpresst, MA = Mischabfall

Die Bildung von Kohlendioxid- und Methanbildung ist in den Fässern nachweisbar. Die Höhe der Gasbildungsraten ist sehr unterschiedlich. In der Regel ist die Kohlendioxidbildungsrate höher als die Methanbildungsrate. Die höhere Methanbildungsrate bei der Abfallart Metall (alt) nach einer vergleichsweise langen Verschlussdauer (322-3732 Tage) weist auf die Ein-

stellung anaerober Bedingungen mit erhöhter Methanbildung und Umsetzung mit Wasserstoff hin.

Die langfristige Kohlendioxidbildungsrate nach dieser Auswertung wird daher aufgrund der anfänglich aeroben Verhältnisse in den Fässern eher überschätzt, während die langfristige Methanbildungsrate eher unterschätzt wird.

Es ist zu erwarten, dass langfristig unter anaeroben Bedingungen eine Kohlendioxid- und Methanbildung in einer ähnlichen Größenordnung vorliegen wird. Die Umsetzung von Kohlendioxid mit Wasserstoff aus der Korrosion von Metallen, die z.B. in der Abfallart Metall (alt) nahe liegt, kann derzeit nicht quantitativ belegt werden.

2.3.1.4.2 Fässer im Experiment

Das Forschungszentrum Jülich untersuchte die Gasbildung an Abfallgebinden (Fässer) bestehend aus Harzen und Aschen /FAC 02/. Der Druckaufbau, die relative Feuchte und die Fassatmosphäre bestehend aus H_2 , CO_2 , CH_4 , O_2 , N_2 und Ar wurden in Abhängigkeit von der Temperatur (30 und 50 °C) und der Zeit (bis 6 Monate) bestimmt. Die Gasbildung wurde

1. trocken (luftfeucht, d.h. ohne Zugabe von Wasser),
2. mit der Zugabe von $MgCl_2$ -Lauge und mit
3. Zementwasser gemessen.

Fässer mit Ionenaustauscherharzen zeigten Wasserstoff- sowie Kohlendioxidbildung unter den Versuchsbedingungen. Andere Verbindungen waren unter der Nachweisgrenze (Tabelle 2.12).

Unter „trockenen“ Bedingungen erfolgt die Wasserstoffbildung durch die innere Korrosion der Fässer und wurde nur vereinzelt nachgewiesen. Die Kohlendioxidbildungsrate lag zwischen 0,02 und 0,8 l/a/kg Harz.

Unter feuchten Bedingungen ($MgCl_2$ -Lauge) überwog die CO_2 -Bildung mit anfänglichen Raten bis zu 10 l/a/kg, die jedoch auf unter 1 l/a/kg absanken. Die Bildung von Wasserstoff wurde vereinzelt nachgewiesen.

Im stark alkalischen und Ca-reichen Zementwasser fiel frei werdendes CO_2 als Kalziumkarbonat aus. Daher konnte eine Gasbildungsrate nicht abgeleitet werden.

Tabelle 2.12: Gasbildungsraten von Fässern mit Harzen

Medium	CO ₂	CH ₄	H ₂
Trocken	0,02-0,8 l/kg/a CO ₂	-	Vereinzelt bis 2 l H ₂ /kg/a
MgCl ₂ -Lauge	Anfänglich bis zu 10 l/kg/a CO ₂ , dann absinkend auf unter 1 l/kg/a CO ₂	-	Vereinzelt Nachweis von H ₂ (0,01 l/kg/a)
Zementwasser	Keine Freisetzung von CO ₂ feststellbar, aber Ausfällung als CaCO ₃ in der Lösung	-	Vereinzelt Nachweis von H ₂ (0,01 l/kg/a)

Fässer mit kompaktierten Aschen zeigten sowohl „trocken“ als auch feucht eine Methan- und Wasserstoffbildung. Eine Kohlendioxidbildung wurde nicht festgestellt (Tabelle 2.13).

Die Methanbildung ist sehr wahrscheinlich auf die Umsetzung von Carbiden, die in der Asche enthalten sind, mit Wasser zurückzuführen. Die Gasbildungsrate wird dann von der Luftfeuchtigkeit und von der Eindringgeschwindigkeit der Lösung in die Asche bestimmt.

An den Fässern wurden anfängliche Gasbildungsraten unter feuchten Bedingungen bis zu 33 l/kg/a mit Zementwasser bestimmt, die anschließend absanken. Die Gasbildungsraten bei der Reaktion mit MgCl₂-Lauge waren geringer und lagen zwischen 0,2 und 1 l/kg/a.

Die Wasserstoffbildung beruhte vermutlich auf der Korrosion der Blechkartuschen in den Fässern. Unter „trockenen“ Bedingungen wurde eine geringe Wasserstoffbildung nachgewiesen (Rate an der Nachweisgrenze von 0,01 l/kg/a). Die Gasbildungsrate unter feuchten Bedingungen betrug bis zu 130 l/kg/a (Zementwasser) und sank dann auf unter 10 l/kg/a ab.

Tabelle 2.13: Gasbildungsraten von Fässern mit Aschen

Medium	CO ₂	CH ₄	H ₂
Trocken	-	Bis 0,1 l/kg/a CH ₄	Nachweis H ₂ (0,01 l/kg/a)
MgCl ₂ -Lauge	-	0,2 bis 1 l/kg/a CH ₄	Bis 60 l H ₂ /kg/a
Zementwasser	-	Bis 33 l/kg/a CH ₄	Bis 130 l H ₂ /kg/a

Das Bild 2–18 zeigt eine lineare und exponentielle Extrapolation der gemessenen CO₂-Gasbildungsraten für Fässer mit Harz und Mg-Cl₂-Lauge zur Abschätzung des Gasbildungspotenzials.

Die lineare Extrapolation und Integration ausgehend von der CO₂-Gasbildungsrate nach 60 Tagen, um Anfangseffekte auszuschließen, ergibt eine Gesamtgasbildung von 10 m³/Mg in 100 Jahren. Wird die Gasbildungsrate nach 60 Tagen über 100 Jahre exponentiell abfallend

extrapoliert und integriert, wird eine geringere Gesamtgasbildung von $0,15 \text{ m}^3/\text{Mg}$ Harz erhalten.

Ein Gasbildungspotenzial von $10 \text{ m}^3/\text{Mg}$ kann somit als praktikable Abschätzung einer Obergrenze angesehen werden.

Harze werden in der Modellierung der Gasbildung in der Schachtanlage Asse als sonst. Organik mit dem fünffachen Gasbildungspotenzial von $50 \text{ m}^3/\text{Mg}$ zugrunde gelegt. Dennoch ist eine Abschätzung des Gasbildungspotenzials gegeben, die deutlich geringer ist als bei Annahme einer vollständigen Umsetzung.

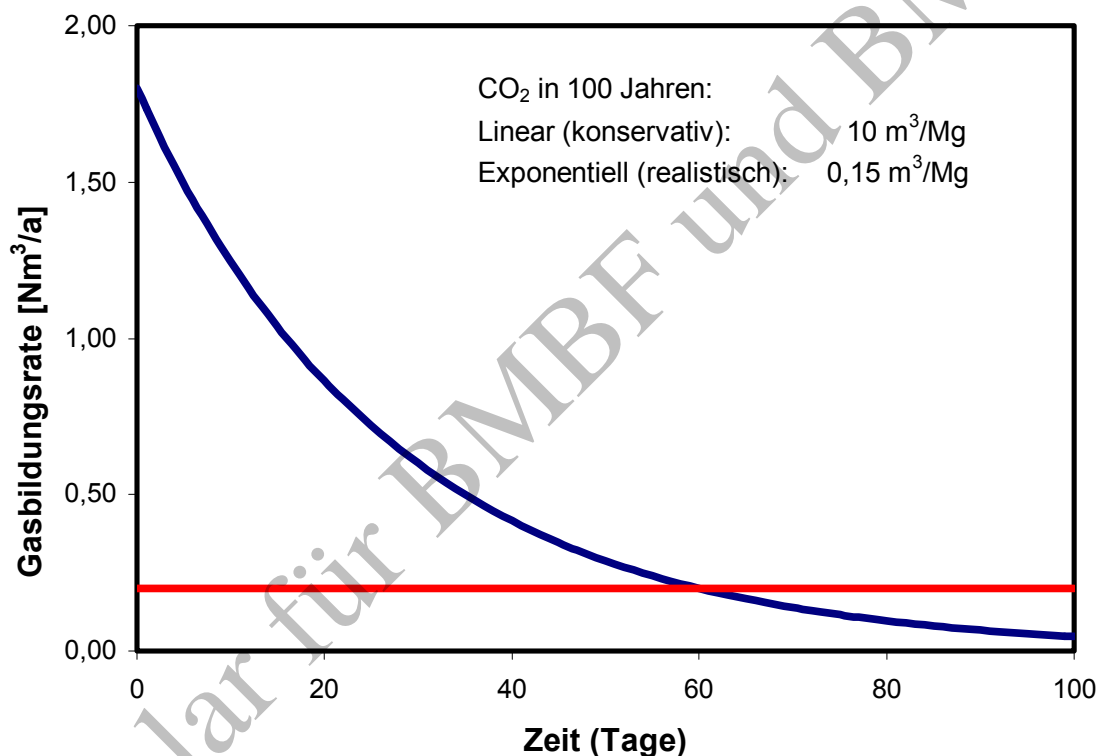


Bild 2–18: Gasbildungsrate an Fässern mit Harz und MgCl_2 -Lauge

2.3.2 Zusammenfassung

Die Bildung von Kohlendioxid und Methan aus der Zersetzung von organischen Materialien in radioaktiven Abfällen wurde für folgende Fälle betrachtet:

- Gasbildung unter den Bedingungen konventioneller Deponien
- Gasbildung an natürlichen Analoga
- Gasbildung in Fässern mit radioaktiven Abfällen
- Gasbildung in hochsalinaren Lösungen mit Zellulose

In allen Fällen konnte die Bildung von Kohlendioxid und Methan nachgewiesen werden.

Natürliche Analoga lieferten Hinweise, dass auch über lange Zeiträume ein mikrobieller Abbau das organische Material nicht vollständig verbraucht. Beispiele hierfür sind Kohle- und Erdöllagerstätten, Moore, die über mehrere tausend Jahre beständig sind sowie Gesteine, die unter salinaren Bedingungen entstanden sind. Die aus der Elementzusammensetzung berechneten maximalen Gasausbeuten für natürliche Analoga liegen für Methan und Kohlendioxid bei 430 – 540 m³/t und sind damit bereits deutlich niedriger als die potenzielle Gasausbeute von 830 m³/t für Zellulose.

Weitere Hinweise auf einen unvollständigen mikrobiellen Abbau liefern Deponien. Trotz günstiger Bedingungen bzw. Schaffung dieser Bedingungen durch Zugabe von Wasser und Homogenisierung, findet kein vollständiger Abbau des organischen Materials statt. Diese Bandbreite der Gasausbeuten der Deponietechnik liegen unter günstigen Umständen bei 20 bis 120 m³/t. Die theoretischen Werte von 250 – 400 m³/t werden in der Praxis nicht erreicht.

Die Gasbildung in Deponien weist langfristig unter anaeroben Bedingungen einen Überschuss an Methan im Vergleich zu Kohlendioxid auf. Die langfristigen chemischen Bedingungen (pH, Feuchtigkeit) in der Schachtanlage Asse durch Zementkorrosion, Mg-Depot und Umsetzung organischer Materialien sind mit Ausnahme des Salzgehaltes und des Anteils an organischem Material mit den Bedingungen einer Deponie in der stabilen Methanphase vergleichbar.

Den nächsten Hinweis auf einen geringen mikrobiellen Abbau organischer Materialien liefern Untersuchungen an Fässern in Zwischenlagern. Die extrapolierten Gasausbeuten über 100 Jahre liegen im Bereich von 0,15 bis 10 m³/t.

Die Gasmessungen an Fässern in Zwischenlagern zeigen einen Überschuss der Kohlendioxid- zur Methanbildungsrate. Die höhere Kohlendioxidbildung erscheint für die „trockenen“ Bedingungen (Restfeuchte) und anfänglich aeroben Verhältnisse in Fässern plausibel.

Die Gasbildung in Laborversuchen mit Zellulose zeigt zunächst eine Kohlendioxidbildung. Stark verzögert setzt eine Methanbildung ein. Es erscheint plausibel, dass zunächst die energetisch begünstigte Bildung von Kohlendioxid stattfindet, die nach Verbrauch der Oxidationsmittel (Luftsauerstoff, Nitrat, Sulfat) in eine mikrobielle Methanbildung übergehen kann.

Übertragen auf die standortspezifischen Verhältnisse der Schachtanlage Asse folgt daher unter Voraussetzung einer Flutung mit Schutzfluid und der Einstellung anaerober und alkalischer Verhältnisse, dass eine Umsetzung von organischen Materialien in Methan und Kohlendioxid stattfindet. Die Methanbildung liegt nach gegenwärtigem Kenntnisstand (Schlussfolgerungen aus der Gasbildung in konventionellen Deponien und natürlichen Analoga) in gleicher Größenordnung wie die Kohlendioxidbildung.

Die primäre Basis zur Abschätzung der potenziellen Gasbildung unter hochsalinaren Verhältnissen, die bei der Flutung der Schachtanlage Asse mit Schutzfluid eingestellt werden, bilden die Experimente zum Abbau von Zellulose. Nach mehr als 10 Jahren unter Zugabe

von Kulturen und Nährstoffen wird keine CO₂-Bildung durch Umsetzung von Zellulose mehr festgestellt. Eine effektive Gasbildung von 2 m³/t wird nicht überschritten. Als Unsicherheit in der Gasausbeute wird eine Bandbreite von 2 bis 20 m³/t für Zellulose als sinnvoll angesehen und in die Berechnungen übernommen. Da die Unsicherheiten für sonstige organische Materialien größer sind, wird hierfür eine abdeckende Bandbreite des Gasbildungspotenzials von 5 bis zu 50 m³/t angenommen.

2.4 Radiolyse

Unter Radiolyse wird die Aufspaltung von Molekülen durch Einwirkung ionisierender Strahlung verstanden. Dabei wird bei der Einlagerung von radioaktiven Abfällen zwischen äußerer und innerer Radiolyse unterschieden. Während die Radiolyse außerhalb der Abfallbehälter, d.h. im Versatz, aufgrund der Abschirmungswirkung des Abfallprodukts und der Verpackung durch γ -Strahlung dominiert, wirkt innerhalb der Abfallbehälter die α - und β -Strahlung maßgeblich. Die Radiolyse betrifft vorwiegend Wassermoleküle, untergeordnet auch synthetische Polymere und andere organische Materialien.

Die Radiolyse stellt den am längsten und intensivsten untersuchten Mechanismus der Gasbildung im Endlager dar. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der experimentellen Bestimmung der radiolytischen Gasbildungsrate des Abfallprodukts. Darüber hinaus werden in zunehmendem Maße auch Prozesse außerhalb des Abfallprodukts, z.B. im Versatz oder Wirtsgestein untersucht. Demgegenüber steht die theoretische Modellierung der chemischen Vorgänge bei der Radiolyse noch am Anfang. Die Radiolyse von Wasser ist mit entsprechenden Rechenprogrammen hinreichend beschreibbar. Verunreinigungen oder Stoffgemische schränken die Möglichkeiten der Prognose aufgrund der chemisch-physikalischen Randbedingungen jedoch ein.

Ausgehend von den Ergebnissen am reinen Wasser, wird die Radiolyse als ein Prozess beschrieben, der Gas – vorwiegend Wasserstoff – in Abhängigkeit von der applizierten Dosis erzeugt. Die Gasproduktion wird dabei i.a. als lineare Funktion der Dosis dargestellt, wobei die Proportionalitätskonstante als so genannter G – Wert ausgedrückt wird:

$$B = G \cdot D$$

B = gebildete Gasmenge

D = Dosis

G wird in der Regel spezifisch für das betrachtete Gas – z. B. G(H₂) – in erzeugte Moleküle pro 100 eV aufgenommener Strahlungsenergie ausgedrückt. Alternativ wird die Dimension ml/(kg·MGy) verwendet. Als Umrechnungsfaktor ergibt sich dabei

$$1 \frac{\text{Molekül}}{100 \text{ eV}} = 23,2 \frac{\text{ml}}{10^4 \text{ Gy} \cdot \text{kg}} = 2320 \frac{\text{ml}}{\text{MGy} \cdot \text{kg}}$$

wenn das Gasvolumen für 0°C und 1013 hPa (Normbedingungen) angegeben wird.

Die geringe akkumulierbare Dosis schwachradioaktiver Abfälle führt in den betrachteten Zeiträumen in der Regel zu einer praktisch vernachlässigbaren Gasbildung.

3 SPURENGASE

In der Schachtanlage Asse können, neben Wasserstoff (Korrosionsvorgänge, Radiolyse), Kohlendioxid und Methan (mikrobielle Zersetzung), auch Kohlenwasserstoffe (z.B. Ethan usw.) organische Verbindungen, Schwefelwasserstoff und gasförmige Zerfalls- und Spaltprodukte gebildet bzw. freigesetzt werden. Es können auch die im Grubengebäude verbleibende Luft sowie das in der Gasphase befindliche Wasser relevant sein. Menge und Wirkung dieser Gase sind recht unterschiedlich.

Die Tabelle 3-1 gibt einen Überblick über die Herkunft der wichtigsten Gase.

Tabelle 3-1: Auftretende Gase und Herkunft

Gas	Herkunft
H ₂	a) Korrosion metallischer Werkstoffe b) Radiolyse von H ₂ O c) Mikrobielle Prozesse d) aus der geologischen Formation
CO ₂	a) Mikrobielle Prozesse b) aus der geologischen Formation
CH ₄	a) Mikrobielle Prozesse b) Radiolyse c) Reaktion von Aluminiumcarbid d) aus der geologischen Formation
C _n H _{2n+2}	a) Radiolyse (MAW mit organischen Anteilen) b) aus der geologischen Formation
H ₂ S	a) Mikrobielle Prozesse b) aus der geologischen Formation
Edelgase	Gasförmige Spalt- und Zerfallsprodukte (z.B. He, Rn)
O ₂	Grubenluft vor Verschluss der Schachtanlage
Tritium	Abfallgebinde
N ₂	a) Grubenluft vor Verschluss der Schachtanlage b) Mikrobielle Prozesse

Als Spurengase in der Schachtanlage Asse werden

1. die natürlich, d.h. geologisch vorkommenden Gase und
2. die mit den eingelagerten Abfällen eingebrachten bzw. möglicherweise durch chemische Reaktionen in **geringer** Menge entstehenden Gase /RIR 03/

angesehen.

Die Gasphase steht in der Regel im Gleichgewicht mit den wässrigen Lösungen (nat. Laugen, Schutzfluid). Wasser ist daher in der Gasphase anzunehmen.

3.1 Spurengase im Salzgestein

Zum Stoffbestand mariner Sedimente gehören neben den festen Phasen (Minerale, Gestein) und Flüssigkeiten (salinare Lösungen, Kondensate) auch Gase. Die Unterschiede zwischen den Salzlagerstätten verschiedener geologischer Epochen sind nur gering, so dass eine allgemeine Beschreibung gegeben werden kann.

Die Gase in Evaporitgesteinen können hinsichtlich ihrer Fixierung im Salzgestein in freie und mineralgebundene Gase unterschieden werden.

„Freie Gase“ sind in Spalten oder Klüften gespeichert. Die Menge und Zusammensetzung dieser interkristallinen Gase wird bei mechanischer Belastung leicht beeinflusst, da eine Migration dieser Gase möglich ist.

Die mineralgebundenen Gase in Einschlüssen sollten von solchen mechanischen Vorgängen unbeeinflusst bleiben. Die Größe dieser Einschlüsse variiert von wenigen μm bis hin zu 0,5 cm und größer.

Als Spurengase im Salzgestein werden allgemein H_2 , HCl , CO , CO_2 , CH_4 , H_2S , SO_2 und niedermolekulare Kohlenwasserstoffe gefunden.

Die Tabelle 3.2 zeigt die Freisetzung von Gasen nach einer schrittweisen Aufheizung bis $300\text{ }^\circ\text{C}$ /JOC 85/. Diese Temperaturen sind in der Schachtanlage Asse nicht zu erwarten.

Tabelle 3.2: Thermische Freisetzung von Gasen aus 1 m^3 Salzgestein bei $300\text{ }^\circ\text{C}$

Spurengas	Freigesetztes Volumen aus 1 m^3 Salzgestein
CO_2	450 l
H_2S	6,2 l
HCl	195 l
Kohlenwasserstoffe (CH_4)	156 l

Die Gasfreisetzung im Salzbergwerk Asse wurde von /JOC 97/ in-situ im praktisch ungestörten Zustand untersucht. Die Tabelle 3.3 zeigt die maximalen Gleichgewichtskonzentrationen in Bohrlöchern, die 8 Jahre lang ungestört waren. Im Wesentlichen werden die Gase CO_2 und H_2S freigesetzt. Die verbleibende Komponente ist Stickstoff. Diese maximalen Konzentrationen (nicht Volumina!) unter Normaldruck bedeuten eine im Vergleich zu den erwarteten Volumina aus den Abfällen vernachlässigbare Menge.

Tabelle 3.3: Gleichgewichtskonzentration in Bohrlöchern

Gas	Max. Konzentration (vpm)
Wasserstoff	30
Methan	216
Kohlendioxid	637
Schwefelwasserstoff	8260

Die Erfahrungen anhand von Untersuchungs- und Erkundungsbohrungen bestätigen dies /STO 02/. Bei den bisherigen bergmännischen Arbeiten wurden in der Schachtanlage Asse keine nennenswerten Gasvorkommen gefunden oder aufgefahren. Die wenigen analysierbaren Gaszutritte zeigten CO_2 , O_2 , CH_4 und N_2 in einer luftähnlichen Zusammensetzung und konnten nicht quantifiziert werden. In einem Fall wurden Schwefelwasserstoff, Methan, Ethan und Ethen nachgewiesen. Sonstige Gaszutritte waren lediglich kurzfristig über eine Geruchswahrnehmung erkennbar.

3.2 Spurengase im eingelagerten Abfall

Gase und gasförmige Verbindungen, die in den Abfällen vorkommen oder durch chemische Reaktionen entstehen können, sind z.B. unter der Annahme einer nicht vollständigen Reduktion von Nitrat- und Sulfatverbindungen N_2 , NO_x und H_2S .

Die Gase können als freie Spurengase oder als Spurengase, die im Abfall gebildet werden, auftreten.

3.2.1 Freie Spurengase

Die Betrachtung der Stoffuntergruppen des Abfallinventars nach /BUC 04/ zeigt, dass Komponenten in den Abfällen vorliegen, die gasförmig auftreten können.

Einzelne Komponenten, die gasförmig auftreten können, sind:

- Chlor
- Flusssäure
- Aceton
- Ethanol
- Ethylacetat
- Ethylbenzol
- Formaldehyd
- Toluol
- Xylol
- Trichlorethan

Eine überschlägige, stöchiometrische Abschätzung des Gasvolumens basierend auf den Mengen nach /BUC 04/ führt zu lediglich rd. 2000 Nm³ freiem Spurengas.

3.2.2 Spurengase, die im Abfall gebildet werden können

Die Erfahrungen aus der allgemeinen Deponietechnik lassen sich für die Einlagerung der radioaktiven Abfälle auswerten. Die Spurenbestandteile von Deponiegasen bilden ein Stoffgemisch mit breitem Spektrum. Die bekanntesten Komponenten sind in Tabelle 3-4 dargestellt.

Tabelle 3-4: Spurenbestandteile in Deponiegasen /SEE 94/

Spurenbestandteile in Deponiegasen
aliphatische und zyklische Alkane
aliphatische und zyklische Alkene
Alkohole, Ester
Ether
Aldehyde und Ketone
Terpen – Kohlenwasserstoffe
aromatische Kohlenwasserstoffe
halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe
halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe
anorganische und organische Schwefelverbindungen
schwerflüchtige Organika

Diese Spurenbestandteile erreichen im Deponiegas (Hauptbestandteile CO₂, CH₄) eine durchschnittliche Konzentration von etwa 2.000 mg/m³, wobei sowohl von Deponie zu Depo-

nie, als auch innerhalb eines Deponiekörpers erhebliche Schwankungen in Zusammensetzung und Konzentration auftreten.

Zu den Komponenten, die durch natürliche Abbauprozesse entstehen, gehören die Alkohole, Aldehyde und Ester sowie Mercaptane und Schwefelwasserstoff. Über Haus- und Industriegemüll gelangen aromatische und halogenierte Kohlenwasserstoffe (KW) in den Ablagerungskörper, aromatische KW und die leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffe als Lösungsmittelrückstände und die Fluorchlorkohlenwasserstoffe hauptsächlich als Kühl- und Treibmittel.

Eine Liste der am häufigsten in der Literatur genannten und diskutierten Einzelverbindungen im Deponiegas mit Herkunft und den dazugehörigen Konzentrationsbereichen zeigt Tabelle 3-5.

Die in den radioaktiven Abfällen vorkommenden Verbrennungsrückstände und getrockneten Verdampferkonzentrate lassen im Vergleich zu Abfällen in Hausmülldeponien wesentlich geringere Mengen an Spurengasen erwarten.

Mischabfälle enthalten z. T. mit Ölen, Fetten, Lösungsmitteln usw. getränkte zellulosehaltige Materialien. Zementierte Abfälle enthalten z. T. Beizschlämme, die die oben genannten Einzelverbindungen enthalten können. Schrott oder Metall werden u. a. mit Lösungsmitteln gereinigt bzw. bearbeitet. Bauschutt kann je nach Herkunft mit fast jeder der oben genannten Verbindungen zusammenkommen. Aufgrund des nicht auszuschließenden Vorkommens der oben genannten Verbindungen in den verschiedenen Abfällen, ist grundsätzlich das Vorhandensein aller genannten Spurenstoffe möglich.

Ionenaustauscherharze enthalten keinen der in Tabelle 3-5 aufgeführten Stoffe in messbaren Mengen. Bei getrockneten Kationenaustauscherharzen kann unter Bestrahlung SO_2 und bei Anionenaustauschern unter Einwirkung von Wärme Trimethylamin $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ gebildet werden /MÜL 92/. Diese Prozesse sind aufgrund des dafür zu geringen Aktivitätsinventars jedoch kaum relevant für die Schachtanlage Asse. Eine Wärmeentwicklung und Aufheizung der Abfälle scheidet aufgrund des geringen Aktivitätsinventars der hier diskutierten Abfälle ebenfalls aus. Aus dem gleichen Grund ist eine nennenswerte radiolytische Bildung von anderen Gasen als H_2 nicht zu erwarten.

Eine Abschätzung der Konzentrationen und Mengen der in Tabelle 3-5 genannten Spurengase durch eine Übertragung der Werte aus konventionellen Deponien auf die eingelagerten Abfälle in der Schachtanlage mit 0,1 Vol-% stellt daher eine Obergrenze dar.

Gesondert werden Kohlenstoffmonoxid und Ethan betrachtet. Messungen an realen radioaktiven Abfällen zeigen Werte von maximal 0,1 Vol-% Kohlenstoffmonoxid /SCH 00/, die deutlich geringer sind als Einzelwerte von 1 Vol-% (12500 mg/m^3), die in der allgemeinen Deponietechnik bekannt sind. Ethan liegt mit Einzelwerten bis zu 6360 mg/m^3 in realen radioaktiven Abfällen im Vergleich zu Abfällen aus der allgemeinen Deponietechnik (48 mg/m^3) wesentlich höher. Deshalb werden zusätzlich die Messungen an realen radioaktiven Abfällen für Kohlenstoffmonoxid und Ethan in Tabelle 3-5 berücksichtigt.

Aus den in Tabelle 3-5 dargestellten Werten wird unter Summierung der maximalen Werte ein Anteil von ca. 1 Vol-% am gesamten Gasbildungsvolumen in der Schachtanlage für die Bildung von Spurengasen abgeschätzt. Dieser Anteil ist durch die Angabe einer Bandbreite für die gesamte Gasbildung mit abgedeckt.

Tabelle 3-5: Einzelverbindungen im Deponiegas (aus /EIS 84/, /RET 91/, /SEE 94/)

Stoff	Herkunft	Konzentration [mg/m ³ Gas]
Ethan	Öle, chem. Reaktionen	0,8 - 48
Ethen	Öle, chem. Reaktionen	0,7 - 31
Propan	Öle, chem. Reaktionen	1,4 - 13
Propen	Öle, chem. Reaktionen	0,0 - 10
Butan	Öle, chem. Reaktionen	0,3 - 23
Buten	Öle, chem. Reaktionen	1,0 - 21
Pentan	Öle, chem. Reaktionen	0,0 - 12
2-Methylpentan	Öle, chem. Reaktionen	0,0 - 1,5
3-Methylpentan	Öle, chem. Reaktionen	0,0 - 1,5
Cyclohexan	Öle, chem. Reaktionen	0,0 - 11
2-Methylhexan	Öle, chem. Reaktionen	0,0 - 16
3-Methylhexan	Öle, chem. Reaktionen	0,0 - 13
Cyclohexen	Öle, chem. Reaktionen	2,0 - 6
Heptan	Öle, chem. Reaktionen	3,0 - 8
2-Methylheptan	Öle, chem. Reaktionen	0,1 - 2,5
3-Methylheptan	Öle, chem. Reaktionen	0,1 - 2,5
Oktan	Öle, chem. Reaktionen	0,1 - 75
Nonan	Öle, chem. Reaktionen	0,1 - 400
Bicyclo-Oktan-2,3-Methyl-4-Methylen	Öle, chem. Reaktionen	15 - 350
Dekan	Öle, chem. Reaktionen	0,2 - 137
Bicyclo-Hexan-2,2-Methyl-5-Methylethyl	Öle, chem. Reaktionen	12,0 - 153
Undekan	Öle, chem. Reaktionen	7,0 - 48
Dodekan	Öle, chem. Reaktionen	2,0 - 4,0
Tridekan	Öle, chem. Reaktionen	0,2 - 1,0
1,3,5-Methylbenzol	Öle, chem. Reaktionen	10 - 25
Styrol	Öle, chem. Reaktionen	0,1 - 10
Propylbenzol	Öle, chem. Reaktionen	10 - 25
1,1,1-Trichlorethan	Öle, chem. Reaktionen	0,0 - 9,3
Mercaptane (Ethanthiol) ¹⁾	chem. Reaktionen	0,0 - 50
Quecksilber	-	0,0 - 0,3
Benzol	Lösungsmittel	0,1 - 10
Ethylbenzol	vorwiegend Benzin	0,5 - 240
Toluol	Lösungsmittel	0,2 - 600
Xylole	Lösungs- und Verdünnungsmittel	0,0 - 400
Chlordifluormethan	Kältemittel, Lösungsmittel	0,0 - 20
Chlorethylen	k.A.	0,0 - 30
Trichlormethan	Lösungsmittel, Abbeizer	0,0 - 10
1,1 Dichlorethylen	Extraktions- und Lösungsmittel	0,0 - 100
Dichlormethan	Lösungsmittel, Lackentferner	0,0 - 200
Dichlorfluormethan	Lösungsmittel	4,0 - 119
Dichlordifluormethan	Kältemittel, Treibmittel	0,0 - 40
Tetrachlorkohlenstoff	Lösungsmittel, Abbeizer	0,0 - 2
Tetrachlorethylen	Lösungsmittel, Abbeizer	0,0 - 14
Trichlorfluormethan	PUR - Schaum, Isoliermittel in Gefriergeräten	1,0 - 84
1,1,2 Trichlortrifluorethan	Lösungs- und Entfettungsmittel	0,0 - 2
Trichlorethylen	Lösungsmittel, Abbeizer	0,0 - 182
Acetaldehyd	Lösungsmittel	0,0 - 150
Cumol	chem. Reaktionen in Abfällen	0,0 - 30
Hexan	Lösungs- und Extraktionsmittel	3,0 - 18
Kohlenstoffmonoxid	chem. Reaktionen in Abfällen	bis 12500

¹⁾ Summenwert über verschiedene Mercaptane

3.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Sowohl der geogene Beitrag an Spurengasen als auch der Beitrag an Spurengasen durch die eingelagerten radioaktiven Abfälle ist mengenmäßig nicht signifikant im Vergleich zu dem gesamten möglichen Gasbildungsvolumen durch Korrosion und mikrobielle Zersetzung.

Der thermische Freisetzungsvorversuch an Salzgesteinen lässt eine Fähigkeit zur Speicherung von Gasen im Salzgestein in begrenztem Umfang als möglich erscheinen.

Exemplar für BMBF und BMU

4 METHODIK

4.1 Szenario

Das Szenario setzt die Umsetzung der geplanten technischen Maßnahmen des Schließungskonzepts voraus /GSF 05/.

- gezieltes Einbringen eines an $MgCl_2$ gesättigten Schutzfluids,
- Einbau von Strömungsbarrieren in söhlige Zugänge der Einlagerungsbereiche
- Einbringen von Mg-Depots in unverfüllte Resthohlräume der Einlagerungskammern.

Die zeitliche Abfolge ergibt sich aus dem Konzept zur Schließung der Schachtanlage Asse.

Die Gasbildung findet hauptsächlich in den Einlagerungskammern des Grubengebäudes statt. Einige Einlagerungskammern werden modelltechnisch zu Einlagerungsbereichen zusammengefasst. Die Gasbildung im übrigen Grubengebäude ist aufgrund der geringen verbleibenden Mengen gasbildender Stoffe klein.

Der Verlauf der Gasbildung wird mit Hilfe der Annahme von Phasen mit konstanten physikalisch-chemischen Randbedingungen beschrieben. Dabei ist allgemein vorausgesetzt:

1. Die Abfallgebinde stehen seit der Einlagerung in Kontakt mit der Grubenluft.
2. Die oxidierenden Bedingungen begünstigen eine Zersetzung organischer Bestandteile.
3. Durch die Einlagerungstechnik und durch die Konvergenz werden die Abfallgebinde und z. T. die VBA als beschädigt betrachtet so dass ein Lösungszutritt zu den Abfällen möglich ist.

Der Ablauf der Gasbildung wird in Phasen unterschiedlicher physikalisch-chemischer Randbedingungen unterteilt.

Die kurz- und langfristigen pH-Bedingungen aufgrund der Zementkorrosion wurden in Modellrechnungen des FZK-INE /INE 03-7/, /GSF 03b/ vorgegeben. Die Lösungszusammensetzung und resultierenden pH-Bedingungen sind auf das aktuelle Schließungskonzept /GSF 05/ übertragbar /INE 05/. Tabelle 9.3 zeigt die pH-Bedingungen.

Da die theoretischen $pH(EQ3/6)$ -Werte sich von messtechnischen $pH(exp)$ -Werten unterscheiden, wurde eine näherungsweise Umrechnung durch FZK-INE vorgenommen. Diese $pH(exp)$ -Werte bilden die Grundlagen für die Beschreibung der physikalisch-chemischen Randbedingungen zur Korrosion und mikrobiellen Zersetzung.

4.1.1 Phasen der Gasbildung

Die chemischen Randbedingungen in den Einlagerungskammern sind bis zum Einstellen eines stabilen geochemischen Milieus veränderlich. Das betrifft die ersten Jahre und Jahrzehnte bis zum Abschluss der Zementkorrosion, die unterschiedlich für zementierte Abfälle und die verlorenen Betonabschirmungen (VBA) verläuft. Die Ermittlung des Gasquellterms berücksichtigt diese chemisch-physikalischen Randbedingungen in Phasen. Um die Veränderungen vereinfacht abzubilden, werden fünf Phasen mit quasi konstanten physikalisch-chemischen Randbedingungen definiert, die erfahrungsgemäß auftreten können. Die Phasen sind in Tabelle 4.1 kurz charakterisiert.

Tabelle 4.1: Abfolge der Gasbildungsphasen

Phase	Charakterisierung
1	aerob, trocken
2	aerob, geflutet
3	anaerob, trocken
4	anaerob, geflutet, ohne VBA
5	anaerob, geflutet, mit VBA

Die zeitliche Abfolge dieser Phasen ist für die Umsetzung des Schließungskonzepts für die Einlagerungsbereiche LAW (Lagerkammern der 750 m- und 725 m-Sohle) und MAW (Lagerkammer 8a/511 m-Sohle) in Tabelle 4.2 gezeigt. Der Ablauf wird durch eine Abfolge der Phasen 1, 2, 4 und 5 beschrieben. Die Phase 3 entfällt für die LAW-Einlagerungskammern und für die Füllung der MAW-Kammer mit Schutzfluid.

Tabelle 4.2: Abfolge der Gasbildungsphasen bei Umsetzung des Schließungskonzepts

Phase	Charakterisierung	LAW ¹⁾	MAW ¹⁾
1	aerob, trocken	1979 - 2008	1979 – 2012
2	aerob, geflutet	2008 - 2009	2012 – 2013
3	anaerob, trocken	-	-
4	anaerob, geflutet, zementkonditioniert	2009 – X ²⁾	> 2013
5	anaerob, geflutet, Zementkorrosion abgeschlossen	> X ²⁾	-

¹⁾ LAW = low active waste, MAW = medium active waste

²⁾ X = Zeitpunkt der vollständigen Umsetzung des Zements auch der VBA-Gebinde

4.1.1.1 Phase 1

Bis zur Einbringung des Schutzfluids stehen die Abfälle im trockenen Versatz bzw. in der durch die Bewetterung gegebenen Atmosphäre der Einlagerungskammern. Es ist davon auszugehen, dass die Abfallfässer undicht sind und somit eine Übereinstimmung zwischen Fassatmosphäre und Kammeratmosphäre besteht.

Die Atmosphäre der Einlagerungskammer steht über offene Verbindungen im Gleichgewicht mit der Grubenluft und ist somit oxidierend. Die für die Gasbildung erforderliche Feuchte steht nur aus der Restfeuchte des Abfalls und der Feuchte der Grubenwetter zur Verfügung.

Das chemische Milieu in dieser Phase wird von den Abfällen selbst bestimmt. Eine Beeinflussung durch die Außenatmosphäre erfolgt bis auf den Luftaustausch nicht.

Die Phase des Zeitraums vom Einlagerungsende bis zum Verschluss der Einlagerungsbereiche oder bis zum Lösungszutritt in die Einlagerungskammern ist somit aerob-trocken.

Der Beginn der Phase 1 (aerobe Bedingungen) entspricht dem Ende der Einlagerung im Jahr 1979 und dem Zeitpunkt t_0 für die Berechnung der Gasbildungsprozesse.

Die Verfügbarkeit von Sauerstoff bewirkt unter diesen Bedingungen, dass die Metallkorrosion nahezu ausschließlich durch Reduktion von Sauerstoff und damit praktisch ohne Gasbildung erfolgt. Da davon ausgegangen wird, dass die Fässer bei der Einlagerung undicht wurden, wird aerobe Korrosion an allen Flächen außer den Metallflächen in VBA (Bewehrungsstahl, Fässer) unterstellt.

Die chemischen Randbedingungen werden von Zement, von trockenem Salzgrus und nicht zementiertem Abfall bestimmt. Vor Einbringen des Mg-Depots und des Schutzfluids (Phase 1) gilt für Zement ein pH von 11-13 sowie für Salzgrus und chemisch nicht reaktiven Abfall etwa pH 7-8. Diese pH-Werte werden zur Bestimmung der Korrosionsrate zugrunde gelegt.

4.1.1.2 Phase 2

Die Abfallgebände stehen nach Einbringung des Schutzfluids in die Einlagerungskammern in Kontakt mit Versatzstoffen, Schutzfluid und der Grubenatmosphäre. Die Einlagerungskammern besitzen nun – im Unterschied zu Phase 1 – ein praktisch unbegrenztes Feuchtereservoir. Da die Behälter (und z.T. auch die VBA-Gebäude) als undicht betrachtet werden, dringt Salzlösung auch in die Behälter ein.

Der pH-Wert der Schutzfluidlösung wird in dieser Phase durch die Wechselwirkung mit Zement und Brucit eingestellt und führt schon bei einer sehr geringen Umsetzung zu $\text{pH} > 6,5$.

Sauerstoff wird über das Schutzfluid in die Einlagerungskammer eingetragen und befindet sich zusätzlich im Porenraum von Abfall und Versatz (Restgassättigung). Der Sauerstoffgehalt führt zu kurzfristig oxidierenden Redoxverhältnissen.

Diese Milieubedingungen gelten für das Einbringen des Schutzfluids in die Einlagerungskammern bis zum vollständigen Verbrauch des Sauerstoffs. Der Zeitraum ist vergleichsweise kurz und typischerweise kleiner als ein Jahr.

4.1.1.3 Phase 3

Die anaerob-trockene Phase beschreibt den Zeitraum nach einem vollständigen Sauerstoffverbrauch (aerob-trockene Phase 1) innerhalb der Einlagerungskammern durch Korrosion und mikrobielle Prozesse. Diese Verhältnisse treten in den LAW-Einlagerungskammern nur bei Ausfall des Schließungskonzepts auf. Die Phase 3 wird daher nicht betrachtet.

Im vorliegenden Bericht wird für die realistische Gasbildung in der Einlagerungskammer 8a/511 eine Füllung mit Schutzfluid angenommen, d.h. Phase 3 entfällt auch hier. Aus den Modellrechnungen zum Gas- und Fluidtransport /ALS 05/ ergibt sich, dass bei einer Verfüllung des verfügbaren Resthohlraums mit Sorelbeton für die Einlagerungskammer 8a/511 von trockenen Verhältnissen auszugehen ist. Die für diese Verhältnisse berechnete Gasbildung d.h. unter Berücksichtigung der Phase 3 ist in /BRA 04/ dokumentiert.

4.1.1.4 Phase 4

Die Einlagerungskammern sind mit Schutzfluid und Mg-Depot gefüllt. Der Sauerstoff der Lösung und der irreduziblen Restgassättigung ist verbraucht. Die Einlagerungskammern haben unter reduzierenden Bedingungen ein unbegrenztes Feuchtereservoir für die Gasbildung.

Die Lösung korrodiert die zementierten bzw. betonierten Abfallgebinde. Die Dauer der Zementkorrosion wird mit ca. 6-50 Jahren (kammerspezifisch) angenommen. Die Zementkorrosion bestimmt den pH-Wert des geochemischen Milieus. Ein pH-Wert von > 6,5 wird schon bei sehr geringen Umsetzungsraten – d. h. praktisch sofort – erreicht. In Bereichen mit hohem Zementanteil sind auch höhere pH-Werte möglich. Die Milieubedingungen der Phase 4 beschreiben den stationären Zustand des Kurzzeitquellterms nach der vollständigen Umsetzung des Zements aus den Abfallgebänden ohne Berücksichtigung des Zements der VBA.

Tabelle 4.3 zeigt die so abgeleiteten kammerspezifischen pH(exp)-Werte des Kurzzeitquellterms /INE 03-7/.

Die pH-Werte variieren in Phase 4 von 6,5 bis 8,2. Ausnahme ist die Kammer 1/750 mit einem pH = 10,1.

Tabelle 4.3: Kammerspezifische pH(exp)-Werte der Phase 4 /INE 03-7/

Einlagerungskammer	pH (exp)
1/750	10,1
2/750	8,1
4/750	8,2
5/750	6,9
6/750	6,8
7/750	6,5
8/750	6,8
10/750	6,7
11/750	7,2
12/750	7,8
2/750 i. Na ₂	7,3
7/725 i. Na ₂	7,1
8a/511	6,8

Den pH(exp)-Werten werden Korrosionsraten für Eisen anhand der ISTec-Funktion (siehe Kapitel 4.4.4 und Bild 4–6) zugeordnet.

4.1.1.5 Phase 5

In der Phase 5 wird angenommen, dass der Beton der zementierten Abfälle und der VBA's vollständig korrodiert ist und ein stabiles geochemisches Milieu vorliegt. Es steht ein unbegrenztes Feuchtereservoir zur Verfügung.

Je nach Verhältnis von Lösungsvolumen im Porenraum und Zementmenge erfolgt eine Veränderung des pH-Wertes im Vergleich zu Phase 4. Tabelle 4.4 zeigt die abgeleiteten kammerspezifischen pH(exp)-Werte des Langzeitquellterms /INE 03-7/.

In den meisten Einlagerungskammern verändert sich der pH(exp)-Wert aufgrund des Fehlens von VBA-Gebinden nicht bzw. der pH(exp)-Wert wird durch die Korrosion der VBA-Gebinde im Vergleich zur Phase 4 nur geringfügig verändert und verbleibt im schwach alkalischen Milieu.

Die Zementkorrosion der VBA-Gebinde verursacht nach deren vollständigem Umsatz in den Einlagerungskammern 5/750, 6/750, 7/750, 11/750 und 12/750 im Vergleich zur Phase 4 einen signifikanten Anstieg des pH(exp)-Wertes in ein alkalischeres Milieu.

Den pH(exp)-Werten werden Korrosionsraten anhand der ISTec-Funktion (siehe Kapitel 4.4.4 und Bild 4–6) zugeordnet. Die Korrosionsrate verringert sich bei steigendem pH unter anaeroben Bedingungen als bestimmende physikalisch-chemische Randbedingung durch Passivierung.

Tabelle 4.4: Kammerspezifische pH(exp)-Werte der Phase 5 /INE 03-7/

Einlagerungskammer	pH-Wert
1/750	10,1
2/750	8,1
4/750	8,2
5/750	7,3
6/750	10,0
7/750	8,0
8/750	6,8
10/750	6,7
11/750	10,1
12/750	8,2
2/750 i. Na2	7,3
7/725 i. Na2	7,1
8a/511	6,8

4.2 Abfallinventar und radionuklidspezifisches Aktivitätsinventar

Das Abfallinventar der Einlagerungskammern zur Ermittlung der Gasbildung wurde nach Vorgaben vom FB Asse tabellarisch zur Verfügung gestellt und ist nach /BUC 04/ ermittelt. Die Angaben finden sich in Tabelle 9.1 im Anhang.

Die verbleibenden Restmaterialien in der Schachtanlage Asse außerhalb der Einlagerungskammern, die für Gasbildung von Bedeutung sind, wurden dem Bericht /GSF 03a/ entnommen.

Das nuklidspezifische Aktivitätsinventar je Einlagerungskammer nach /GER 02/ wurde vom FB Asse zur Verfügung gestellt. Die Angaben finden sich in Tabelle 9.2 im Anhang. Die Aktivitätsangaben sind auf den Stichtag 01.01.2005 bezogen und berücksichtigen neben der Aktivitätsabnahme der Einzelnuclidaktivitäten durch den radioaktiven Zerfall auch den Aktivitätsaufbau von Pb-210 aus Ra-226, Np-237 aus Am-241 und Pu-241 sowie Am-241 aus Pu-241 seit dem Zeitpunkt der Einlagerung. Ein Aktivitätsaufbau des Ra-226 aus U-234 (über Th-230) sowie aus U-238 (über U-234 und Th-230) ist nicht berücksichtigt.

Das Aktivitätsinventar umfasst insgesamt 25 β/γ -Strahler und 20 α -Strahler.

4.3 Metallzusammensetzung und -oberfläche

Die zeitliche Abschätzung der Gasbildung durch Metallkorrosion setzt eine Abschätzung der korrodierenden Metalloberfläche voraus. Die Ermittlung der Oberfläche des in den Abfällen korrodierenden Metalls erfolgt nach zwei Ansätzen:

- Abschätzung der mittleren Blechstärken und anschließende Berechnung der Oberfläche anhand der Abfallzusammensetzung
- Rückschluss auf die Metalloberfläche aus experimentellen Gasbildungsmessungen an realen Abfällen bekannter Zusammensetzung

Diese Abschätzung und die Berechnung der Oberfläche des Eisens der Verpackung (Fässer) wird nachfolgend dargestellt.

4.3.1.1 Blechstärken und Metalloberflächen in den eingelagerten Abfällen

/GRO 92/ hat im Auftrag der NAGRA Abschätzungen für schweizerische Abfälle vorgenommen. Die dort betrachtete Abfallgruppe BA-5 besteht im Wesentlichen aus zementierten Metallabfällen (feste, nicht brennbare Betriebsabfälle in einer Zementmatrix mit hohem Stahl- bzw. Metallanteil). Die im Abfall befindlichen Metalle haben ein Oberflächen/Metallmasse-Verhältnis von 110 m²/t Eisen (Stahl) und 50 m²/t Aluminium. Dies entspricht mittleren Blechstärken von etwa 2,3 mm für Eisen (Stahl) und 15 mm für Aluminium.

Nach Vermerk /20/ in /NOA 00/ liegt eine Oberfläche von 84 m²/t (660 m²/m³) für Eisen und 420 m²/t (1140 m²/m³) für Aluminium vor. Die angegebenen Mittelwerte sind für Aluminium vermutlich aufgrund der Annahme, dass es sich vorwiegend um Folien handelt, um einen Faktor 10 größer als für die schweizerischen Abfälle ermittelten Werte.

Die mittleren H₂-Gasbildungsraten betragen für hochdruckverpressten Metallschrott 13 l/Fass/a (90% der Fässer lagen unter 20 l/Fass/a) und für kompaktierten Mischabfall 4 l/Fass/a /KAN 99/. Aus der experimentell bestimmten Gasbildungsrate von 0,035 ml/m²/h für die Wasserstoffentwicklung durch Korrosion /SCH 97/ folgt für die Abfälle eine Metalloberfläche von 42 m²/Fass (hochdruckverpresst) bzw. 13 m²/Fass (kompaktierter Mischabfall). Hiervon müssen noch etwa 2 m² der Fassinnenfläche abgezogen werden. Bei einer mittleren Eisenmenge von 372 kg/Fass ergibt sich somit eine Oberfläche von 107 m²/t.

Die abgeschätzten Gesamtoberflächen eisenhaltiger Abfälle nach verschiedenen Autoren und Methoden liegen in guter Übereinstimmung bei 84, 107 und 110 m²/t. Sie sind somit plausibel. Die Berechnung der Gesamtoberfläche des Eisens in den eingelagerten Abfällen der Schachtanlage Asse erfolgt mit 100 m²/t.

Die so ermittelte absolute Gesamtoberfläche der eingelagerten Abfälle (Eisen, Aluminium) wird auf Blechstärken gemäß Tabelle 4.5 pauschal umgerechnet, die die Abhängigkeit von Volumen, Dichte und Flächen unter Vernachlässigung von Kantenflächen berücksichtigt.

Aluminium wird hauptsächlich für Folien verwendet und ist deshalb in der Tabelle 4.5 mit einer „Blechstärke“ von 0,1 mm angegeben. Diese „Blechstärke“ hat den größten Oberflächenanteil trotz eines geringen Massenanteils.

Tabelle 4.5: Aufteilung der Metalloberflächen nach Blechstärken der Abfälle

Blechstärke	Fläche (Eisen)	Fläche (Aluminium)
0,1 mm	-	69,0 %
1,5 mm	87,0 %	-
5 mm	8,8 %	27,6 %
10 mm	3,2 %	2,8 %
50 mm	1 %	0,7 %

4.3.1.2 Blechstärken und Metalloberflächen der Verpackungsmaterialien

Die Verpackung (Fässer) enthält fast ausschließlich Eisen als Metall. Das Eisen der Verpackung wird in Blechstärken bis 1,5 mm, 1,5 – 3 mm und 3 – 5 mm eingeteilt. Diese Gliederung entspricht den gängigen Blechstärken von 200 l – Fässern.

Die Fläche der metallischen Bestandteile der Verpackung (Eisen) ist aus dem Anteil von Mantel-, Boden- und Deckelflächen eines 200 l – Fasses und den Blechstärken berechnet. Sie beträgt rd. 59 m²/t (Fläche des Blechs). Die Gesamtoberfläche beträgt unter Vernachlässigung von Kantenflächen rd. 118 m²/t. Die Tabelle 4.6 zeigt die Umrechnung auf Blechstärken für Fässer.

Tabelle 4.6: Aufteilung der Metalloberflächen nach Blechstärken der Verpackung

Blechstärke	Fläche (Eisen)
1,5 mm	72,5 %
3 mm	14,5 %
5 mm	13,0 %

4.3.1.3 Blechstärken und Metalloberflächen der in der Grube verbleibenden Stahlmassen außerhalb der Einlagerungskammern

Die in der restlichen Grube verbleibenden Stahlmassen /GSF 03a/ wurden für die Berechnung der Gasbildungsrate durch Korrosion in Abhängigkeit der Form unter Massenerhalt auf Blechstärken und Oberflächen umgerechnet.

4.4 Korrosionsraten

Im Folgenden werden Korrosionsraten des Eisens und Aluminiums für aerob-trockene, aerob-feuchte, anaerob-trockene und anaerob-feuchte Bedingungen abgeleitet:

4.4.1 Phase 1: Aerob-trockene Bedingungen

Die aerob-trockene Korrosion ist bei Temperaturen um 35 °C in der Schachtanlage Asse gering. Die Korrosionsraten liegen nahe oder sogar unterhalb der experimentellen Nachweisgrenze. Dies gilt für die Zeit vor der Einbringung des Schutzfluids, da nur wenig Feuchtigkeit für eine Korrosion zur Verfügung steht, wie zum Beispiel die in den Abfällen und in der Luft vorhandene Feuchte. Die Korrosion findet ohne Gasbildung statt.

Die verwendeten Korrosionsraten unter aerob-trockenen Bedingungen zeigt die Tabelle 4.7. Die Werte basieren auf Messungen des Forschungszentrums Karlsruhe /HAU 88/ in aerobem Milieu an Proben sowie von /FUJ 97/ zum Einfluss der Zementierung. Neuere Studien /SCH 97/ berücksichtigen lediglich **anaerob-trockene** Bedingungen.

Tabelle 4.7: Korrosionsraten bei 35°C für aerob-trockene Bedingungen

Korrosionsmedium	Eisen [$\mu\text{m/a}$]	Aluminium [$\mu\text{m/a}$]
Salzgrus	<0,1	0
Zement	0	1*

*abgeleitet

In Zement konnte keinerlei Anzeichen von Flächenkorrosion festgestellt werden. Deshalb wird die Korrosionsrate Null angenommen.

Aluminium bildet einen stabilen Oxidfilm an der Luft, der nicht merklich korrodiert /POU 74/. Werte aus Messungen unter aerob-trockenen Bedingungen in Zement liegen nicht vor. Lediglich unter anaerob-trockenen Bedingungen sind Korrosionsraten von 1-10 $\mu\text{m/a}$ für Aluminium in Zement gemessen worden /FUJ 97/. Das Pourbaix-Diagramm für Aluminium im Bild 4-1 zeigt, dass in dem für Zement typischen pH-Bereich von 10-12 unabhängig vom Eh-Wert für aerobe oder anaerobe Verhältnisse keine Passivierung eintritt. Die Korrosionsrate von 1 $\mu\text{m/a}$ wird als plausibel angesehen, da Aluminium an der Luft den bereits genannten Oxidfilm bildet, der unter trockenen Bedingungen nur teilweise durch die alkalische Korrosionsmatrix Zement angegriffen wird. Daher wird die Korrosionsrate aus den Angaben für die nachfolgenden, anaeroben Bedingungen (Kap. 4.4.3ff) auch für aerobe Bedingungen übernommen.

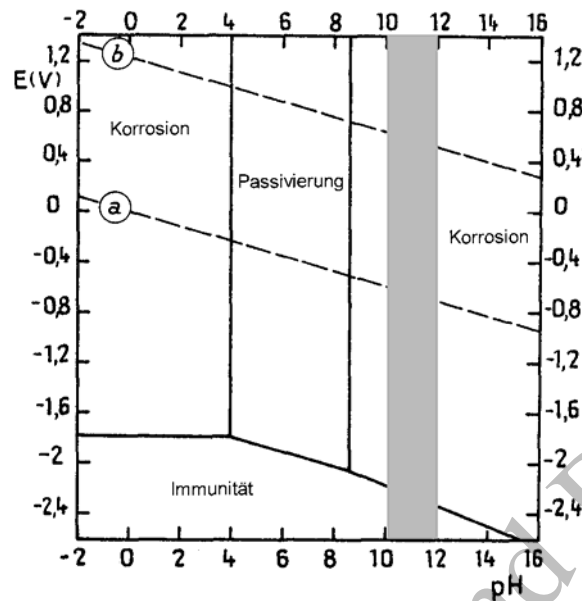


Bild 4–1: Pourbaix-Diagramm Aluminium/Wasser

4.4.2 Phase 2: Aerob-feuchte Bedingungen

Aerob-feuchte Bedingungen treten kurzzeitig während des Einbringens von Schutzfluid auf. Die Korrosionsgeschwindigkeit von Eisen in Salzlauge bei aerob-feuchten Bedingungen wurde von /HER 89/ experimentell untersucht. Neuere Untersuchungen unter **aerob**-feuchten Bedingungen sind nicht bekannt. Die Proben waren niedrig legierte Stähle. Die Untersuchungen wurden über eine Versuchsdauer von 1000 h bzw. 2000 h in ERAM-Steinsalzlösung und Q-Lauge durchgeführt. Ergänzend zu den Versuchen bei 20°C wurden auch Messungen bei 90°C angestellt. In /SCH 88b/ wird darüber hinaus über vergleichbare Messungen bei 90°C mit Versuchszeiten zwischen 100 und 2000 h berichtet.

Die gemessenen Korrosionsraten für Eisen in aerob-feuchtem Milieu sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst. Die Korrosionsrate nimmt mit steigender Temperatur von 20 auf 90°C nur um den Faktor 2 zu.

Die Untersuchungen zeigen weiter, dass in aerobem Milieu der Einfluss der zugegebenen Lösung (ERAM-Steinsalz-, $MgCl_2$ -, Q-Lösung) bei 20°C auf die Korrosionsrate von Eisen vernachlässigbar ist. Erst bei 90°C erhöht sich die Korrosionsrate in $MgCl_2$ - und Q-Lösung um etwa eine Größenordnung im Vergleich zur NaCl-Lösung.

Die bei 20°C festgestellten Korrosionsraten für Eisen werden daher für die Schachtanlage Asse bei 35°C übernommen.

Tabelle 4.8: Korrosionsraten von niedrig legiertem Stahl in aerob-feuchten Bedingungen bei pH 7

Material	Temperatur	Messdauer	Korrosionsrate	Literatur
	[°C]	[h]	[µm/a]	
Eisen (Stahl)	20	1000	14	/HER 89/
Eisen (Stahl)	90	2040	29	/HER 89/
Eisen (Stahl)	90	2000	31	/SCH 88b/

/SCH 97/ gibt für Aluminium in NaCl- und MgCl₂-reicher Lösung Korrosionsraten von 1,6 bis 1,8 µm/a unter anaeroben Bedingungen bei 90°C an. Das Pourbaix-Diagramm für Aluminium im Bild 4–1 zeigt, dass in dem für Zement typischen pH-Bereich von 10-12 unabhängig vom Eh-Wert für aerobe oder anaerobe Bedingungen keine Passivierung eintritt. Diese Korrosionsraten können auf aerobe Bedingungen in der SchachtanlageASSE übertragen werden. Messwerte, die bei sehr niedrigen pH-Werten < 4 in Mg-reichen Laugen entstanden, werden nicht berücksichtigt, da diese Bedingungen in der SchachtanlageASSE bei Umsetzung des Schließungskonzepts in den Einlagerungskammern nicht zu erwarten sind.

Die Umrechnung der Korrosionsrate auf ca. 35°C erfolgt näherungsweise mit der Arrhenius-Beziehung nach /PEA 95/:

$$d = A \cdot e^{-\frac{Q_n}{RT}}$$

mit d = Korrosionsrate, A = Materialkonstante, Q = Aktivierungsenergie, n = umgesetzte Einheiten, R = allgemeine Gaskonstante, T = absolute Temperatur.

Für Q wird ein Wert von 18,7 kcal/mol nach /WEF 81/ zugrunde gelegt. Für n lässt sich aus /PEA 95/ ein mittlerer Wert von 0,41 ableiten. Damit ist Q*n/R gleich 3860 K. Die Korrosionsraten bei 35°C und 90°C unterscheiden sich somit um den Faktor 6,7. Angewandt auf die von /SCH 97/ gemessenen Werte bedeutet das eine Korrosionsrate von 0,25 µm/a für Aluminium bei 35°C.

Die Tabelle 4.9 zeigt die in den nachfolgenden Berechnungen verwendeten Korrosionsraten für aerob-feuchte Bedingungen. In dieser Phase findet keine Gasbildung statt.

Tabelle 4.9: Korrosionsraten für aerob-feuchte Bedingungen (35°C)

Material	Eisen [µm/a]	Aluminium [µm/a]
Salzgrus	14	0,25
Zement	0	1

4.4.3 Phase 3: Anaerob-trockene Bedingungen

Die Ableitung der Korrosions- und Gasbildungsraten für anaerob-trockene Bedingungen beruht auf Messungen der Wasserstoffbildung in Salzgrus nach /SCH 97/. Untersucht wurden die Baustähle 1.0038 und 1.6210, die dem Metall der Verpackung der eingelagerten Abfälle vergleichbar sind und der Baustahl 0.7043. Korrosions- und Gasbildungsraten wurden für Temperaturen von 23°C, 60°C und 90°C bestimmt. Dabei lagen die Messwerte zur Gasbildung bei 23°C unter der Nachweisgrenze von ca. 1,75 l/m²/a.

Die Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffbildung durch Eisenkorrosion an Baustählen kann näherungsweise mit einer Exponentialfunktion (siehe aerob-feuchte Bedingungen) nach Arrhenius beschrieben werden. Extrapoliert man auf dieser Grundlage von höheren Temperaturen auf 35°C, ergibt sich für Eisen in Salzgrus eine Gasbildungsrate von etwa 0,12 l/m²/a (Bild 4–2).

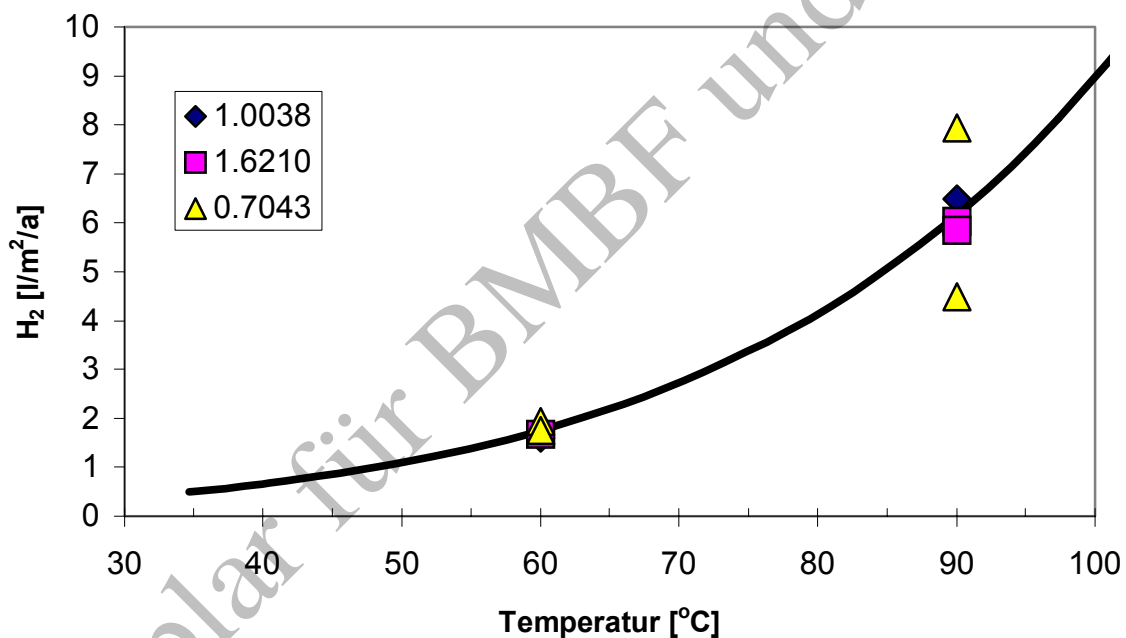
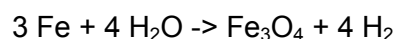


Bild 4–2: Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffbildungsrate für Eisen in Salzgrus unter anaerob-trockenen Bedingungen

Die Umrechnung der Wasserstoffbildungsrate B_{H_2} [l/m²/a] auf eine Eisenkorrosionsrate K_{Fe} [µm/a] geschieht für die Bildung von Magnetit:



und erfolgt nach

$$K_{Fe} = \frac{3}{4} * \frac{B_{H_2} * M_{Fe}}{22,4 * l * mol^{-1} * \rho_{Fe}}$$

(M_{Fe} : Molmasse Eisen [57 g/mol], ρ_{Fe} : Dichte Eisen [7,8 g/m³])

In Salzgrus ergibt sich damit eine Korrosionsrate von 0,03 $\mu\text{m/a}$ für Eisen.

Da der Großteil der eingelagerten Abfälle in der Schachtanlage Asse zementiert vorliegt, sind Daten über Korrosions- bzw. Gasbildungsraten in Zement wichtig. Eisen hat nach /KRE 93/ Gasbildungsraten von 0,023 - 0,045 $\text{l H}_2/\text{m}^2/\text{a}$ bzw. Korrosionsraten von 0,0073 - 0,014 $\mu\text{m/a}$ für pH-Werte um 13. Abweichende Einzelmessungen mit geringeren Gasbildungs- bzw. Korrosionsraten wurden festgestellt.

Korrosionsraten für Aluminium in Salzgrus sind nicht bekannt. Unter der Annahme dass die vorhandene passivierende Oxidschicht des Aluminiums unter anaeroben Bedingungen erhalten bleibt, werden die gleichen Korrosionsraten wie unter aerob-trockenen Bedingungen angenommen. Eine Gasbildung erfolgt nicht. Die anaerob-trockenen Bedingungen treten bei Umsetzung des Schließungskonzeptes nicht auf.

Die Korrosionsraten für Aluminium in Zement werden wie für die aerob-trockenen und aerob-feuchten Bedingungen aus /FUJ 97/ abgeleitet. Da unter alkalisch-anaeroben Bedingungen der Oxidschutzschicht von Aluminium vermutlich nicht erhalten bleibt, wird für die Korrosions- bzw. Gasbildungsrate der Mittelwert aus niedrigster und höchster Korrosionsrate unter anaerob-**feuchten** Bedingungen (1-10 $\mu\text{m/a}$) angenommen.

Tabelle 4.10 zeigt die Korrosions- und Gasbildungsraten für anaerob-trockene Bedingungen in der Schachtanlage Asse.

Tabelle 4.10: Gasbildungs- und Korrosionsraten für anaerob-trockene Bedingungen

Material	Eisen		Aluminium	
	$[\mu\text{m/a}]$	$[\text{l H}_2/\text{m}^2/\text{a}]$	$[\mu\text{m/a}]$	$[\text{l H}_2/\text{m}^2/\text{a}]$
Salzgrus	0,04	0,12	1	0
Zement	0,007	0,028	5,5	19

4.4.4 Phase 4 und 5: Anaerob-feuchte Bedingungen

Korrosionsraten für Eisen unter anaerob-feuchten Bedingungen sind experimentell unter anderem durch /SCH 97/, /SCH 88b/ und /KRE 93/ bestimmt worden.

Die grundsätzliche Abhängigkeit der Korrosionsrate bzw. Gasbildungsrate von pH und Eh kann für praktische Zwecke durch eine Funktion $K[\mu\text{m/a}] = f(\text{Eh}, \text{pH})$ beschrieben werden. Die Ableitung erfolgt aus einer Auswertung von Messwerten zur Eisenkorrosion in salinaren Lösungen /RIR 01/. Die Ableitung der Funktion $K[\mu\text{m/a}] = f(\text{Eh}, \text{pH})$ beruht auf etwa 70 Messungen. Das Bild 4-3 zeigt die Korrelation der pH- und Eh-Werte der Messungen der Eisenkorrosion /RIR 01/ im Pourbaix-Diagramm, die zur Ableitung der Funktion verwendet wurden.

Der Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und Eh-Wert ist offensichtlich. Ein höherer pH-Wert korreliert mit niedrigeren Eh-Werten.

Die Umrechnung der Korrosionsrate in eine langfristige Gasbildungsrate und umgekehrt erfolgt stöchiometrisch unter Bildung von Magnetit nach:



und

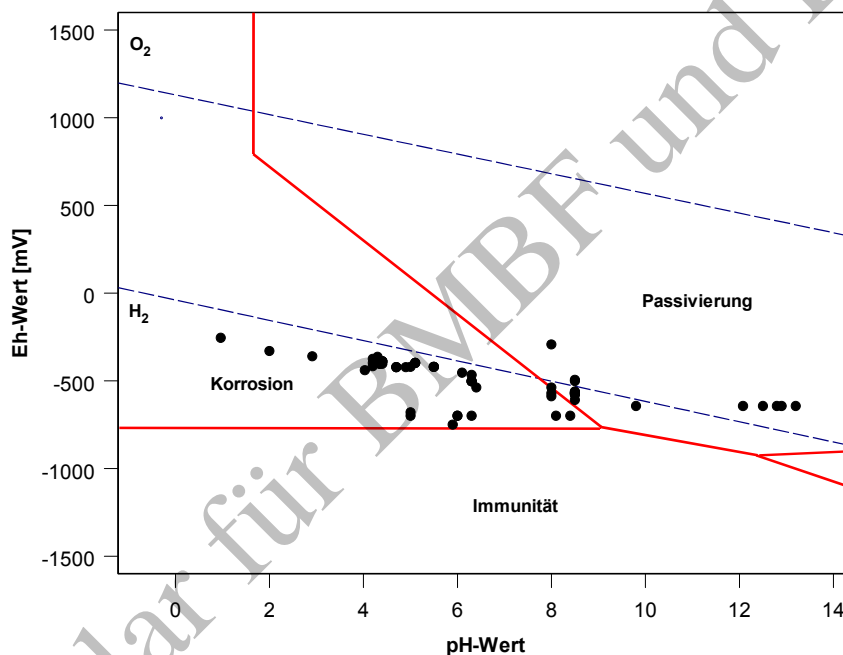
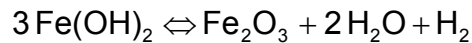


Bild 4–3: Korrelation der pH- und Eh-Werte zur Ableitung der ISTec-Funktion

Das Bild 4–4 zeigt die zugehörige Korrosionsrate der Messungen in logarithmischer Skalierung und in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Korrosionsrate nimmt mit Zunahme des pH-Wertes von 2 auf pH 12 um rd. fünf Größenordnungen ab.

Das Bild 4–5 zeigt in gleicher Weise die Korrosionsrate in logarithmischer Skalierung in Abhängigkeit vom Eh-Wert. Die Korrosionsrate nimmt mit Zunahme des Eh-Wertes von -700 auf -300 mV um rd. drei Größenordnungen zu.

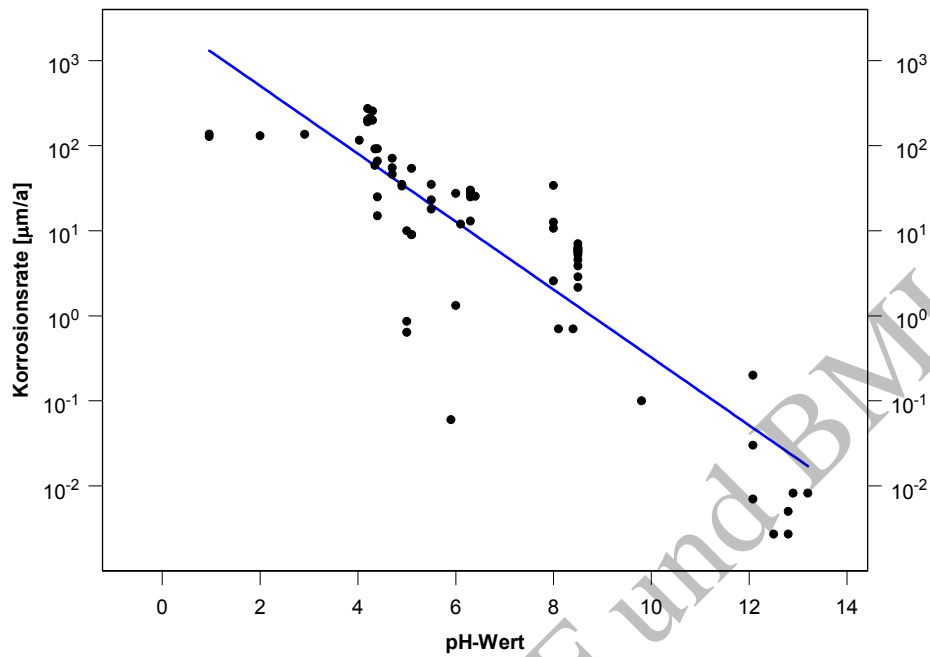


Bild 4–4: Abhängigkeit der Korrosionsrate vom pH-Wert

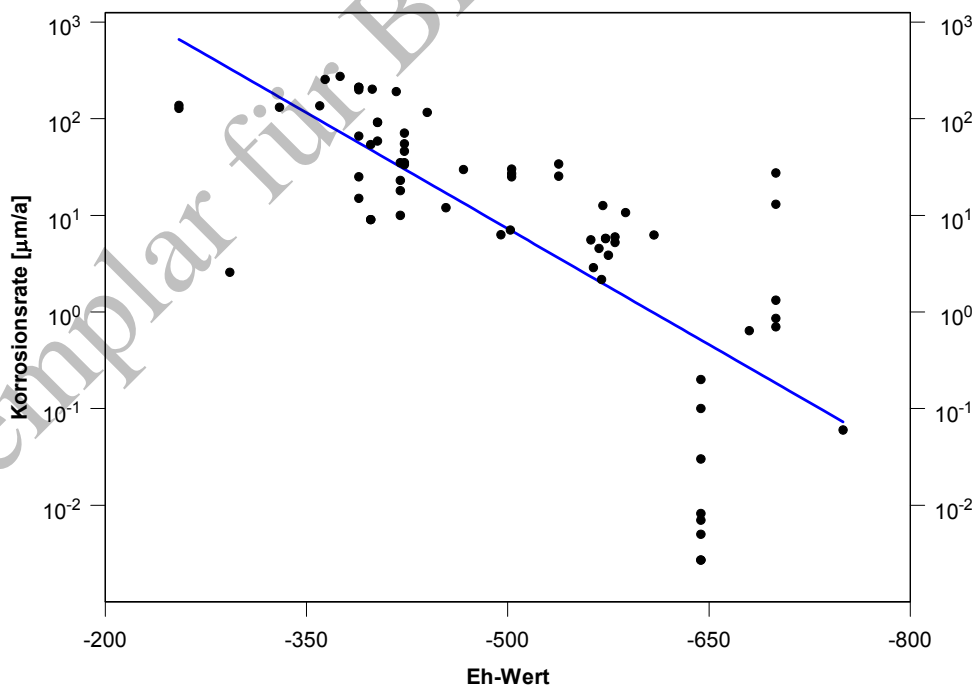


Bild 4–5: Abhängigkeit der Korrosionsrate vom Eh-Wert

Aufgrund des bereits beschriebenen Zusammenhangs zwischen pH-Wert und Eh-Wert nach der Nernst-Gleichung, der auch in Bild 4–3 zu erkennen ist, können beide Abhängigkeiten in einer Funktion für praktische Zwecke zur Beschreibung der pH-Abhängigkeit der Eisenkorrosion zusammengefasst werden.

Diese Funktion wird hier vereinfachend ISTec-Funktion genannt und beschreibt den Zusammenhang zwischen pH(exp)-Wert und Korrosionsrate unter anaerob-feuchten Bedingungen in salinaren Lösungen. Die Umrechnung in eine Gasbildungsrate erfolgt stöchiometrisch.

Das Bild 4–6 zeigt die ISTec-Funktion bis pH 10. Die ISTec-Funktion berücksichtigt die pH-Abhängigkeit des Eh-Wertes durch einen bei pH 7 normierten Korrekturfaktor. Die Korrektur wird mit zunehmenden pH größer.

Die Tabelle 4.11 zeigt einen Vergleich der berechneten Korrosionsraten nach der ISTec-Funktion mit Literaturangaben. Der Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung mit Ausnahme im stark alkalischen Bereich. Eine Anwendung der ISTec-Funktion zur Berechnung der Gasbildung über die Korrosionsraten unter Verwendung der kammer-spezifischen pH(exp)-Werte nach Einstellung des geochemischen Gleichgewichts /INE 03-7/ ist somit näherungsweise möglich.

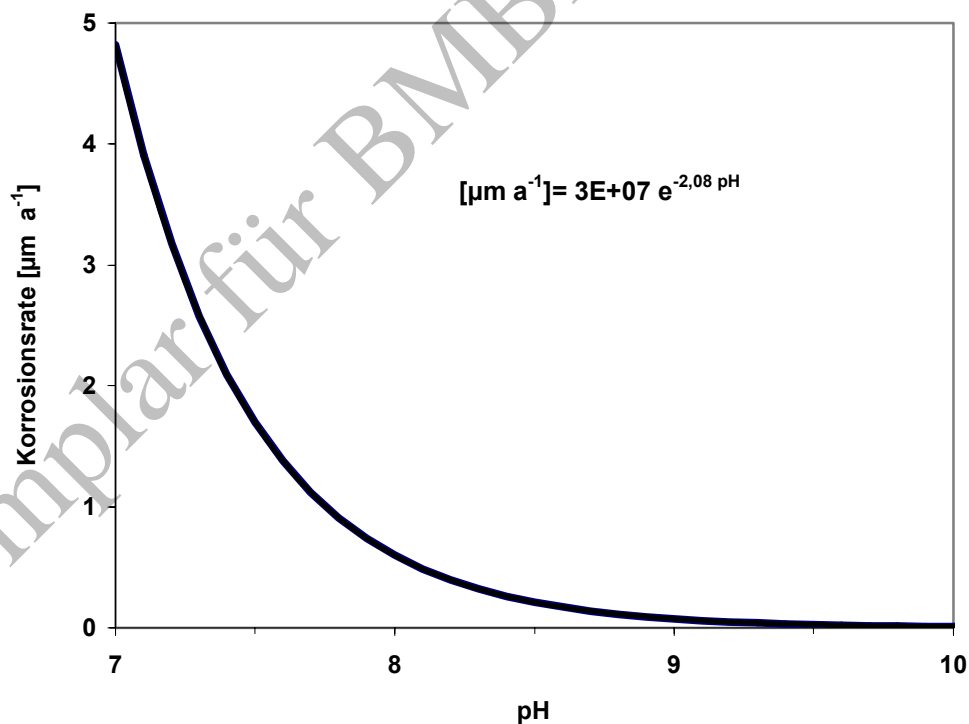


Bild 4–6: Korrosionsrate von Eisen in Abhängigkeit vom pH-Wert (ISTec-Funktion)

Tabelle 4.11: Korrosionsraten für Eisen unter anaerob-feuchten Bedingungen im Vergleich

Eisen	ISTec-Funktion	Literatur	
	[$\mu\text{m/a}$]	[$\mu\text{m/a}$]	Quelle
pH 7	5,1	3,6	/SCH 88a/
pH 7-8,5	-	5,3	/SCH 97/ (Q-Lösung)
pH 8,5	0,2	1,4	/SCH 88a/
pH 10	0,0032	< 0,04	/SCH 88a/
pH 12-13	-	0,007	/KRE 93/

Die Korrosion- und Gasbildungsrate für Aluminium für den pH-Bereich 6,5 bis 8 ist aus /SCH 97/ abgeleitet wie für aerob-feuchte Bedingungen beschrieben. Die Korrosions- und Gasbildungsraten von Aluminium bei pH 8 bis 9 sind Mittelwerte aus Untersuchungen über das Korrosionsverhalten des Aluminium in Gegenwart von Zementmörtel /FUJ 97/.

Der Zusammenhang zwischen Korrosionsrate und Gasbildungsrate für Aluminium ist unterstöchiometrisch. Dies berücksichtigt Nebenreaktionen, die ohne Gasbildung ablaufen.

Die Korrosionsraten des Aluminiums bei pH = 6,5 – 8,5 und in einem stark alkalischen Milieu (pH > 10) sind extrem unterschiedlich. Im stark alkalischen Milieu wird eine hohe Korrosionsrate angenommen, die einer sofortigen und vollständigen Korrosion mit einer stöchiometrischen Wasserstoffgasentwicklung von 1,3 m³/kg Al entspricht.

Tabelle 4.12: Verwendete Korrosionsraten für Aluminium unter anaerob-feuchten Bedingungen

Aluminium	Korrosion	Gasbildung
pH	[$\mu\text{m/a}$]	[l H ₂ /m ² /a]
6,5-8	0,25	0,49
8-10	5,5	19
>10	10000	33800

4.4.5 Korrosionsraten für verbleibendes Eisen außerhalb der Einlagerungskammern

Die Korrosionsrate für den in der Grube verbleibenden Stahl außerhalb der Einlagerungskammern /GSF 03a/ wird für anaerob-feuchte Bedingungen abgeleitet. Eine geochemische Modellierung des pH-Wertes liegt nicht vor.

Die Abschätzung der Gasbildungsrate über die Korrosionsrate beruht gemäß den vorangegangenen Ausführungen im Wesentlichen auf dem pH-Wert.

Der pH-Wert von hoch Mg-haltigen Lösungen (z.B. Q-Lauge) ist schwach sauer, ist aber aufgrund von messtechnischen Schwierigkeiten nicht genau definiert. In der Literatur werden pH-Werte im Bereich von 4 bis 6 für unbeeinflusste Lösungen je nach Konvention zur Bestimmung von pH-Werten angegeben /KIE 98/, /FZK 01/, /INE 03-5/, /INE 03-9/.

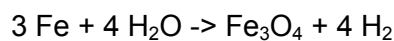
Der schwach saure pH-Wert einer hoch Mg-haltigen Lösung ist nicht gepuffert, so dass geringe Umsätze mit Zement oder Eisen bereits zu höheren pH-Werten und damit zur Verlangsamung der Korrosions- bzw. Gasbildungsrate führen /KIE 98/, /FZK 01/, /INE 03-5/, /INE 03-9/.

Die überwiegende Menge der verbleibenden Baustoffe in der Schachtanlage Asse außerhalb der Einlagerungskammern sind betonhaltige Materialien (12400 t), die den pH-Wert anheben können oder Schotter/Kies (16240 t) /GSF 03a/.

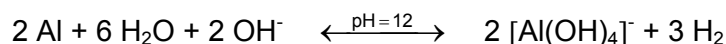
Daher wird eine pH-Bandbreite von 6 bis 7 zur Berechnung der Gasbildung verwendet.

4.4.6 Maximale Gasbildung

Die maximale Gasbildung durch Korrosion von Eisen und Aluminium wird stöchiometrisch berechnet. Sie ist unabhängig von Korrosions- bzw. Gasbildungsraten. Sie wird aus der vollständigen stöchiometrischen Umsetzung des Eisens und Aluminiums unter Wasserstoffbildung nach



und



berechnet.

Der Materialverbrauch durch Korrosion ohne Gasbildung in den Phasen 1 bis 3 und Nebenreaktionen sind nicht berücksichtigt. Die stöchiometrische Gesamtgasbildung ist daher im Vergleich höher als die kumulierte Gasbildung des modellierten zeitlichen Ablaufs der Korrosion.

4.5 Mikrobielle Zersetzung

4.5.1 Modellierung der mikrobiellen Gasbildung

Die Gasbildung und damit die Gasbildungsrate sind in der Regel am Anfang des mikrobiellen Abbaus (t_0) am höchsten und sinken anschließend ab.

Es wird zur Modellierung des zeitlichen Verlaufs der Gasbildung ein Ansatz gewählt, der aus der konventionellen Deponietechnik stammt und die Gasbildung als Sättigungsfunktion beschreibt:

$$GB(t) = A \cdot (1 - e^{-bt})$$

mit

GB(t) = kumulative Gasbildung bis zum Zeitpunkt t

A = maximale Gasbildung bei vollständiger Umsetzung [m^3/t]

b = Gasbildungskonstante [$1/\text{a}$].

Die Größen A und b sind abfallspezifisch und hängen vom chemischen Milieu ab.

Der Ableitung der Größen A und b hat daher eine wichtige Bedeutung.

Bei den abgeleiteten Werten ist folgendes zu berücksichtigen:

1. Die Werte stammen überwiegend aus Messungen unter salinaren Verhältnissen.
2. Die Ergebnisse wurden außer /SCH 01/ in Labormessungen gewonnen.
3. Die Ergebnisse in /SCH 01/ und /BRA 03/ stammen von realen Abfallgebinden nach einer Lagerzeit von mehreren Jahren.
4. Die Labormessungen wurden zum Teil von Hand aus den Ergebnisgrafiken ausgewertet, um die Gasbildungsrate zum Zeitpunkt $t=0$ abzuleiten.
5. Eine Differenzierung der pH-Abhängigkeit über Tabelle 4.13 hinaus ließ sich aus den Messwerten nicht gewinnen.

Tabelle 4.13: Initiale mikrobielle Gasbildungsrate [m³/ t Abfall/a]

Abfallart	Chemisches Milieu							
	aerob, trocken		aerob, feucht		anaerob, trocken		anaerob, feucht	
	pH 6 - 8	pH 9 - 11	pH 6 - 8	pH 9 - 11	pH 6 - 8	pH 9 - 11	pH 6 - 8	pH 9 - 11
Zellulose /FRA 97/	0,05-0,25	1,4-14	0,9-2,3	0,4-4,3	0,2-1,7	8,0	0,001-1,1	0,4-1,1
Mischabfall /MÜL 92/	0,4-1	0,17-0,3	0,54-1,8	0-1				
Mischabfall /SCH 01/					0,02	0,01		
Mischabfall /KAN 98/					1-1,6		1,4-1,7	
Mischabfall /KID 92/								3,5
Bitumen /MÜL 92/	< NWG ¹⁾		0,43		0,8-2,1		0-0,09	
Harz /BRA 03/						0,03-1,2	0,14-0,5	
Polymere (PE, PVC, Neopren) /FRA 97/			0-15,5				0-4,6	

¹⁾ NWG = Nachweisgrenze

Die Ableitung der initialen Gasbildung für die Schachtanlage Asse aus den experimentellen Untersuchungen ist mit folgenden Schwierigkeiten verbunden:

1. Der Zeitraum, aus dem die initiale Gasbildung ermittelt wird, ist oft sehr unterschiedlich.
2. Die in den Experimenten zugesetzten Lösungen weisen unterschiedliche Nährstoffgehalte auf.
3. Es treten Schwankungen bei Zeitreihen auf, die in der Größenordnung des Messwerts liegen.

Die aus /SCH 01/ und /BRA 03/ entnommenen Werte sind Abschätzungen. Sie beruhen auf Messungen an Abfällen, die mehrere Jahre gasdicht gelagert waren und anschließend beprobt wurden. Aus Gründen der Konservativität wurde die Dichte der Abfälle mit 1 g/cm³ angenommen.

Im Folgenden wird daher für die Übertragung der Parameter auf die Schachtanlage Asse zur Berechnung der mikrobiellen Gasbildung eine Interpretation dieser Ergebnisse vorgenommen und eine Auswahl getroffen.

Die Auswahl der aus den experimentellen Untersuchungen berücksichtigten Messwerte erfolgte deshalb nach folgenden Gesichtspunkten:

1. Die Gasbildungsrate für Zellulose sollte tendenziell größer sein als die für Mischabfälle, um das allgemein beobachtete Gasbildungsverhalten widerzuspiegeln.
2. Die Gasbildungsrate in alkalischem Milieu sollte bei Mischabfällen kleiner sein als in neutralem Milieu, da bei vergleichbaren Messreihen höhere pH-Werte niedrigere Raten hervorrufen. Bei Zellulose wird teilweise das Gegenteil beobachtet, d.h. höhere Gasbildungsraten unter alkalischen Bedingungen. Möglicherweise spielen andere Gasbildungsprozesse eine Rolle. Solange dies nicht eindeutig geklärt ist, werden die entsprechenden Messergebnisse der mikrobiellen Zersetzung zugeordnet.
3. Aerobe Verhältnisse führen in der Regel zu höheren Gasbildungsraten als anaerobe.

Die mit diesen Kriterien abgeleiteten initialen Gasbildungsraten für die Schachtanlage Asse ist in Tabelle 4.14 zusammengestellt.

Tabelle 4.14: Initialen Gasbildungsraten für Asse-Bedingungen [$\text{m}^3/\text{t Abfall/a}$]

Abfall	aerob, trocken		aerob, feucht		anaerob, trocken		anaerob, feucht	
	pH 6-8	pH 9-11	pH 6-8	pH 9-11	pH 6-8	pH 9-11	pH 6-8	pH 9-11
Zellulose	0,5	1,5	1	0,5	0,2	1	0,4	0,8
Mischabfall	0,5	0,25	1,2	0,6	0,02	0,01	1	0,5

4.5.2 Modellierung des mikrobiellen Abbaus unter aerob-trockenen Bedingungen

Mit den Gasbildungsraten der Tabelle 2.9 (Kapitel 2.3.1.3) für einen aeroben, trockenen Abbau von Sägemehl bei einem Gasbildungspotenzial $A = 20 \text{ m}^3/\text{t}$ (ebenfalls Kapitel 2.3.1.3) folgt die Gasbildungskonstante b von $0,025$ bis $0,5 \text{ a}^{-1}$ (siehe Tabelle 4.14). Damit kann der zeitliche Abbau des Gasbildungspotenzials der zellulosehaltigen Materialien unter aeroben Bedingungen berechnet werden. Es wird für ein aerob, trockenes Milieu vorausgesetzt, dass ein praktisch ungehinderter Zutritt von Sauerstoff und Abtransport des gebildeten CO_2 möglich ist.

Das Bild 4–7 zeigt das Gasbildungspotenzial vor und nach Schließung der Schachtanlage Asse. Seit Ende der Einlagerung in 1979 wird bis zur vorgesehenen Schließung der Schachtanlage Asse in 2009 ein Großteil des Gasbildungspotenzials durch aerobe Prozesse abgebaut sein.

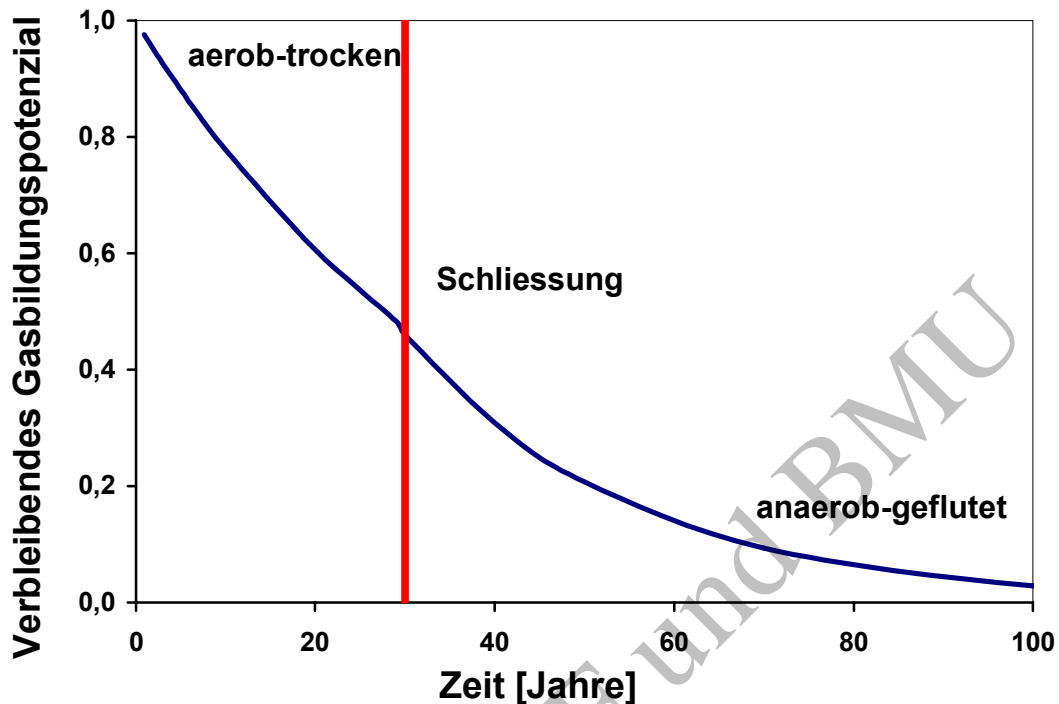


Bild 4-7: Abbau des Gasbildungspotenzials

Die eingelagerten Fässer in Schachtanlage Asse wurden nicht getrocknet. Der Restwassergehalt aus der Konditionierung mit Zement und der Wassergehalt der Abfälle stehen demnach als Voraussetzung für einen mikrobiellen Abbau zur Verfügung. Dieser Anteil ist nicht unerheblich und beträgt nach /BUC 04/ rd. 8,4 % (davon rd. 2,9 % Porenwasser).

Damit ergeben sich verbleibende Gasbildungspotenziale nach Schließung der Schachtanlage Asse, die sich nach Substanzklassen (zellulosehaltige Materialien, sonst. Organik) und Einlagerungskammern verschiedener Teufe (MAW / LAW) der Schachtanlage unterscheiden (Tabelle 4.15).

Tabelle 4.15: Verbleibender Anteil des Gasbildungspotenzials (GBP)

Verbleibender Anteil	MAW	LAW
zellulosehaltige Materialien	0,44	0,48
sonst. Organik	0,72	0,75

4.6 Radiolyse

Die $G(H_2)$ -Werte aller Abfallprodukte, die der Berechnung zugrunde gelegt werden können sind in Tabelle 4.16 mit Bandbreiten gezeigt, die eine Literaturlauswertung ergab. Die Obergrenze der Bandbreiten der γ -Strahler beträgt 1,5 H_2 -Moleküle / 100 eV. Die Obergrenze der Bandbreiten der α -Strahler beträgt 6,47 H_2 -Moleküle / 100 eV (PVC, zementierte Harze).

Tabelle 4.16: $G(H_2)$ -Werte

Material	$G(H_2)$ -Wert			Bemerkungen	
Bitumen γ	0,09	bis	0,60	Moleküle/100eV	
Bitumen α	0,26	bis	1,6	Moleküle/100eV	
Zement γ	0,06	bis	0,30	Moleküle/100eV	Auch Gips
Zement α	0,13	bis	0,56	Moleküle/100eV	Auch Gips
PVC β/γ	0,26	bis	0,39	Moleküle/100eV	
PVC α	0,43	bis	6,47	Moleküle/100eV	
Styrol β/γ			0,07	Moleküle/100eV	
Äthylzellulose γ	1,3	bis	1,5	Moleküle/100eV	
Zellulose α	1,4	bis	1,9	Moleküle/100eV	Auch Organik
Harze	0,03	bis	0,7	Moleküle/100eV	Auch ehemals fl. Abfälle
zem. Harze β	0,30	bis	0,35	Moleküle/100eV	
zem. Harze α	0,70	bis	3,70	Moleküle/100eV	
zem. Konz. β/γ (nitrath.)	0,001	bis	0,19	Moleküle/100eV	
zem. Konz. α (nitrath.)	0,03	bis	0,55	Moleküle/100eV	
zem. Feedklärschlamm β/γ	0,002	bis	0,12	Moleküle/100eV	
zem. Feedklärschlamm α	0,002	bis	0,15	Moleküle/100eV	
zem. organische MA γ			0,08	Moleküle/100eV	
zem. organische MA α	0,1	bis	1,5	Moleküle/100eV	
zem. Metalle γ			0,22	Moleküle/100eV	
zem. Metalle α			0,43	Moleküle/100eV	
bit. Harze γ			0,43	Moleküle/100eV	
bit. Konz.+nitrat γ	0,12	bis	0,7	Moleküle/100eV	
bit. Konz.+nitrat α	0,35	bis	0,61	Moleküle/100eV	
bit. Schlämme β/γ	0,26	bis	0,39	Moleküle/100eV	
zem./bit. Flüssigkeiten					wie Konzentrate
zem./bit. Filtrückstände					wie Schlämme

Die radiolytische Gasbildung durch die radioaktiven Abfälle wird auf folgender Grundlage als Obergrenze abgeschätzt:

Die innere Radiolyse findet in den verschiedenen Abfallgruppen, Verpackungsmaterialien sowie Bindemitteln statt /BUC 04/. Tabelle 4.17 stellt deren charakteristische $G(H_2)$ - Werte mit ausgewählten Bandbreiten dar.

Die äußere Radiolyse kann am Standort Asse nur am Salz als Versatzmaterial bzw. am Zechsteinsalinar als Wirtsgestein mit einem $G(H_2)$ -Wert von etwa 10^{-3} Moleküle/100eV auftreten. In Salzlösung sind die Bildungsraten und Reaktionsprodukte im Vergleich zu reinem Wasser nicht signifikant verändert. Lediglich das Reaktionsgleichgewicht verschiebt sich zu höherem Druck.

Tabelle 4.17: $G(H_2)$ – Werte [Moleküle/100 eV] für Abfallbestandteile in verschiedenen Matrixmaterialien /MÜL 92/

Stoffgruppe/ Abfallart	Verfestigungsmaterial		
	ohne	Zement	Bitumen
Zellulose	1,4 – 1,9	0,1 – 1	¹⁾
Konzentrate - nitratfrei	<0,1 ²⁾	0,01 – 0,2 ³⁾	¹⁾
- nitrathaltig	<0,1 ²⁾	0,01 – 0,13	0,12 – 0,6
Schlämme	¹⁾	0,01 – 0,13	0,2 – 0,4
Harze	0,1 – 0,3	0,2 – 0,4 ³⁾	0,4
Bauschutt	<0,4 ⁵⁾	0,01 – 0,13 ⁴⁾	0,2 – 0,4 ⁴⁾
	Verpackung		
Zementleim		0,05 – 0,5	

¹⁾ tritt nicht auf, ²⁾ abgeleiteter Wert, ³⁾ nur γ -Radiolyse, ⁴⁾ Werte für Schlämme übernommen, da für Bauschutt nicht vorhanden, ⁵⁾ entspricht Restfeuchte

Zur Abschätzung der Gasbildung durch Radiolyse wird ein $G(H_2)$ -Wert von 1,5 Moleküle/100 eV zugrunde gelegt. Dieser Wert ist höher als der $G(H_2)$ -Wert von reinem Wasser (0,44 Moleküle/100 eV). Der $G(H_2)$ -Wert von Steinsalz ist mit $G(H_2) = 10^{-3}$ Moleküle/100 eV deutlich kleiner als die angenommene Obergrenze.

Bei dieser Abschätzung wird angenommen, dass die gesamte Zerfallsenergie der Nuklide im Abfall absorbiert wird. Diese Annahme ist abdeckend, da die nicht im Abfall absorbierte Energie nur im umgebenden Versatz bzw. Salinar zur Bildung von Radiolyseprodukten führen kann, der einen wesentlich kleineren $G(H_2)$ -Wert hat.

Dieser als abdeckend angesehene $G(H_2)$ -Wert wurde bereits für die Abschätzung der radiolytischen Gasbildung im ERAM zur Abschätzung angewendet /KEM 98/, /COL 99/.

Wegen der vergleichsweise geringen Gasbildung aufgrund der geringen Dosis bzw. Dosisleistung der schwachradioaktiven Abfälle sind die Unsicherheiten bezüglich Rate und Menge auf das Gesamtergebnis nicht signifikant. Das zugrunde gelegte Aktivitätsinventar ist in Tabelle 9.2 angegeben.

5 UNSICHERHEITSBETRACHTUNG

Die Bestimmung der Gasbildung in der Schachtanlage Asse hat Unsicherheiten in den Eingangsgrößen. Dabei ist bei der Betrachtung der Gesamtgasbildung wichtig, den Beitrag der einzelnen Eingangsgrößen abzuschätzen um die damit verbundenen Unsicherheiten bewerten zu können.

5.1 Unsicherheiten der Eingangsgrößen

Folgende Eingangsgrößen bestimmen wesentlich die Unsicherheit in der Berechnung der Gasbildung. Dabei handelt es sich um:

1. Unsicherheit des stofflichen Inventars

Das stoffliche Inventar variiert innerhalb enger Bandbreiten /BUC 04/. Diese gehen direkt in die berechnete Gasbildung sowohl hinsichtlich des Gasbildungspotenzials als auch der Gasbildungsrate ein und werden im Nachfolgenden nicht gesondert ausgewiesen.

2. Unsicherheit des Gasbildungspotenzials

Die Unsicherheit des Gasbildungspotenzials wird nach korrosiver, mikrobieller und radiolytischer Gasbildung differenziert.

Die realitätsnahe Abschätzung des korrosiven Gasbildungspotenzials setzt langfristig eine vollständige Umsetzung der Metalle voraus. Die maximale Gasbildung wird dabei durch die Stöchiometrie definiert. Nebenreaktionen führen zur Verringerung der Gasbildung.

Die realitätsnahe Abschätzung des mikrobiellen Gasbildungspotenzials geht davon aus, dass aufgrund der Bedingungen in der Schachtanlage Asse eine vollständige Umsetzung der organischen Materialien im Betrachtungszeitraum nicht möglich ist. Es ist eine Bandbreite des mikrobiellen Gasbildungspotenzials von einer Größenordnung für die standortspezifischen Bedingungen der Schachtanlage Asse abgeschätzt worden, die 2 bis 3 Größenordnungen unterhalb eines rein stöchiometrischen Gasbildungspotenzials liegt (siehe Kap. 2.3.1.3).

Die Abschätzung der radiolytischen Gasbildung hat eine sehr große Unsicherheit. Um diese Unsicherheit abdeckend zu erfassen, wird die Gasbildung mit einer Obergrenze für den $G(H_2)$ -Wert abgeschätzt (siehe Kap. 4.6). In Relation zur korrosiven und mikrobiellen Gasbildung bleibt die radiolytische Gasbildung aufgrund der geringen Aktivität klein und damit ist auch die absolute Unsicherheit klein. Die radiolytische Gasbildung ist mit dem abdeckenden Radionuklidinventar abgeschätzt (Tabelle 9.2 auf Seite 111).

3. Unsicherheit der Gasbildungsrate

Die der Berechnung zugrunde gelegten Gasbildungsraten und –ausbeuten wurden aus experimentellen Untersuchungen abgeleitet. Die Unsicherheiten aufgrund der Vielzahl der Einflussfaktoren auf die Gasbildungsrate (Lösungszusammensetzung, Metalle, Oberflächen,

Oberflächenbeschaffenheit, Abfallzusammensetzung) können nur zum Teil durch eine Auswertung vieler Experimente herausgemittelt werden. Die Unsicherheit der gemittelten Gasbildungsrate für die standortspezifischen Bedingungen der Schachtanlage Asse in Abhängigkeit vom pH-Wert wird in der vorliegenden Berechnung auf eine Größenordnung geschätzt.

4. Unsicherheit des geochemischen Milieus

Das geochemische Milieu ist für einen Gleichgewichtszustand ermittelt /INE 03-7/, /INE 05/. Die Gasbildungsrate ist unter der Annahme konstanter physikalisch-chemischer Randbedingungen bestimmt. Tatsächlich ist das geochemische Milieu durch den Korrosionsfortschritt von Zement und Metall, die mikrobielle Zersetzung und Transportvorgänge veränderlich.

Da die theoretischen pH(EQ3/6)-Werte sich von messtechnischen pH(exp)-Werten unterscheiden, auf die sich Korrosionsraten für Eisen beziehen, wurde eine näherungsweise Umrechnung durch FZK-INE auf pH(exp) vorgenommen.

Um diese Unsicherheit zu erfassen, werden die pH(exp) und pH(EQ3/6) nach /INE 03-7/ als mögliche Bandbreite der pH-Werte aufgefasst. Mit dem Zusammenhang zwischen Korrosionsrate und pH-Wert kann eine Abschätzung der oberen und unteren Bandbreite der korrosiven Gasbildung gegeben werden.

5.2 Unsicherheit von Gasbildungsrate abgeleitet aus experimentellen Untersuchungen

Die Tabelle 5.1 zeigt Werte für langfristige Gasbildungsrate verschiedener Abfallarten /SCH 01/. Diese basieren auf Messungen an Fässern, die zwischen 2 und 20 Jahren ohne Lauge verschlossen waren. Zusätzlich sind die maximal gemessenen Gasbildungsrate für die langfristig verschlossenen Fässer angegeben. Ausreißer wurden nicht berücksichtigt.

Bei wenigen und gut übereinstimmenden Werten (vorhanden bei: Metallen - verfüllt bzw. Metallen - zementiert und Schlamm) wurde auf eine Angabe der maximalen Gasbildungsrate verzichtet. Bei Bauschutt kann nur die Obergrenze der Gasbildungsrate angegeben werden.

Aus Tabelle 5.1 lässt sich ableiten, dass die Bandbreite der experimentell bestimmten mittleren Gasbildungsrate an verschiedenen realen Abfällen etwa eine Größenordnung zwischen 0,2 bis 6 l/Fass/a beträgt. Die Differenz zwischen mittlerer und maximaler Gasbildung einer Abfallart ist deutlich kleiner als eine Größenordnung. Die Unsicherheit der Gasbildungsrate bei Mischabfällen wird daher auf eine Größenordnung abgeschätzt. Diese Unsicherheit bleibt bei der Ableitung von Gasbildungsrate auf die chemisch-physikalischen Verhältnisse in der Schachtanlage Asse erhalten und deckt sich mit der vorangegangenen Abschätzung.

Tabelle 5.1: Mittlere langfristige und maximale Gasbildungsraten realer Abfälle

Abfallart	Gasbildungsrate [l / Fass/a]	
	Mittel	Maximal
Mischabfall - kompaktiert	6,0	50
Mischabfall - verfüllt	0,7	5
Mischabfall - zementiert	0,6	10
Metalle - kompaktiert	2,0	20
Metalle - verfüllt	2,0	-
Harze	0,5	1
Konzentrate - getrocknet	1,5	2
Konzentrate - zementiert	0,2	0,4
Bauschutt	-	4
Schlamm	2	-

5.3 Zusammenfassung

Bei Betrachtung der Einzelprozesse und unter Berücksichtigung der Messungen an realen Abfällen ist eine Abschätzung der kammer-spezifischen Gasbildungsrate mit einer Unsicherheit bis zu einer Größenordnung für die Schachtanlage Asse möglich.

Die Unsicherheit des stofflichen Abfallinventars (Eisen, Aluminium, Zellulose, sonst. Organik) geht direkt in das Gasbildungspotenzial ein und wird nicht gesondert ausgewiesen.

Die Unsicherheit im Hinblick auf chemisch-physikalische Verhältnisse (pH-Wert, geochemisches Milieu) wird durch eine Bandbreite des pH-Wertes abgedeckt.

Die Unsicherheit der Berechnung der radiolytischen Gasentwicklung kann aufgrund der geringen Gasmenge vernachlässigt werden.

6 ERGEBNISSE

6.1 Realistische Gasbildung

6.1.1 Gasbildung durch Korrosion

Das Bild 6–1 zeigt den zeitlichen Verlauf der kumulierten Gasbildung aller Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse durch Korrosion.

Die abgeschätzte Gasbildung erreicht bis 200 000 Jahren die maximale stöchiometrisch mögliche Gasbildung nicht. Der Korrosionsfortschritt innerhalb der vorgegebenen Bandbreiten der pH-Werte ist zu langsam, um eine vollständige Korrosion von Eisen in allen Kammern in diesem Zeitraum zu erzielen.

Die kammerspezifischen Einzelergebnisse sind ab Anhang 9.8 dargestellt.

Eine vollständige Korrosion der Metalle (entspricht der oberen Bandbreite der Gasbildung) findet innerhalb der ersten 200 000 Jahre in den Kammern 2/750, 4/750, 5/750, 7/750, 8/750, 10/750, 12/750, 2/750Na₂, 7/725Na₂ und 8a/511 statt.

Die maximale stöchiometrische Gasbildung ist größer als der Endwert des abgeschätzten zeitlichen Verlaufs der Gasbildung. Im zeitlichen Verlauf sind Reaktionen ohne Gasbildung (aerobe Phasen und insbesondere Aluminium) berücksichtigt.

Das Bild 6–2 zeigt den zeitlichen Verlauf der kumulierten Gasbildung durch Korrosion außerhalb der Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse. Da nur die Korrosion unter feuchten Bedingungen nach Zugabe des Schutzfluids berücksichtigt ist, ist die kumulierte Gasbildung identisch mit maximaler stöchiometrischer Gasbildung. Die Gasbildung ist innerhalb der zugrunde gelegten Bandbreite der pH-Werte nach ca. 1 000 bis 10 000 Jahren abgeschlossen.

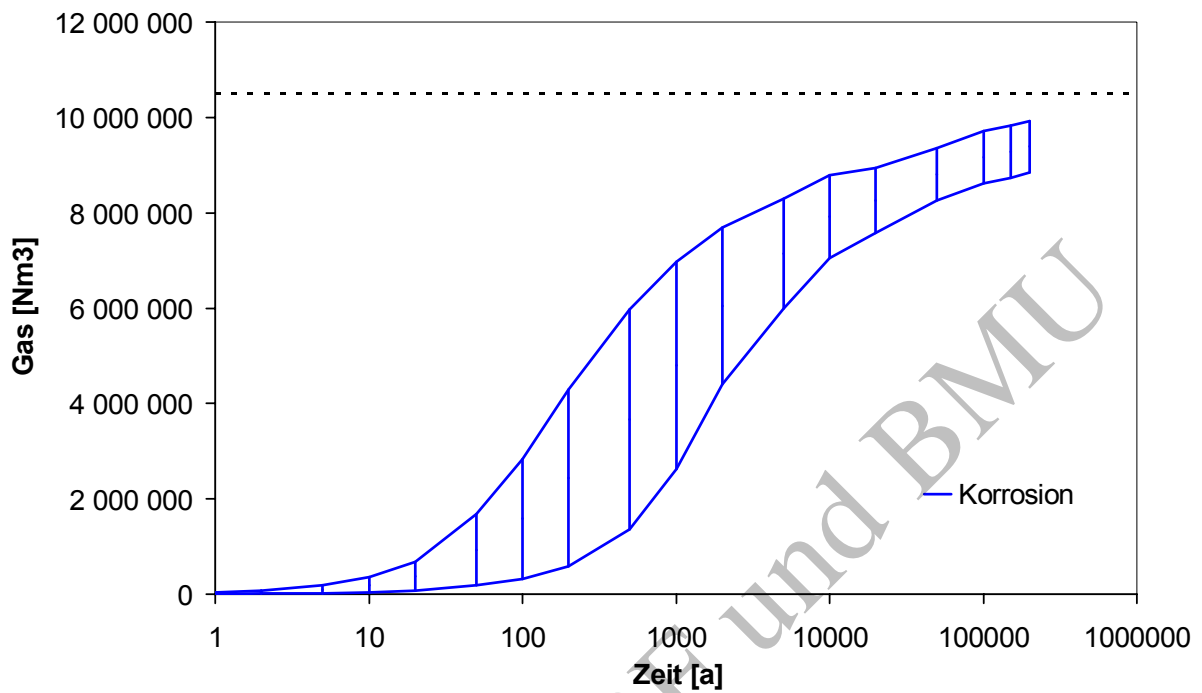


Bild 6-1: Gasbildung durch Korrosion in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse

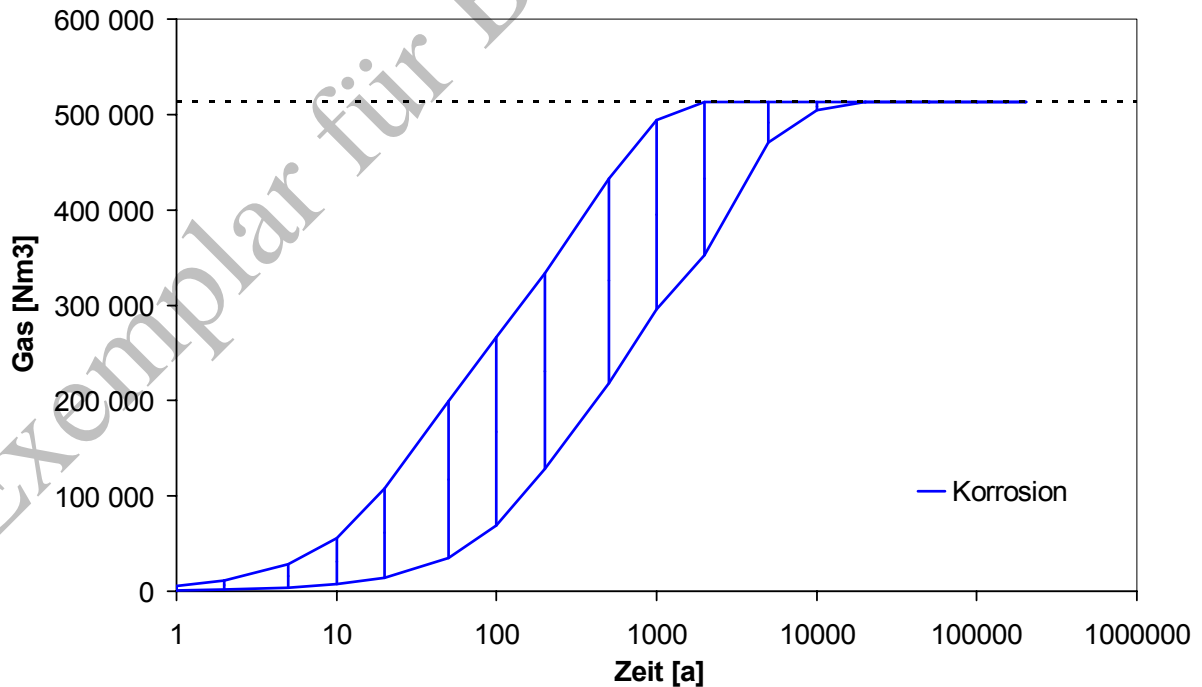


Bild 6-2: Gasbildung durch Korrosion in der Schachtanlage Asse außerhalb der Einlagerungskammern

6.1.2 Gasbildung durch mikrobielle Zersetzung

Das Bild 6–3 zeigt den zeitlichen Verlauf der kumulierten Gasbildung aller Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse durch mikrobielle Zersetzung.

Die Gasbildung der oberen Bandbreite erreicht bereits nach einigen 100 Jahren das Maximum. Das Maximum der Gasbildung der unteren Bandbreite wird bereits nach einigen Jahrzehnten erreicht.

Die kammer-spezifischen Einzelergebnisse sind ab Anhang 9.7 tabellarisch und graphisch dargestellt.

Die Bandbreite der mikrobiellen Gasbildung ist über die Bandbreite des Gasbildungspotenzials definiert, da die Abhängigkeit vom pH-Wert gering ist.

Das Bild 6–4 zeigt den zeitlichen Verlauf der kumulierten Gasbildung der Schachtanlage Asse außerhalb der Einlagerungskammern durch mikrobielle Zersetzung. Da nur die mikrobielle Zersetzung unter Gasbildung ab Einstellung der feuchten Bedingungen (nach Zugabe des Schutzfluids) berücksichtigt ist, ist die anfängliche Gasbildung für die obere und untere Bandbreite identisch. Die Gasbildung ist nach einigen Jahren bzw. nach einigen Jahrzehnten abgeschlossen.

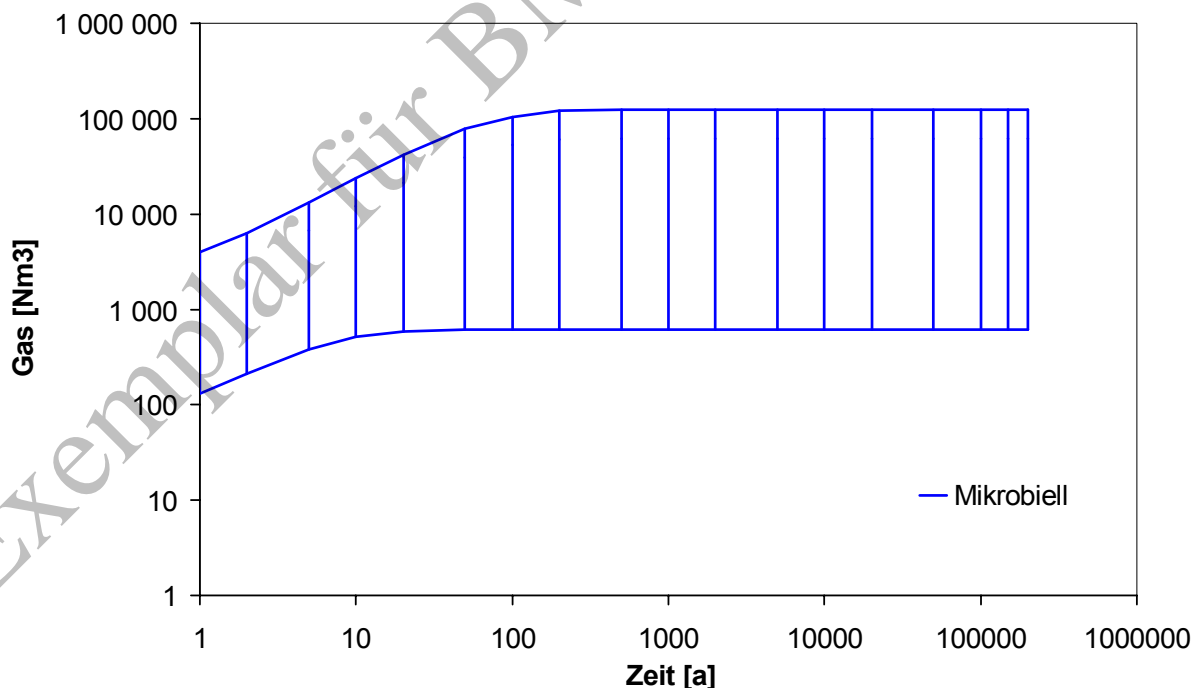


Bild 6–3: Gasbildung durch mikrobielle Zersetzung in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse

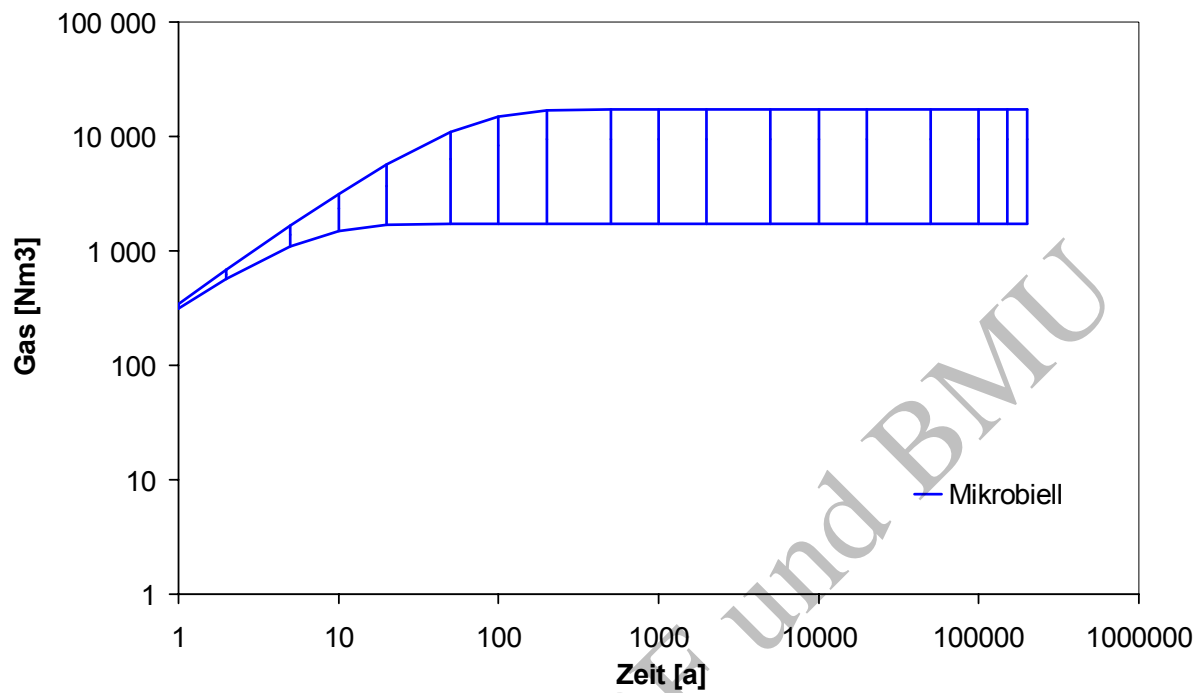


Bild 6-4: Gasbildung durch mikrobielle Zersetzung in der Schachtanlage Asse außerhalb der Einlagerungskammern

6.1.3 Radiolyse

Die radiolytische Gasbildung ist nicht von der Anwesenheit von Sauerstoff (aerob, anaerob) oder dem pH-Wert abhängig. Eine Differenzierung nach Phasen ist daher nicht erforderlich. Lediglich der Zeitpunkt des Einbringens des Schutzfluids in die Einlagerungskammern bestimmt den Beitrag der radiolytischen Gasbildung zum gesamten Quellterm der Gasbildung in der Nachbetriebsphase.

Die Einzelergebnisse der Berechnungen zur radiolytischen Gasbildung sind im Anhang 9.7 zu finden. Das Bild 6–5 zeigt den Verlauf der kumulativen radiolytischen Gasbildung aller Einlagerungskammern ab 2009. Die Gasbildungsrate ist aufgrund des radioaktiven Zerfalls abnehmend und wird durch die Zerfallsreihen der langlebigen Nuklide dominiert. Die Hauptbeiträge der radiolytischen Gasbildung werden von den Einlagerungskammern 6/750 und 7/750 mit dem größten Aktivitätsinventar an langlebigen α -Strahlern verursacht (Bild 6–6).

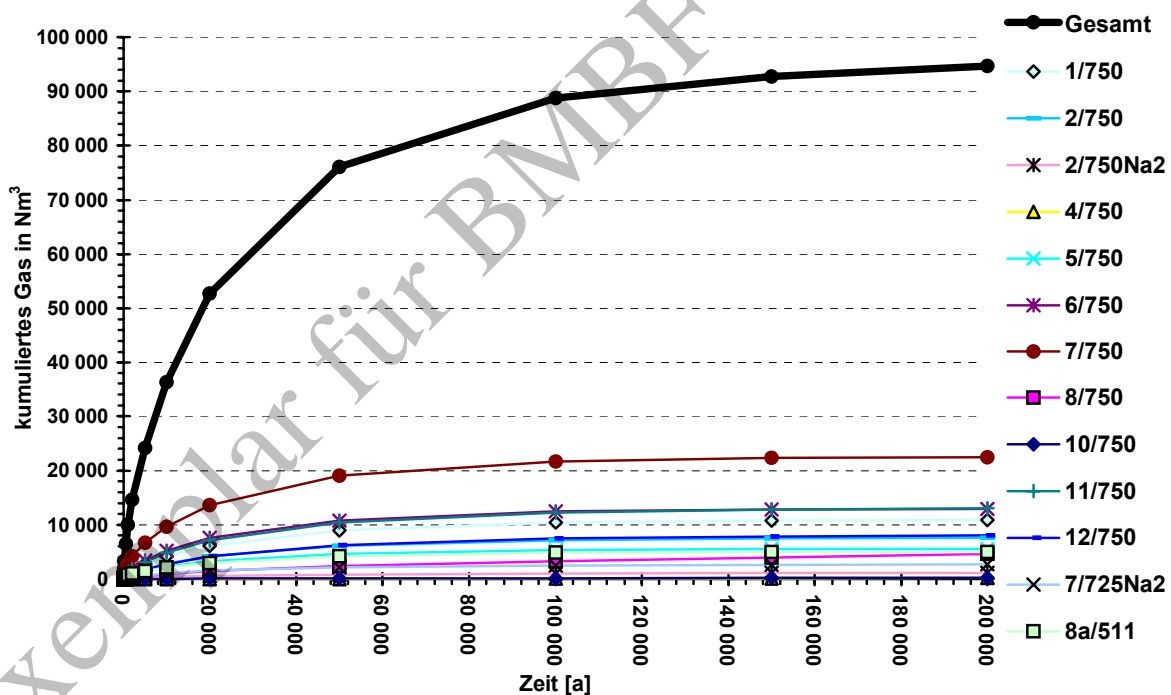


Bild 6–5: Gasbildung durch Radiolyse in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse

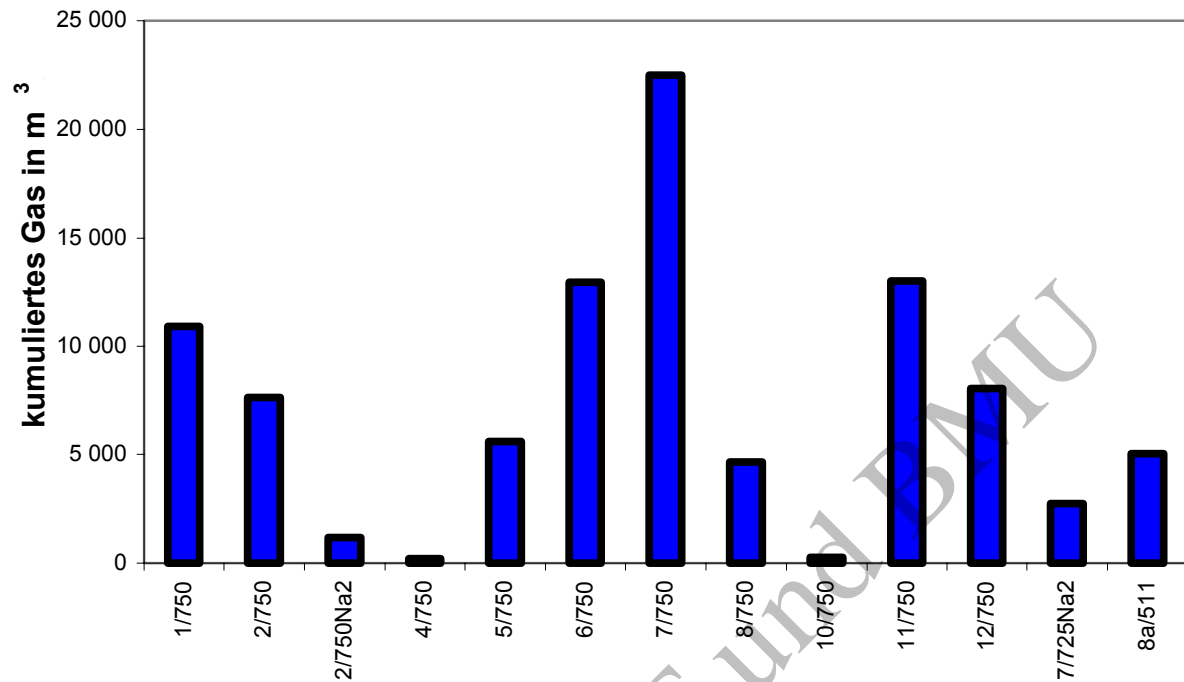


Bild 6–6: Kammerspezifische Gasbildung durch Radiolyse in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse nach 200 000 Jahren

6.1.4 LAW-Bereiche und MAW-Bereich

Die kammerspezifischen Ergebnisse der korrosiven, mikrobiellen und radiolytischen Gasbildung werden zusammengefasst in LAW- und MAW-Bereiche der Detaildarstellung des Grubengebäudes /ALS 05/. Die Zuordnung der Einlagerungskammern zu den Bereichen ist in Tabelle 6.1 gezeigt.

Tabelle 6.1: Zuordnung der Einlagerungskammern und Bereiche

Bereich	Einlagerungskammer
MAW	8a/511
LAW 1A	2/750 Na2
LAW 1B	7/725 Na2
LAW 2	4/750, 8/750, 10/750
LAW 3	5/750, 6/750, 7/750, 11/750
LAW 4	12/750, 1/750, 2/750 Na3

Die Einzelergebnisse und die Darstellung zum zeitlichen Verlauf der Gasbildung in den Bereichen sind im Anhang 9.10 dargestellt.

Die obere und untere Bandbreite ist jeweils durch Addition der entsprechenden Bandbreiten aus korrosiver und mikrobieller Gasbildung erhalten worden. Die Radiolyse wurde ohne Anwendung einer Bandbreite berücksichtigt.

6.2 Gasbildung unter Annahme einer maximalen CO₂-Bildung

Im Folgenden ist die Berechnung einer kammer-spezifischen Gasbildung dargestellt, die eine maximale CO₂-Bildung (siehe Anhang 9.6 Maximale CO₂-Bildung (TIC)) und eine Methanbildung aufgrund stöchiometrischer Betrachtungen zugrunde legt. Die übrigen Annahmen, die sich aus dem Schließungskonzept ableiten, sind identisch.

Die Ergebnisse bedeuten nicht, dass die Gasbildung in dieser Größenordnung erwartet wird. Die realistische zu erwartende Gasbildung ist vorstehend gezeigt.

Die kurz- und langfristigen pH-Bedingungen aufgrund der unterschiedlichen Korrosionsgeschwindigkeit von Zement in zementierten Abfällen und in VBA wurden in Modellrechnungen des FZK-INE /INE 03-7/ ohne Bildung von TIC berechnet (siehe Tabelle 9.3). Die langfristigen pH-Bedingungen wurden zusätzlich unter der Annahme einer maximalen TIC-Bildung (siehe Anhang) für das aktuelle Schließungskonzept /GSF 05/ berechnet /INE 05/. Unter der Annahme einer maximalen CO₂-Zufuhr zu einem Gleichgewichtssystem werden langfristig die pH-Werte nach Tabelle 9.3 erwartet. Da die theoretischen pH(EQ3/6)-Werte sich von messtechnischen pH(exp)-Werten unterscheiden, auf die sich Korrosionsraten für Eisen beziehen, wurde eine näherungsweise Umrechnung durch FZK-INE auf pH(exp) vorgenommen. Diese pH(exp)-Werte bilden die Grundlage für die Ableitung und Beschreibung der physikalisch-chemischen Randbedingungen zur Korrosion und mikrobiellen Zersetzung.

Tabelle 6-2: langfristig erwartete pH_{EQ36} und pH_{exp} -Werte der Einlagerungskammern bei maximaler CO_2 -Bildung im Verfüllkonzept G

LANGZEITQUELLTERM		
Kammer	pH(EQ3/6)	pH(exp)
1/750	9,0	8,0
2/750	8,8	8,1
4/750	9,0	8,1
5/750	8,1	6,9
6/750	11,0	10,1
7/750	9,1	8,0
8/750	7,9	6,6
10/750	7,8	6,4
11/750	11,0	10,1
12/750	8,9	8,1
2/750 i. Na2	3,7	2,5
7/725 i. Na2	8,0	6,9
8a/511	8,7	8,1

Die Modellrechnungen des FZK-INE für die Kammer 2/750 i. Na2 ergeben unter diesen Annahmen einen langzeitigen $\text{pH}(\text{exp})$ -Wert von 2,5. Die einfache Übertragung dieses pH -Wertes in eine Modellierung der Gasbildung führt zu einer extremen Wasserstoffbildungsrate durch Korrosion, die keine Abschätzung der Gasbildung ermöglicht.

Daher werden für die Modellierung der Gasbildung durch Korrosion in dieser Einlagerungskammer weitere chemische Reaktionen qualitativ berücksichtigt, die die thermodynamische Modellierung nach /INE 03-7/, /INE 05/ nicht berücksichtigt. Diese sind:

1. Die Bildung von CO_2 durch Nitrat-, Sulfat- und Eisenoxidreduktion findet unter Freisetzung von Hydroxidionen statt.
2. Die Korrosion von metallischem Eisen unter Freisetzung von Wasserstoff zu Eisenhydroxid wirkt einer Versauerung entgegen.

Experimentelle Beobachtungen bestätigten, dass der pH -Wert einer Mg-reichen Lösung im Ablauf der Eisenkorrosion erhöht wird.

Beobachtungen an natürlichen Analoga zum Abbau organischer Substanzen (z.B. Deponien) zeigen unter Sauerstoffausschluss langfristig die Bildung eines alkalischen Milieus.

Die Modellierung der Gasbildung für diese Kammer geht daher von einer langfristigen Korrosionsrate aus, die bei einem $\text{pH}(\text{exp})$ von 6 experimentell beobachtet wurden.

Die Abschätzung der maximal möglichen Gasbildung legt eine stöchiometrische Umsetzung des organischen Kohlenstoffinventars in Kohlendioxid oder Methan zugrunde. Das Gasbildungspotenzial A ist daher $22,4 \text{ l} / \text{mol C}$ bzw. $1865 \text{ m}^3 / \text{t C}$.

Die Ableitung der initialen Gasbildungsrate A^*b erfolgte anhand experimenteller Untersuchungen für zwei pH-Bereiche (Tabelle 4.14). Da extrem saure Bedingungen nicht erwartet werden, wird für die Kammer 2/750 i. Na2 die initiale Gasbildungsrate für den pH-Bereich 6-8 zugrunde gelegt.

Tabelle 6-3: Initiale Gasbildungsrate A^*b für Asse-Bedingungen [$m^3/tC/a$]

Abfall	aerob, trocken		aerob, feucht		anaerob, trocken		anaerob, feucht	
	pH 6-8	pH 9-11	pH 6-8	pH 9-11	pH 6-8	pH 9-11	pH 6-8	pH 9-11
Zellulose	1,34	4,02	2,68	1,34	0,54	2,68	1,07	2,14
Mischabfall	1,34	0,67	3,22	1,61	0,05	0,03	2,68	1,34

Die Nachkommastellen ergeben sich durch Umrechnungsfaktoren und zeigen keine Genauigkeit an.

6.2.1 Modellierung des mikrobiellen Abbaus unter aerob-trockenen Bedingungen

Eine Gasbildung für einen aeroben, trockenen Abbau von Sägemehl ist bekannt /BAR 80/. Damit kann der zeitliche Abbau des Gasbildungspotenzials der zellulosehaltigen Materialien unter aeroben Bedingungen berücksichtigt werden. Es wird für ein aerob, trockenes Milieu vorausgesetzt, dass ein praktisch ungehinderter Zutritt von Sauerstoff und Abtransport des gebildeten CO_2 möglich ist.

Unter der Annahme eines Gasbildungspotenzials, die sich aus der einer vollständigen mikrobiellen Umsetzung ergibt, findet unter aerob-trockenen Bedingungen ein Teilabbau des Gasbildungspotenzials in der Größenordnung von 2-4 % statt.

6.2.2 Kammerspezifische Ergebnisse und Schachtanlage Asse

Tabelle 9-18 bis Tabelle 9-21 geben die kammerspezifischen Ergebnisse der maximalen Gasbildung wieder, die nach den vorangehend dargestellten Berechnungsmethoden erhalten werden.

Die dargestellte kammerspezifische Gasbildung bei maximaler CO_2 -Bildung wurde unter Annahmen berechnet, die die tatsächlich zu erwartenden Gasbildungsrate und die Gasbildung in der Schachtanlage Asse durch Korrosion und durch mikrobielle Umsetzung deutlich überschätzen.

Die Bandbreite der korrosiven Gasbildung ist über eine pH-Variation zwischen $pH(exp)$ und $pH(EQ3/6)$ abgeschätzt. Der pH-Wert ist unter der Annahme einer maximalen Umsetzung von organischem Kohlenstoff zu CO_2 nach /BRA 05/ (siehe Anhang 9.6) thermodynamisch berechnet worden /INE 05/. Die puffernde Wirkung der Eisenkorrosion auf den pH sowie bei Bildung von CO_2 durch Oxidationsmittel wurde in der thermodynamischen Modellierung nicht berücksichtigt. Die Tatsache, dass die Korrosion von Eisen zur Verschiebung des pH-Wertes ins Alkalische führt, wurde deshalb mit einer geringeren Korrosionsgeschwindigkeit berücksichtig.

sichtigt, wenn der thermodynamisch modellierte pH(exp) einer Einlagerungskammer kleiner als 6 ist.

Folgende Annahmen sind für die Gasbildung aus mikrobieller Umsetzung zugrunde gelegt und führen zu einer deutlichen Überschätzung der Gasbildung:

1. Vollständiger Umsatz des organischen Kohlenstoffinventars mit maximal möglicher CO₂-Bildung
2. Übertragung der Gesamtgasbildungsrate experimenteller Untersuchungen auf die Bildung von Methan

Dies führt zur Überschätzung der absoluten Menge und Rate der Gasbildung durch Zersetzung von organischem Material.

Die vorhandenen Indizien für eine Methanogenese in hochsalinaren Lösungen sind nicht berücksichtigt. Die mögliche direkte Methanogenese mit Wasserstoff führt netto zur einer Abnahme des Gasvolumens auf ein Viertel ($4 \text{ H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$).

CO₂ wird unter den gegebenen Umständen (Mg-, Ca- und Fe-haltige Lösung, alkalischer pH) im thermodynamischen Gleichgewicht zum größten Teil als Karbonat gefällt und steht der Gasphase nicht mehr zur Verfügung. Dies wurde berücksichtigt. Die Fällung als Karbonat wurde in Kammern, die stöchiometrisch eine vollständige Umsetzung zu CO₂ haben, nur zu 1/3 berücksichtigt. Die Fällung als Karbonat wurde in der Kammer 2/750 Na₂, die einen pH(exp) kleiner als 6 hat, nicht berücksichtigt.

Die radiolytische Gasbildung ist bereits maximal abgeschätzt und wurde unverändert übernommen.

Die Gasbildung für die MAW-Kammer wurde unter der Annahme feuchter Verhältnisse berechnet, die zu höheren Gasbildungsraten führen.

7 ZUSAMMENFASSUNG

Die radiolytischen, korrosiven und mikrobiellen Prozesse liefern eine kumulierte realistische Gasbildung der Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse. Die gesamte Bandbreite ist in Bild 7–1 dargestellt. Die Bandbreite der einzelnen Gasbildungsprozesse im Bild 7–2 in einer logarithmischen Skala zum Vergleich dargestellt.

Die Netto-Gasbildung startet nach dem Ende der Phasen 1 und 2 und dem Einsetzen anaerober Bedingungen durch Einbringung von Schutzfluid in die Einlagerungskammern (2009 für LAW-Kammern) bzw. Vordringen von Schutzfluid in die MAW-Kammer, das während der Einleitphase für 2012 unterstellt wird. Die vorher gebildeten Gase werden aufgrund der Verbindung der Kammeratmosphäre mit dem Grubengebäude der Schachtanlage mit den Wettern in die Umgebung abgeführt.

Die korrosive Gasbildung übertrifft die mikrobielle Gasbildung und die radiolytische Gasbildung von Anfang an und bleibt über den gesamten Betrachtungszeitraum und für die Bandbreite dominierend. Die durch Korrosion gebildete Gasmenge beträgt rd. 10,5 Millionen Normkubikmeter.

Die Gasbildung durch mikrobielle Zersetzung ist nach ca. 100 Jahren fast vollständig abgeschlossen. Die Gasbildung durch mikrobielle Zersetzung ist aufgrund der Berücksichtigung des Zeitraums vor der Einbringung von Schutzfluid in die Einlagerungskammern auf ca. 100 000 m³ (obere Bandbreite) verringert. Die Gasbildung wäre bei Vernachlässigung dieses Zeitraums etwa um 30 bis 50 % größer.

Die radiolytische Gasbildung liefert in den ersten Jahrzehnten eine deutlich geringere Gasmenge als die mikrobielle Gasbildung. Erst nach 200 000 Jahren kann die Gasbildung durch die langlebigen Radionuklide und deren Zerfallreihen dazu führen, dass die radiolytische Gasbildung die mikrobielle Gasbildung übertrifft. Sie bleibt aber wie die mikrobielle Gasbildung um Größenordnungen unter der durch Korrosion gebildeten Gasmenge.

Die gesamte durch die drei genannten Prozesse gebildete realistische Gasmenge liegt bei rd. 9 - 10 Millionen Normkubikmeter nach 100 000 Jahren für die Schachtanlage Asse. Hinzu kommt die Gasbildung außerhalb der Einlagerungskammern von rd. 0,5 Millionen Normkubikmeter nach 100 000 Jahren.

Im vorliegenden Bericht wird für die realistische Gasbildung in der Einlagerungskammer 8a/511 (MAW) eine Füllung mit Schutzfluid angenommen. Aus den Modellrechnungen zum Gas- und Fluidtransport /ALS 05/ ergibt sich, dass bei einer Verfüllung des verfügbaren Resthohlraums mit Sorelbeton für die Einlagerungskammer 8a/511 von trockenen Verhältnissen auszugehen ist /GSF 05b/. Die für diese Verhältnisse berechnete Gasbildung ist in /BRA 04/ dokumentiert. Bild 7–3 zeigt einen Vergleich der realistischen Gasbildung sowie die erwartete und maximale Gasbildung bei einer Verfüllung mit Sorelbeton ('trocken'). Die Verfüllung mit Sorelbeton führt zu einer erheblichen zeitlichen Verzögerung der Gasbildung.

Bild 7–4 zeigt einen Vergleich der realistischen und maximalen Gasbildung für die gesamte Schachtanlage Asse. Es ist zu erkennen, dass unter der Annahme einer vollständigen Umsetzung des organischen Materials mit maximal möglicher CO_2 -Bildung und CH_4 -Bildung die Gasbildung rascher und mit einem höheren Volumen erfolgt.

Das Eintreten der dargestellten maximalen Gasbildung wird nicht erwartet.

Die hier dargestellte realistische zu erwartende Gasbildung wird deshalb zur Anwendung in weiterführenden Rechnungen mit einer Bandbreite empfohlen.

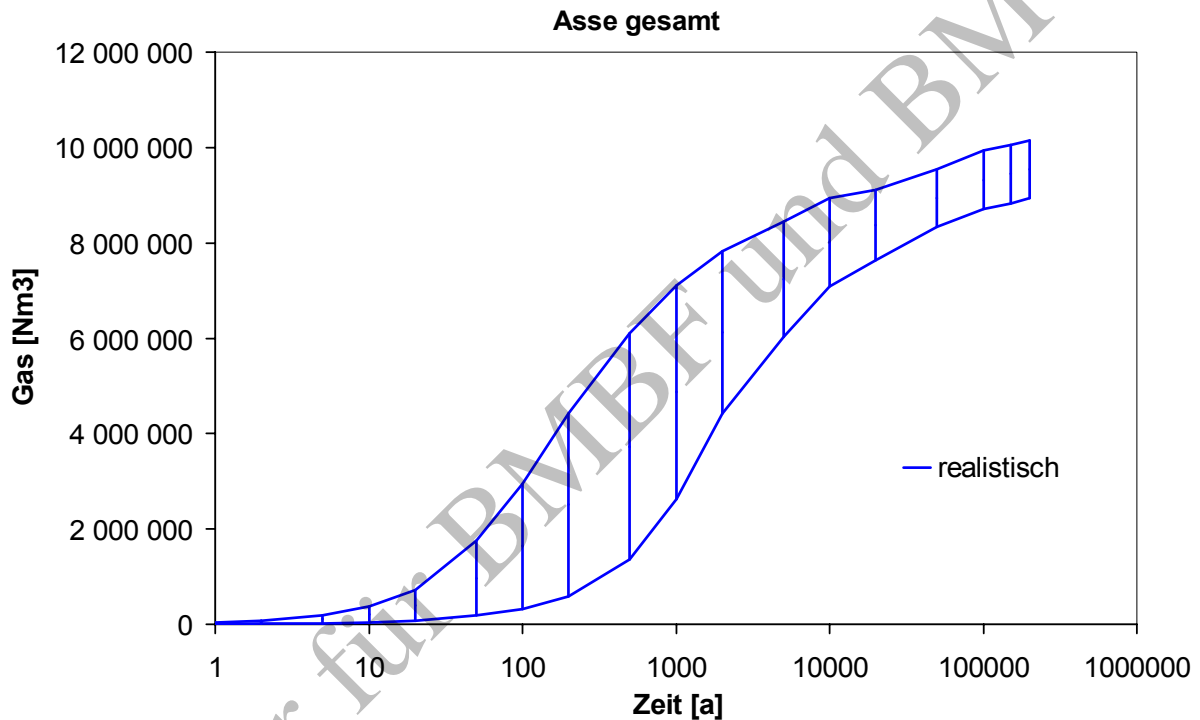


Bild 7–1: Bandbreite der Gasbildung in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse

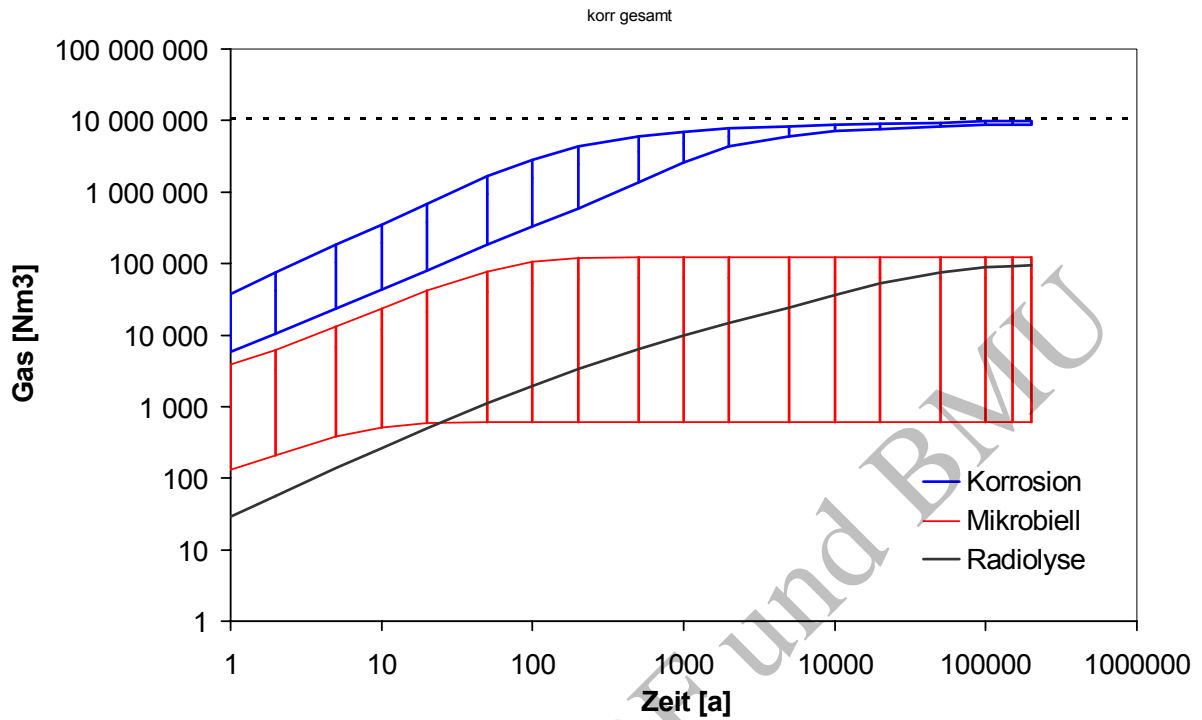


Bild 7-2: Bandbreite der Gasbildung in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse nach Herkunft

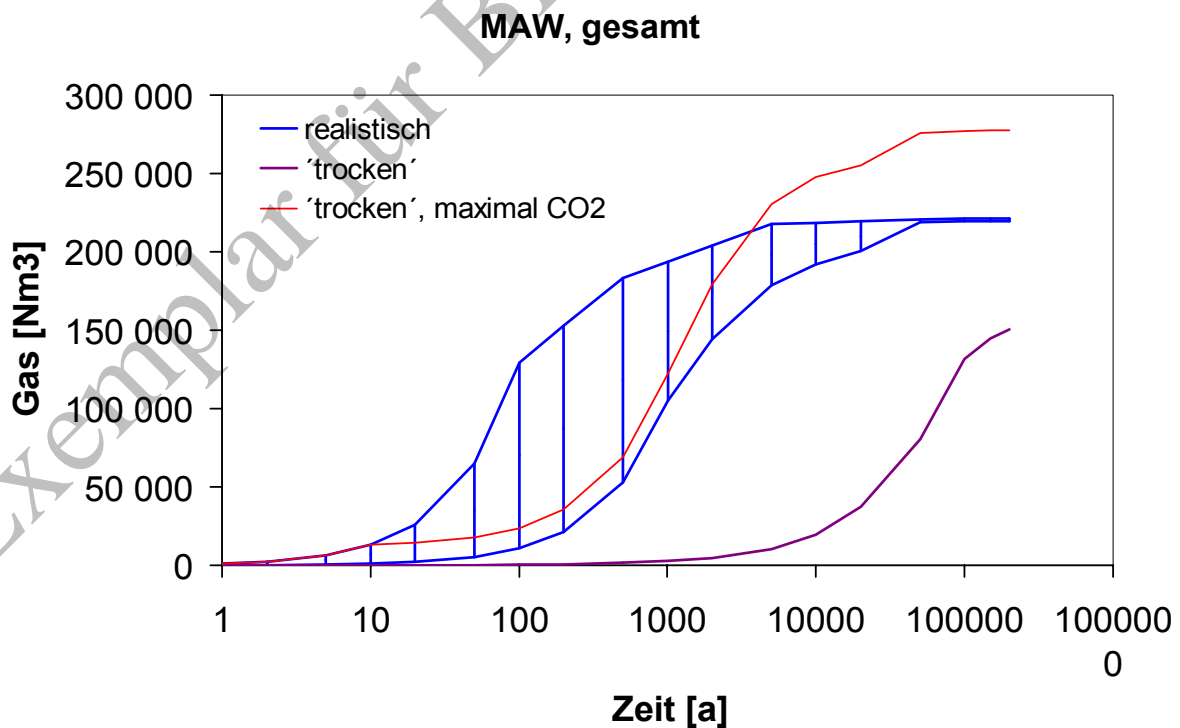


Bild 7-3: Bandbreite der Gasbildung der MAW-Kammer für unterschiedliche Annahmen

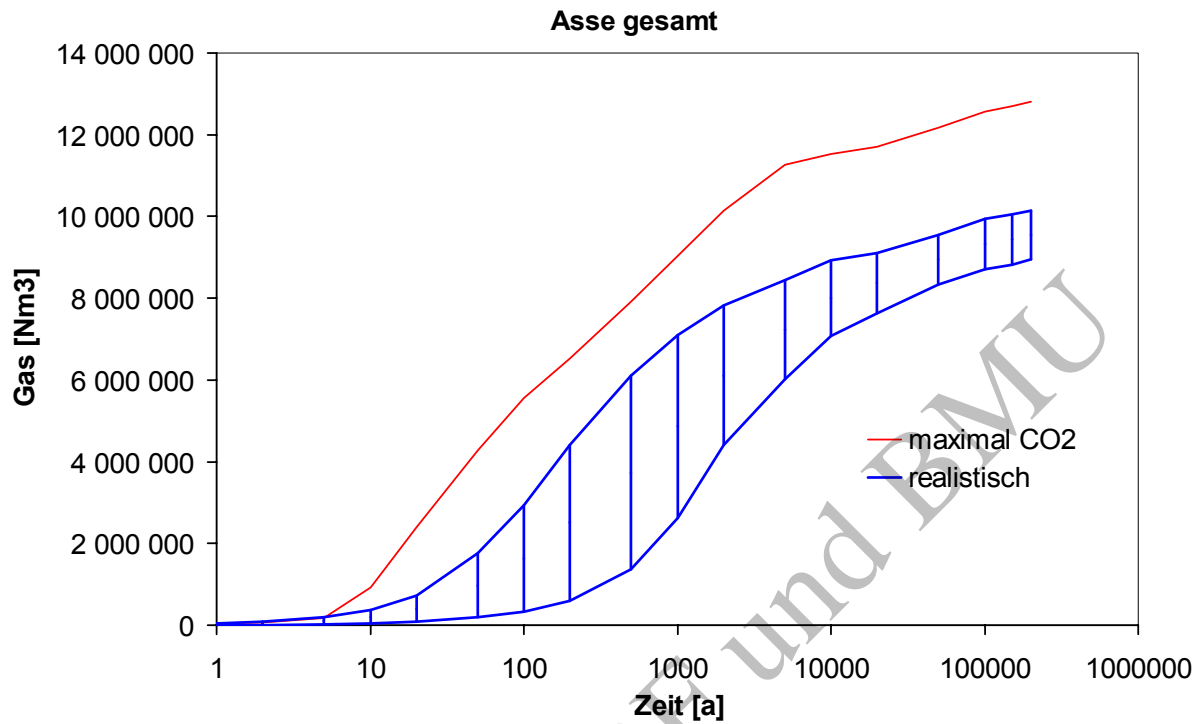


Bild 7-4: Vergleich der realistischen Gasbildung und der Gasbildung unter Annahme der vollständigen Umsetzung des organischen Materials mit maximaler CO₂-Bildung

8 LITERATUR

- /ALS 05/ NRG, Colenco, GRS
Transportmodellierungen zum Nachweis der Langzeitsicherheit: Fluid- und Radionuklidtransport am Standort Asse
Abschlussbericht, Rev. 00, Juli 2005.
- /ASK 00/ Askarieh M.M., Chamber A.V., Daniel F.B.D., Fitzgerald P.L., Holtom G.J., Pilkington N.J., Rees J.H.
The chemical and microbial degradation of cellulose in the near field of a repository for radioactive wastes
Waste Management, 20, 93-106, 2000.
- /BAR 80/ Barnhart B.J., Campbell E.W., Martinez E., Caldwell D.E., Hallett R.
Potenzial Microbial Impact on Transuranic Wastes Under Condition Expected in the Waste Isolation Pilot Plant (WIPP)
LA-8297-PR, Progress Report, University of California, Los Alamos Scientific Laboratory, New Mexico.
- /BIN 87/ Bingemer H.G., Crutzen P.J.
The production of methane from solid wastes
Journal of Geophysical Research, 93 (D2), S. 2181-2187, 1987.
- /BRA 01/ Bracke G., Gauthier-Lafaye F. (2001)
Migration of fissionogenic Sm in fractures at the natural fission reactor site of Bangombé and effects of neutron capture on remote samples, Engineering Geology, 61 (2-3), 131-144.
- /BRA 03/ Bracke G., Armean L., Müller W., Schäfer B.
Ermittlung der Gasbildung in der Schachtanlage Asse - Prozesse, Methodik und Abschätzung der potenziellen Gesamtgasbildung - Kammerspezifische Berechnung für die Einbringung von Schutzfluid
ISTec-A-687, 2003.
- /BRA 03a/ Bracke G., Müller W.
Modelling The Gas Generation Of Intermediate And Low Level Radioactive Wastes, Proceedings of ICEM '03: The 9th International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation, September 21 – 25, Examination School, Oxford, England, 2003.
- /BRA 03b/ Bracke G. (Hrg.), Krooss B.M., Müller K., Littke R.
Natürliche Analoga zur Ableitung der Grenzen der mikrobiellen Zersetzung organischer Stoffe in geologischen Zeiträumen
ISTec-A-721, 2003.

- /BRA 04/ Bracke G., Müller W., Armean L.
Langfristige Gasbildung in der Einlagerungskammer 8a/511 unter der Annahme trockener Verhältnisse
ISTec-A-914, 2004.
- /BRA 05/ Bracke G., Müller W., Armean L.
Abbaubarkeit von organischem Kohlenstoff unter salinaren Bedingungen - Berechnung einer kammer-spezifischen Gasbildung bei Annahme einer vollständigen Umsetzung des organischen Kohlenstoffs mit maximal möglicher CO₂-Bildung
ISTec-A-960, 2005.
- /BRU 93/ Brush L.H., Molecke M.A., Westermann R.E., Francis A.J., Gillow J.B., Vreeland R.H., Reed D.T.
Laboratory Studies of Gas Generation for the Waste Isolation Pilot Plant
Sandia National Laboratory SAND-92-2160C
Albuquerque, New Mexico, 1993.
- /BRU 94/ Brush L.H.
Position Paper on Gas Generation in the Waste Isolation Pilot Plant (Draft)
CONF-941244-1
Sandia National Laboratory
Albuquerque, New Mexico, 1994.
- /BUC 04/ Buchheim B., Meyer H., Tholen M.
Bestimmung des Inventars an chemischen und chemo-toxischen Stoffen in den eingelagerten radioaktiven Abfällen der Schachtanlage Asse
GSF – FB Asse, 2004.
- /COL 90/ Colasanti R., Coutts D., Pugh S.Y.R., Rosevear A.
Microbiology and radioactive waste disposal; Review of the NIREX research programme, January 1989, NSS/R131, Harwell, 1990.
- /COL 99/ Colenco Power Engineering AG
Suter D., Blaser P., Brandl H., Fritz M.
Gasentwicklung im Endlager für radioaktive Abfälle Morsleben (ERAM) durch mikrobielle Aktivitäten und radiolytische Prozesse
Colenco Bericht 4149/28, Baden, 1999.
- /DIN 82/ DIN 50 900 Teil 1 + 2.
Korrosion der Metalle. Begriffe
Berlin Beuth-Verlag 1982.

- /EHR 86/ Ehrig H.-J.
Untersuchungen zur Gasproduktion aus Hausmüll
Müll und Abfall, Nr. 5, S. 173, 1986.
- /EHR 91/ Ehrig H.-J.
Gasprognose bei Restmülldeponien
Trierer Berichte zur Abfallwirtschaft, Deponiegasnutzung Hrsg.: Rettenberger, S. 61-87, 1991.
- /EHR 94/ Ehrig H.-J.
Gasprognosemodell bei unterschiedlichen Deponietypen
Trierer Berichte zur Abfallwirtschaft, Erfassung und Nutzung von Deponiegas, Hrsg.: Rettenberger/Stegmann, S. 69-86, 1994.
- /EIS 84/ R. Eisenmann
Bewertung von Spurenstoffen im Deponiegas
Deponiegasnutzung – Spurenstoffe, neuere Planungen und Entwicklungen, Erfahrungen
Dokumentation einer Fachtagung 1984, Herausgeber: BMFT, 1984.
- /FAC 02/ Fachinger J., Kreutz F., Brücher H.
Messungen der Gasbildung an Abfallgebinden bestehend aus Harzen und kompaktierten Aschen, ISTec-A-722, 2002.
- /FAR 94/ Farvaque-Béra A.M., von Berg.H.
Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen am Feinkornbaustahl TStE 355 als Werkstoff für Endlagerbehälter: Korrosionsverhalten in sulfidhaltigen Salzlösungen
Forschungszentrum Karlsruhe, KfK – 5319, 1994.
- /FAR 94a/ Farvaque-Béra A.M., von Berg.H.
Electrochemical Corrosion Studies on a Selected Carbon Steel for Application in Nuclear Waste Disposal Containers: Influence of Chemical Species in Brines on corrosion
Forschungszentrum Karlsruhe, KfK – 5354, 1994.
- /FRA 93/ Francis A.J., Gillow J.B.
Effects of Microbial Processes on Gas Generation under expected WIPP Repository Conditions, BNL-Report No. 49518, 1993.
- /FRA 97/ Francis A.J., Gillow J.B, Giles M.R.
Microbial Gas Generation Under Expected Waste Isolation Pilot Plant Repository Conditions
SAND96-2582, Albuquerque, 1997.

- /FUJ 97/ Fujisawa R., Takizawa Y., Katsuo S.
The corrosion behavior of iron and aluminum under waste disposal conditions, MRS Vol. 465, p. 675, 1997.
- /FZK 01/ Kienzler B., Loida A. (Hrg.)
Enlagerrelevante Eigenschaften von hochradioaktiven Abfallprodukten – Charakterisierung und Bewertung – Empfehlungen des Arbeitskreises HAW-Produkte
Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6651, 2001.
- /GER 02/ Gerstmann U., Meyer H., Tholen M.
Bestimmung des nuklidspezifischen Radionuklidinventars der Schachtanlage Asse, August 2002, GSF- Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Institut für Strahlenschutz und Forschungsbergwerk Asse, 2002.
- /GIL 01/ Gillow J.B., Francis A.J.
Re-evaluation of Microbial Gas Generation Under Expected Waste Isolation Pilot Plant Conditions, Data Summary and Progress Report, Brookhaven National Laboratory, 2001.
- /GRA 91/ Grassl H., Hinrichsen K., Jähnen W., Englisch G., Hendel S.
Methanquellen in der industrialisierten Gesellschaft
Max-Planck-Institut für Meteorologie Hamburg und Meteorologisches Institut der Universität Hamburg, Mai 1991.
- /GRA 91a/ Grauer R., Knecht B., Kreis P, Simpson J.P.
Die Langzeitkorrosionsgeschwindigkeit des passiven Eisens in anaeroben alkalischen Lösungen
Werkstoffe und Korrosion, 42, 637-642, 1991.
- /GRO 92/ Grogan H.A., Worgan K.J., Smith G.M., Hodkinson D.P.
Post-Disposal Implications of Gas Generated from a Repository for Low and Intermediate Level Wastes
Technical Report 92-07, NAGRA, 1992.
- /GSF 02/ Heydorn M., Hensel G., Bracke G.
Beschreibung der Lagerbereiche der Abfälle
Projekt Langzeitsicherheit Asse, Remlingen, 13.09.2002
- /GSF 03a/ GSF Projekt Langzeitsicherheit Asse
Meyer H., Tholen M., Schaueremann V.
Abschätzung der Massen von in der Schachtanlage Asse außerhalb der Einlagerungskammern verbleibenden Baustoffen und Materialien
Stand Mai 2003, Rev. 00.

- /GSF 03b/ GSF Projekt Langzeitsicherheit Asse
Förster B., Schüßler W., Marggraf G.
Arbeitsunterlage für die geochemische Milieustudie in den Einlagerungskammern, Verfüllkonzeptionen für die Einlagerungskammern bzw. -bereiche für den Fall der Beeinflussung des geochemischen Milieus durch Mg-Depots (INE 22)
Remlingen, 20.02.2003.
- /GSF 05/ GSF Projekt Langzeitsicherheit Asse
Förster B., Hensel G., Kappei G., Stockmann N., Teichmann L.
Herleitung und Beschreibung des Konzepts zur Schließung der Schachtanlage Asse
Rev. 04 im Entwurf, 2005.
- /GSF 05a/ Förster B., Marggraf G.
Arbeitsunterlage für die geochemische Milieustudie in den Einlagerungskammern, Verfüllkonzeption für die Einlagerungskammern der 750-m und 725-m Sohle für den Fall der Beeinflussung des geochemischen Milieus durch Brucit,
Projekt Langzeitsicherheit Asse, Remlingen, 21.04.2005
Datei: Milieu_Stand_21.04.05_G.xls.
- /GSF 05b/ Förster B., Marggraf G., Teichmann L.
Arbeitsunterlage für die geochemische Milieustudie in den Einlagerungskammern, Verfüllkonzeption für die Einlagerungskammer 8a/511 (MAW)
Projekt Langzeitsicherheit Asse, Remlingen, 20.04.2005
Datei: Milieu_Stand_20.04.05_MAW.xls.
- /HAG 96/ Hagen M., Noack W., Schenk R.
Nuclear Waste Disposal in a Salt Repository
Proceedings, EUROCORR '96, Nizza, 1996.
- /HAM 79/ Ham R.K., Hekimian K.K., Katten S.L., Lockman W.J., Lofy R.J., MaFaddin D.E. and Daley E.J.
Recovery, processing, and utilization of gas from sanitary landfills
US EPA Technical Report, EPA-600/2-79-001, 1979.
- /HAU 88/ Hauser W., Fiehn B., Drobnik S., Wiume D.
Korrosionsverhalten lackbeschichteter Normalstahlbehälter bei der Zwischen- und Endlagerung schwachradioaktiver Abfälle
KfK 4300, Karlsruhe, Juni 1988.

- /HER 89/ Herzog C., Scharnweber B.
Laboruntersuchungen zum Korrosions- und Auslaugverhalten - Zwischenbericht -
Institut für Energetik, Werkstofftechnikum Dresden, Auftrags-Nr. 4460-1120
Dresden, 1989.
- /HOL 95/ Holleman A.F., Wiberg E.
Lehrbuch der anorganischen Chemie
101. Auflage, ISBN 3110126419
Berlin, 1995.
- /HÖM 91/ Hömig H.E.
Metall + Wasser: Eine Einführung in die Korrosionskunde, Vulkan-Verlag Essen, ISBN: 3-8027-2694-4, Oktober 1991.
- /INE 05/ Metz V., Korthaus E., Kienzler B., et al.
Standortspezifische geochemische Modellrechnungen für die Schachtanlage Asse – Bestimmung des Radionuklid-Quellterms
Bericht in Vorbereitung.
- /INE 03-5/ Metz V., Schüßler W., Kienzler B.
Experimentelles Programm zur Bestätigung der Ergebnisse von standortspezifischen Modellrechnungen für das FB Asse, Abschlussbericht Teil 5: Wirksamkeit eines Mg-Depots zur Kontrolle des Karbonatgehaltes in Salzlösungen und resultierende Fällungsprozesse
FZK-INE 011/03 Institut für Nukleare Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe, 2003.
- /INE 03-7/ Metz V., Schüßler W., Kienzler B.
Experimentelles Programm zur Bestätigung der Ergebnisse von standortspezifischen Modellrechnungen für das FB Asse, Abschlussbericht Teil 7: Elementlöslichkeiten unter standortspezifischen Bedingungen
FZK-INE 011/03 Institut für Nukleare Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe, 2003.
- /INE 03-9/ Metz V., Schüßler W., Kienzler B.
Experimentelles Programm zur Bestätigung der Ergebnisse von standortspezifischen Modellrechnungen für das FB Asse. Abschlussbericht Teil 9: Geochemische Modellrechnungen zu Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse ohne Mg-Depot
FZK-INE 011/03 Institut für Nukleare Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe, 2003.

- /INE 04/ Korthaus E., Metz V.
Stellungnahme zur Abschätzung der Gesamtstoffmenge an gebildeten anorganischen Kohlenstoffverbindungen beim mikrobiellen Abbau von Zellulose zu CO₂(g), Carbonatlösungsspezies und Carbonatfestphasen
Institut für Nukleare Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe, D-Karlsruhe, 20. Februar 2004.
- /JOC 85/ Jockwer N., Gross S.
Natural, Thermal and Radiolytical Gas Liberation in Rock Salt as a Result of Disposed High-Level Radioactive Waste
Material Research Society Symposium, Proceedings, Vol. 50, 587-594, 1985.
- /JOC 97/ Jockwer N., Hertes U., Sprenger H
Gaserzeugung und -freisetzung in Abfällen im umgebenden Gebirge
GRS-A-2539, 1997.
- /KAN 98/ Kannen H., Müller W., Thelen D.
Statusbericht zur Gasbildung
ISTec-A-297, Köln, 1998.
- /KAN 99/ Kannen H., Müller W.
Gas Generation of Radioactive Wastes – Comparison Between Laboratory Experiments and Measurements on Real Waste
ICEM '99, Nagoya, 1999.
- /KEM 98/ Kemakta
Mechanisms and rates for gas formation in ERAM (Draft), KEMAKTA AR 98-08, Kemakta Consultants Co. 1998-05-20, 1998.
- /KID 92/ Kidby D.W., Billington R.S.
Microbial Aspects of Gas Generation from Low Level Radioactive Waste Simulant, DOE Report No. DOE/HMIP/RR/92/087, 1992.
- /KIE 02/ Kienzler B., Schlieker M., Schüßler W., Metz V., Hentschel D., Nies C., Kerner N., Seither A., Meyer H., Bracke G.
Langzeit Auslaug- und Korrosionsexperimente an zementierten 1:1 Gebinden in der Schachtanlage Asse
Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6716, 2002.

- /KIE 98/ Kienzler B., Vejmelka P.
Geochemische Modellierung der Korrosion von zementierten Abfallprodukten in Salzlösungen. Experimentelle Basis, Methoden und Ergebnisse. Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6046, 1998.
- /KIL 93/ Killops S.D., Killops V.J.
An introduction to organic geochemistry
Longman Scientific & Technical, Harlow, 265 S., 1993.
- /KRE 93/ Kreis P.
Wasserstoffentwicklung durch Korrosion von Eisen und Stahl in anaeroben, alkalischen Medien im Hinblick auf ein SMA-Endlager, NAGRA NTB-93-27, 1993.
- /KRÜ 00/ Krümpelbeck I.
Untersuchungen zum langfristigen Verhalten von Siedlungsabfalldeponien
Dissertation, Bergische Universität – Gesamthochschule Wuppertal, 2000.
- /LFU 01/ Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
Deponiegas, Bd. 34, Karlsruhe, ISSN 1437-0158, 2001.
- /MAR 92/ Marty D. G.
Ecology and metabolism of methanogens
In: Bacterial Gas (ed. Vially R.), 13-24, Éditions Technip, Paris, 1992.
- /MOR 01/ Moreno L., Skagius K., Södergren S., Wiborgh M.
PROJECT SAFE, Gas related processes in SFR
Kemakta Konsult AB, R-01-11, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, Sweden, 2001.
- /MÜL 92/ Müller W., Morlock G., Gronemeyer C.
Produktion und Verbleib von Gasen im Grubengebäude eines salinaren Endlagers – Statusbericht
GSF-Bericht 3/92, 1992.
- /NIE 01/ Nierste G., Bräuer V.
Natürliche Analoga im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit bei der Verfahrens- und Kriterienentwicklung des Arbeitskreises Auswahlverfahren Endlagerstandorte
Bericht an den Arbeitskreis Auswahlverfahren Endlagerstandorte, www.akend.de, 2001.

- /NOA 00/ Noack W.
Gasbildung im Endlager für radioaktive Abfälle Morsleben
BfS, Interner Bericht, ET-IB-113, 2000.
- /PEA 95/ Peacock B.
Temperature and Humidity Effects on the Corrosion of Aluminium-Base
Reactor Fuel Cladding Materials During Dry Storage
WSRC-MS-95-0354, Savannah River, 1995.
- /POU 74/ Pourbaix M.
Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions
NACE, 1974.
- /RET 91/ G. Rettenberger
Die Bedeutung der Methan-, Kohlendioxid- und HKW-Emissionen von
Deponien für die Atmosphäre
Deponiegasnutzung: Emissionsminimierung, neue Planungen und
Technologien; Dokumentation zur Fachtagung in Trier
Trierer Berichte zur Abfallwirtschaft: Bd 2, ISBN: 3-87081-181-1.
- /RET 92/ Rettenberger G., Mezger H.
Langzeitphasen des Deponiegeschehens bei Altablagerungen
Industrial waste management, waste reduction and treatment, Envirotech, S.
487-494, 1992.
- /RIR 03/ Rirschl C., Müller W.
Endlager Morsleben – Chemische Reaktionen radioaktiver Abfälle unter
besonderer Berücksichtigung der Gasbildung
ISTec-A-381, Köln, 2003.
- /RIR 01/ Rirschl C.
Bestimmung der Korrosionsrate in Abhängigkeit vom Eh - und pH – Wert
ISTec-A-520, Köln, 2001.
- /SCH 00/ Schäfer B., Müller W.
Untersuchungen zur Gasbildung in Abfällen unter den Bedingungen eines
salinaren Endlagers
ISTec-A-529, 2000.
- /SCH 01/ Schäfer B., Müller W.
Untersuchungen zur Gasbildung in Abfällen unter den Bedingungen eines
salinaren Endlagers
ISTec-A-529, Köln, 2001.

- /SCH 88a/ Schenk R.
Untersuchungen über die Wasserstoffbildung durch Eisenkorrosion unter Endlagerbedingungen, NAGRA-NTB 86-24, 1988.
- /SCH 88b/ Scharnweber B., Dörmer H.
Jahresbericht 1988 über die Untersuchungen zum Korrosionsverhalten an metallischen Behälterwerkstoffen für die Endlagerung umschlossener Strahlenquellen
Institut für Energetik, Werkstofftechnikum Dresden, Berichtsnr. DFA.5087.88 F, November 1988.
- /SCH 93/ Schneider L.
Korrosion- und Auslaugverhalten metallischer Werkstoffe mit und ohne Beschichtungen in einem salinen Endlager – Bericht über die Vorphase - Ingenieur- und Servicegesellschaft für Energie und Umwelt Leipzig GmbH, Berichtsnr. IfE – D 8/93, im Auftrag des Bundesministers für Forschung und Technologie, Kennzeichen KWA 5906 1993.
- /SCH 97/ Schon T., Heidendael M.
Wasserstoffbildung durch Metallkorrosion
FZJ JUEL – 3495, Jülich, 1997.
- /SEE 94/ Seeger K.-J.
Beitrag der Deponiegasemissionen aus Altdeponien zur Immissionsbelastung
Staub-Reinhaltung der Luft Nr. 54 S. 111-114, 1994.
- /SMA 93a/ Samilos E.
Corrosion of High-Level Waste Packaging Material in Disposal relevant Brines
Nuclear Technology, Vol. 104, 1993.
- /STE 82/ Stegmann R., Dernbach H.
Deponieentgasung mittels Gasbrunnen zum Zwecke optimaler Gasnutzung am Beispiel der Deponie Braunschweig
Beihefte zu Müll und Abfall, Heft 19, S. 39-46, 1982.
- /STO 02/ Stockmann N., Heydorn M., Bracke G., Hensel G.
Zusammenstellung der Salzlösungs- und Gaszutritte im Grubengebäude der Schachtanlage Asse II
GSF Forschungsbergwerk Asse, Projekt Langzeitsicherheit, Rev. 01, 28.05.2002.

- /SUG 95/ Sugimoto A., Wada E.
Hydrogen isotopic composition of bacterial methane: CO₂/H₂ reduction and acetate fermentation
Geochimica et Cosmochimica Acta, 59 (7), 1329-1337, 1995.
- /TAB 76/ Tabasaran O.
Überlegungen zum Problem Deponiegas
Müll und Abfall, 7, 204, 1976.
- /TAB 87/ Tabasaran O., Rettenberger G.
Grundlagen zur Planung von Entgasungsanlagen
Müllhandbuch, Nr. 4547, 1987.
- /TEL 93/ Teleander M.R., Westermann R.E.
Hydrogen Generation by Metal Corrosion in Simulated Waste Isolation Pilot Plant Environments
Sandia National Laboratories SAND92-7347, 1993.
- /THA 93/ Thauer R.K., Schwörer B., Zirngibl C.
Enzymes involved in methanogenesis from CO₂
In: Microbial growth on C1 compounds (ed. J.C. Murrel & D.P. Kelly): 151-162, Andover (Intercept), 1993.
- /WEF 81/ Wefers K.
Properties and Characterization of Surface Oxides on Aluminum Alloys
Aluminum, Vol. 57, Nr. 11 (1981) S. 722.
- /WHI 86/ Whiticar M.J., Faber E., Schoell M.
Biogenic methane formation in marine freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation – Isotope evidence
Geochimica et Cosmochimica Acta, 50, 693-709, 1986.
- /WIE 05/ van der Wielen P. W. J. J., Bolhuis H., Borin S., Daffonchio D., Corselli C., Giuliano L., D'Auria G., de Lange G. J., Huebner A., Varnavas S. P., Thomson J., Tamburini C., Marty D., McGenity T. J., Timmis K. N., and BioDeep Scientific Party
The Enigma of Prokaryotic Life in Deep Hypersaline Anoxic Basins
Science; 307: 121-123 [DOI: 10.1126/science.1103569], 2005.

9**ANHANG**

Die nachfolgenden Tabellen sind die Daten der Schachanlage Asse zur Berechnung der Gasbildung.

Exemplar für BMBF und BMU

9.1 Abfallinventar

Tabelle 9.1: Abfallinventar der Einlagerungskammern

Massen von Aluminium, nicht näher spezifizierten NE-Metallen und FE-Metallen/Stahl sowie organische Anteile (Trockensubstanz) der zellulosehaltigen Materialien und weiteren Organika in den eingelagerten Abfallgebänden der SchachtanlageASSE																	
Massenanteile																	
Abfall			Massen [Mg]														
Abfallbehälter	Fixierungsmittel	Daten	KaNr														
			1/750m	10/750m	11/750m	12/750m	2/750m	2/750mNa2	4/750m	5/750m	6/750m	7/725mNa2	7/750m	8/750m	8a/511m	Gesamtergebnis	
Fass	PZ-Stein/PZ-Mörtel	Aluminium	2,883	1,138	0,602	2,017	1,285	4,636	9,736	0,863	0,196	1,244	2,334				26,933
		NE-Metalle	79,876	20,999	28,477	33,766	76,396	79,091	29,454	41,889	10,981	35,001	2,064	54,844	25,997		518,834
		FE-Metalle/Stahl	352,779	286,359	309,989	241,032	420,661	1 112,429	188,782	367,862	46,630	486,854	25,268	782,414	312,415		4 933,473
	(Leer)	Aluminium	0,529	0,558	5,514	45,984		9,234	0,411	0,385	0,642	0,448	0,187	7,365			71,257
		NE-Metalle	28,851	18,028	25,126	11,709	19,011	252,591	5,169	60,976	10,014	55,150	11,277	55,151			553,053
		FE-Metalle/Stahl	212,987	262,344	388,085	124,422	141,707	3 656,446	21,761	939,920	150,743	784,153	160,247	860,954			7 703,770
VBA	PZ-Stein/PZ-Mörtel	Aluminium			0,152					0,228	1,305					1,685	
		NE-Metalle			23,443	2,910	0,230			3,694	8,197		13,727			52,201	
		FE-Metalle/Stahl			220,579	30,072	0,899			51,538	95,865		49,424			448,376	
	(Leer)	Aluminium			0,092					0,058	0,322					0,092	
		NE-Metalle			0,698											1,078	
		FE-Metalle/Stahl			26,739								0,240			40,620	
Gesamt: Aluminium			3,413	1,697	6,359	48,001	1,285	13,870	10,147	1,739	11,844		0,187	9,699		99,966	
Gesamt: NE-Metalle			108,727	39,027	77,743	48,385	95,637	331,682	34,623	106,617	29,514	90,151	27,068	109,995	25,997		1 125,166
Gesamt: FE-Metalle/Stahl			565,766	648,703	945,450	396,526	563,267	4 788,875	210,543	1 361,059	305,082	1 271,007	235,179	1 643,368	312,415		13 126,239
			FE-Metalle/Stahl 13.126 Mg, davon 12.476 Mg (95%) nicht näher spez. FE-Metalle, 650 Mg (5%) diverse Stähle														
			NE-Metalle 1.125 Mg, davon 1.068 Mg (95%) nicht näher spez. NE-Metalle (im weiteren von Buchheim mit ca. 80% Kupfer und ca. 20 % Zink angenommen), 36 Mg (3%) Zircaloy2, 20 (2%) Mg Kupfer, 2 Mg Titan														
Abfall			Massen der organischen Anteile [Mg]														
Abfallbehälter	Fixierungsmittel	Daten	KaNr														
			1/750m	10/750m	11/750m	12/750m	2/750m	2/750mNa2	4/750m	5/750m	6/750m	7/725mNa2	7/750m	8/750m	8a/511m	Gesamtergebnis	
Fass	PZ-Stein/PZ-Mörtel	zellulosehaltige Materialien	295,641	38,745	134,062	123,141	297,789	113,725	131,619	112,645	33,595	61,339	13,215	114,307	1,988		1 471,712
		weitere Organika	166,714	23,542	75,842	74,112	159,286	92,589	76,418	61,769	34,796	28,173	7,346	46,408	2,475		849,468
	(Leer)	zellulosehaltige Materialien	91,290	137,626	82,940	165,624	89,033	1 220,263	24,387	265,890	81,455	366,450	25,669	253,071			2 803,698
		weitere Organika	40,434	35,937	76,673	87,552	80,096	306,299	15,185	70,618	27,143	58,719	10,824	84,025	2,914		896,319
Gesamt: zellulosehaltige Materialien			386,932	176,371	217,002	288,765	386,822	1 333,988	156,006	378,435	115,050	427,788	38,884	367,378	1,988		4 275,410
Gesamt: weitere Organika			207,148	59,479	152,415	161,664	239,383	398,888	91,603	132,387	61,939	86,892	18,169	130,433	5,389		1 745,787
			zellulosehaltige Materialien 4.275 Mg, davon 2.847 Mg (67%) Zellulose TS, 852 Mg (20%) Papier TS, 449 Mg (11%) Baumwolle TS, 100 Mg (2%) Holz TS, 25 Mg Zellstoff TS, 1 Mg pflanzl. Abfälle TS														
			weitere Organika 1.746 Mg, davon 1.013 Mg (58%) nicht näher spez. Kunststoffe, 158 Mg (9%) PVC weich, 127 Mg (7%) Gummi vulkanisiert, 119 Mg (7%) Polyethylen, 96 Mg (5%) Pulverharz TS, 51 Mg (3%) Öl...														
Abfallbehälter			Massen [Mg], bei organischen Materialien nur die organischen Anteile														
Abfallbehälter	Fixierungsmittel	Daten	KaNr														
			1/750m	10/750m	11/750m	12/750m	2/750m	2/750mNa2	4/750m	5/750m	6/750m	7/725mNa2	7/750m	8/750m	8a/511m	Gesamtergebnis	
Fass	PZ-Stein/PZ-Mörtel	FE-Metalle/Stahl	214,956	68,762	70,903	85,968	138,268	403,383	181,430	118,667	48,869	69,248	9,852	149,635	57,412		1 617,343
		weitere Organika	1,017	0,325	0,335	0,407	0,654	1,909	0,858	0,561	0,231	0,328	0,047	0,708	0,272		7,652
	(Leer)	FE-Metalle/Stahl	82,373	120,402	122,160	149,428	87,067	1 479,776	25,775	277,790	74,600	303,870	54,292	265,553	28,875		3 071,951
		weitere Organika	0,390	0,570	0,567	0,693	0,412	7,000	0,108	1,314	0,353	1,438	0,257	1,256	0,137		14,493
VBA	PZ-Stein/PZ-Mörtel	FE-Metalle/Stahl			252,430	43,560	1,020			36,790	498,780	1,530	302,535			1 136,645	
		weitere Organika			0,726	0,125	0,003			0,106	1,217	0,005	0,796			2,977	
	(Leer)	FE-Metalle/Stahl		0,360	130,555	15,305	6,345			50,200	15,759	0,965	6,955			226,444	
		weitere Organika		0,002	0,562	0,073	0,043			0,230	0,035	0,005	0,022			0,973	
Gesamt: FE-Metalle/Stahl			297,329	189,524	576,038	294,261	232,700	1 883,159	207,205	483,447	637,998	375,613	373,634	415,188	86,287		6 052,383
Gesamt: weitere Organika			1,407	0,897	2,190	1,297	1,113	8,909	0,966	2,211	1,837	1,775	1,121	1,964	0,408		26,095
			FE-Metalle/Stahl 6.052 Mg, davon 5.416 Mg (89%) Stahl MFRS137-2, 595 Mg (10%) arm. Stahl, 42 Mg (1%) Stahl GGG40														
			weitere Organika 26 Mg, davon 17 Mg (67%) Kunstharz (Faßbesichtigung), 9 Mg (33%) EPDM-Dichtung														
Fixierungsmittel			Massen der organischen Anteile [Mg]														
Abfallbehälter	Fixierungsmittel	Daten	KaNr														
			1/750m	10/750m	11/750m	12/750m	2/750m	2/750mNa2	4/750m	5/750m	6/750m	7/725mNa2	7/750m	8/750m	8a/511m	Gesamtergebnis	
Fass		weitere Organika	8,810	1,783	0,983	2,798	7,770	55,874	0,958	5,849	1,894	18,361	9,345	0,082	40,415		154,922
VBA		weitere Organika	0,838	165,769	24,763	14,771				67,923	6,134	1,257	2,812			284,267	
Gesamt: weitere Organika			8,810	2,622	166,752	27,561	22,541	55,874	0,958	73,773	8,027	19,618	12,157	0,082	40,415		439,189
			weitere Organika 439 Mg, davon 300 Mg (68%) Bitumen, 73 Mg (17%) Torf, 48 Mg (11%) Polystyrol, 17 Mg (4%) PVC (weich)....														

9.2 Aktivitätsinventar

Tabelle 9.2: Aktivitätsinventar der Einlagerungskammern

Bezugsdatum:	Einlagerungskammer																		
	01.01.2005	LAW		LAW		LAW		LAW		LAW		LAW		LAW		LAW		MAW	LAW+MAW
	Nuklid	Halbwertszeit	7/725mNa2	2/750mNa2	10/750m	8/750m	4/750m	5/750m	6/750m	7/750m	11/750m	12/750m	2/750m	1/750m	Gesamt	8a/511m	Gesamt		
	[a]	[Bq]	[Bq]	[Bq]	[Bq]	[Bq]	[Bq]	[Bq]	[Bq]	[Bq]	[Bq]	[Bq]	[Bq]	[Bq]	[Bq]	[Bq]	[Bq]		
H 3	1,2330E+01	1,8E+10	7,6E+10	1,6E+10	1,3E+11	1,7E+09	1,8E+10	1,9E+11	1,8E+11	9,9E+10	2,1E+10	2,7E+09	3,1E+10	7,8E+11	3,0E+11	1,1E+12			
Be 10	1,5100E+10	1,2E+01	4,7E+00				2,3E+01	5,7E+02	1,1E+03	2,4E+02	2,7E+01		3,4E+00	1,9E+03	2,0E+03	3,9E+03			
C 14	5,7300E+03	7,6E+10	6,5E+11	8,0E+10	7,6E+11	1,5E+09	2,7E+11	4,1E+11	1,8E+11	9,2E+11	1,6E+11	6,7E+10	4,5E+10	3,6E+12	2,2E+11	3,9E+12			
Cl 36	3,0100E+05	8,2E+07	9,6E+08	5,5E+07	1,4E+08	2,4E+06	7,7E+08	1,0E+09	4,6E+08	4,5E+09	6,1E+08	1,6E+08	1,2E+08	8,9E+09	3,7E+07	9,0E+09			
Ca 41	1,0300E+05	1,9E+04	1,8E+05	2,8E+04	6,0E+04	1,2E+03	3,9E+05	5,4E+05	2,4E+05	1,1E+06	2,0E+05	9,3E+04	5,5E+04	2,9E+06	5,0E+05	3,4E+06			
Co 60	5,2714E+00	7,4E+10	3,2E+11	5,8E+10	7,0E+10	5,9E+08	4,7E+11	5,9E+12	7,7E+11	2,7E+12	1,8E+11	2,9E+11	1,2E+11	1,1E+13	8,8E+13	9,9E+13			
Ni 59	7,6000E+04	2,1E+08	5,5E+07	1,3E+08	6,9E+07		3,6E+09	5,9E+10	2,2E+10	3,6E+10	9,9E+08	1,0E+08	3,5E+08	1,2E+11	5,8E+12	5,9E+12			
Ni 63	1,0010E+02	4,5E+11	4,1E+12	5,8E+11	9,9E+11	2,7E+10	1,0E+13	2,0E+13	5,4E+12	3,2E+13	3,5E+12	2,0E+12	1,1E+12	8,0E+13	6,6E+14	7,4E+14			
Se 79	6,5000E+04	1,6E+07	2,5E+07	1,0E+07	9,8E+06	1,0E+05	1,1E+08	8,9E+08	7,6E+08	4,7E+08	7,5E+07	2,0E+07	2,5E+07	2,4E+09	1,8E+09	4,1E+09			
Rb 87	4,7500E+10	7,0E+02	9,1E+02	6,1E+02	3,4E+02	2,8E+00	5,0E+03	4,3E+04	4,3E+04	2,4E+04	4,9E+03	1,0E+03	1,4E+03	1,2E+05	8,6E+04	2,1E+05			
Sr 90	2,8780E+01	1,3E+12	9,1E+11	1,1E+12	5,5E+11	6,2E+08	4,2E+12	6,6E+13	6,7E+13	2,4E+13	6,9E+12	9,9E+11	4,2E+12	1,8E+14	1,3E+14	3,1E+14			
Zr 93	1,5300E+06	6,5E+07	1,5E+07	5,6E+07	2,5E+07		1,9E+08	3,8E+09	3,4E+09	1,3E+09	4,2E+08	4,6E+07	1,3E+08	9,4E+09	8,1E+09	1,7E+10			
Nb 94	2,0300E+04	4,5E+08	3,8E+09	6,2E+08	1,4E+09	2,9E+07	8,5E+09	1,2E+10	5,4E+09	2,6E+10	4,5E+09	2,0E+09	1,3E+09	6,6E+10	9,0E+09	7,5E+10			
Mo 93	4,0000E+03	8,5E+05	2,2E+05	5,4E+05	2,8E+05		2,4E+06	4,7E+07	4,6E+07	1,6E+07	4,0E+06	4,2E+05	1,4E+06	1,2E+08	1,1E+08	2,2E+08			
Tc 99	2,1110E+05	1,9E+09	1,7E+10	5,5E+09	1,7E+08		1,5E+09	2,9E+10	2,8E+10	9,7E+09	3,0E+09	3,1E+08	1,5E+09	9,7E+10	5,3E+10	1,5E+11			
Pd 107	6,5000E+05	3,1E+06	7,8E+05	2,8E+06	1,1E+06		8,9E+06	2,2E+08	1,9E+08	6,6E+07	2,1E+07	2,0E+06	6,3E+06	5,1E+08	3,9E+08	8,9E+08			
Ag 108m	4,1800E+02	1,1E+08	1,2E+09	1,6E+08	3,0E+08	6,9E+06	2,7E+09	3,6E+09	1,2E+09	7,3E+09	1,0E+09	5,7E+08	2,9E+08	1,8E+10	3,3E+09	2,2E+10			
Cd 113m	1,4100E+01	4,0E+08	1,5E+09	2,9E+08	3,8E+08	8,6E+06	4,2E+09	1,7E+10	1,5E+10	1,4E+10	1,8E+09	5,9E+08	5,5E+08	5,6E+10	2,4E+10	7,9E+10			
Sn 126	1,0000E+05	2,1E+07	4,0E+07	2,0E+07	1,8E+07	2,4E+05	1,2E+08	1,2E+09	1,0E+09	5,8E+08	1,5E+08	2,9E+07	4,4E+07	3,3E+09	2,2E+09	5,4E+09			
Sb 125	2,7582E+00	1,2E+08	4,1E+08	7,3E+07	9,3E+07	4,4E+05	7,5E+08	1,2E+10	9,5E+09	8,6E+08	4,6E+08	8,6E+07	9,3E+07	2,8E+10	1,2E+10	4,0E+10			
J 129	1,5700E+07	1,1E+06	2,0E+06	1,0E+06	7,9E+05	9,4E+03	8,4E+06	7,1E+07	6,3E+07	3,9E+07	7,7E+06	1,8E+06	2,4E+06	2,0E+08	1,2E+08	3,2E+08			
Cs 135	2,3000E+06	1,2E+07	3,8E+06	1,2E+07	6,0E+06		5,0E+07	1,0E+09	8,1E+08	2,9E+08	9,0E+07	8,9E+06	2,3E+07	2,3E+09	1,6E+09	3,8E+09			
Cs 137	3,0070E+01	3,2E+12	4,7E+12	2,4E+12	2,2E+12	1,4E+10	1,5E+13	1,1E+14	1,1E+14	6,5E+13	1,2E+13	1,1E+13	5,6E+12	3,4E+14	1,9E+14	5,3E+14			
Ba 133	1,0520E+01		1,3E+07	2,5E+09	9,5E+10		5,3E+07			5,0E+06	3,8E+10			1,4E+11		1,4E+11			
Sm 151	9,0000E+01	9,6E+09	3,2E+09	2,3E+10	9,2E+09		5,8E+10	1,3E+12	8,4E+11	3,2E+11	1,8E+11	1,5E+10	3,0E+10	2,7E+12	1,4E+12	4,1E+12			
Eu 152	1,3542E+01	3,7E+07	2,2E+07	3,8E+07	1,8E+07	3,6E+04	1,4E+08	4,9E+09	3,3E+09	2,8E+08	3,1E+07	8,2E+07	9,5E+09	4,8E+09	1,4E+10	4,1E+10			
Eu 154	8,5930E+00	2,3E+10	6,4E+09	5,3E+09	5,7E+09	6,3E+06	5,6E+10	7,6E+11	1,8E+12	4,5E+11	3,5E+10	7,9E+09	2,1E+10	3,1E+12	2,6E+12	5,7E+12			
Ho 166m	1,2000E+03	7,8E+03	1,4E+03	1,3E+03	1,7E+03		1,7E+04	1,8E+05	5,5E+05	1,4E+05	8,2E+03	1,4E+03	5,6E+03	9,0E+05	8,9E+05	1,8E+06			
Pb 210	2,2300E+01	2,6E+09	5,6E+10	2,6E+09	5,9E+08	1,0E+09	2,3E+09	6,8E+09	4,6E+09	2,0E+09	3,2E+09	3,8E+09	3,6E+10	1,2E+11	9,7E+01	1,2E+11			
Ra 226	1,6000E+03	3,0E+09	9,7E+10	4,4E+09	8,0E+08	1,5E+09	3,0E+09	1,2E+10	8,0E+09	3,1E+09	5,1E+09	6,0E+09	5,6E+10	2,0E+11	1,8E+02	2,0E+11			
Ra 228	5,7500E+00	1,4E+07	5,7E+08		6,4E+02	4,3E+06	2,5E+06	3,8E+00	2,3E+00	6,7E+00	4,4E+06	5,2E+02	4,5E+08	1,1E+09	6,4E+01	1,1E+09			
Th 232	1,4050E+10	1,3E+10	1,8E+10	1,3E+10	1,8E+11	1,4E+10	1,9E+09	4,9E+09	6,2E+01	3,9E+10	4,2E+10	2,1E+10	1,1E+10	3,5E+11	1,2E+07	3,5E+11			
Pa 231	3,2760E+04	4,8E+06	3,5E+09	3,7E+08	1,2E+03	5,7E+00	1,4E+04	2,4E+04	5,6E+04	4,5E+04	2,6E+03	6,8E+02	1,4E+03	3,9E+09	1,1E+05	3,9E+09			
U 232	6,8900E+01	2,2E+08	4,0E+07	2,9E+07	9,1E+06	4,1E+03	5,3E+07	1,8E+07	6,2E+07	7,1E+07	1,7E+07	5,7E+06	6,0E+07	5,6E+08	4,1E+07	5,9E+08			
U 233	1,5920E+05	3,6E+08	3,6E+08	1,5E+05	1,1E+06	1,9E+01	7,5E+06	1,2E+05	4,6E+05	4,2E+05	1,4E+09	1,2E+05	9,2E+05	2,1E+09	2,4E+09	4,5E+09			
U 234	2,4550E+05	1,1E+11	2,6E+11	1,5E+10	3,6E+11	2,2E+11	6,8E+09	2,6E+09	4,4E+09	1,6E+10	1,5E+10	3,5E+09	3,1E+11	1,3E+12	4,7E+09	1,3E+12			
U 235	7,0380E+08	4,6E+09	6,3E+09	9,9E+08	1,6E+10	9,3E+09	2,0E+08	1,3E+08	9,2E+07	5,6E+08	6,6E+08	1,0E+08	1,4E+10	5,2E+10	1,9E+08	5,2E+10			
U 236	2,3420E+07	3,9E+09	7,1E+08	5,0E+08	1,7E+08		1,0E+09	4,2E+08	1,0E+09	1,4E+09	1,4E+08	4,1E+08	2,7E+09	1,2E+10	7,7E+08	1,3E+10			
U 238	4,4680E+09	9,7E+10	2,7E+11	1,3E+10	3,5E+11	2,1E+11	3,0E+09	2,6E+09	1,5E+09	1,0E+10	1,5E+10	2,4E+09	2,9E+11	1,3E+12	1,9E+09	1,3E+12			
Np 237	2,1400E+06	3,1E+07	1,9E+07	6,0E+06	2,0E+07	8,4E+04	8,5E+07	4,0E+08	7,4E+08	3,1E+08	1,1E+08	5,3E+07	1,0E+08	1,8E+09	1,1E+09	2,9E+09			
Pu 238	8,7740E+01	1,7E+12	4,9E+11	1,8E+10	9,1E+11	1,9E+06	2,8E+12	2,2E+12	1,9E+13	5,0E+12	4,8E+11	1,4E+12	3,7E+12	3,5E+13	1,3E+12	3,6E+13			
Pu 239	2,4110E+04	5,3E+11	1,9E+11	1,8E+10	4,7E+11	5,8E+05	1,2E+12	2,7E+12	4,6E+12	2,8E+12	1,7E+12	1,7E+12	2,5E+12	1,8E+13	1,0E+12	1,9E+13			
Pu 240	6,5630E+03	6,8E+11	2,3E+11	8,6E+09	5,2E+11	1,3E+06	1,4E+12	3,7E+12	6,2E+12	2,8E+12	1,8E+12	1,7E+12	2,3E+12	2,1E+13	1,0E+12	2,2E+13			
Pu 241	1,4350E+01	3,5E+13	1,2E+13	4,1E+11	2,1E+13	4,9E+07	6,5E+13	1,3E+14	3,7E+14	1,2E+14	4,5E+13	5,7E+13	1,0E+14	9,3E+14	3,9E+13	9,6E+14			
Pu 242	3,7330E+05	2,0E+09	5,9E+08	2,2E+07	1,0E+09	9,3E+03	3,3E+09	5,3E+09	1,9E+10	6,0E+09	1,3E+09	1,9E+09	4,0E+09	4,2E+10	1,8E+09	4,4E+10			
Pu 244	8,0800E+07	3,1E+02	7,9E+01		1,4E+02		4,4E+02	1,8E+02	3,4E+03	7,9E+02	1,6E+01	1,1E+02	2,1E+02	5,4E+03	1,2E+02	5,5E+03			
Am 241	4,3220E+02	3,5E+12	1,1E+12	6,0E+10	2,2E+12	8,5E+06	6,7E+12	1,2E+13	3,3E+13	1,2E+13	5,1E+12	6,8E+12	1,3E+13	9,2E+13	7,4E+12	9,9E+13			
Am 242m	1,4100E+02	1,0E+08	3,8E+07	3,7E+07	3,2E+07	4,3E+04	3,2E+08	6,5E+09	6,8E+09	2,0E+09	2,5E+08	3,6E+07	1,4E+08	1,6E+10	1,3E+10	2,8E+10			
Am 243	7,3700E+03	3,5E+08	6,9E+07	4,4E+07	7,4E+07		7,7E+08	7,9E+09	2,3E+10	5,8E+09	2,3E+08	5,6E+07	2,0E+08	3,8E+10	4,0E+10	7,8E+10			
Cm 243	2,9100E+01	1,4E+08	2,9E+07	1,0E+07	2,9E+07		3,1E+08	2,6E+09	1,1E+10	2,5E+09	3,3E+07	1,7E+07	6,7E+07	1,6E+10	1,6E+10	3,2E+10			
Cm 244	1,8100E+01	8,6E+09	1,6E+09	5,2E+08	1,7E+09	3,7E+05	1,8E+10	1,1E+11	5,2E+11	1,3E+11	1,3E+09	7,2E+08	2,2E+09	7,9E+11	9,6E+11	1,7E+12			
Cm 245	8,5000E+08	2,0E+06	3,9E+05	9,9E+04	4,0E+05	3,1E+02	4,0E+06	2,2E+07	1,4E+08	3,4E+07	1,5E+05	1,4E+05	4,0E+05	2,1E+08	2,2E+08	4,3E+08			
Cm 246	4,7300E+03	2,2E+06	4,1E+05	9,5E+04	4,4E+05	5,4E+01	4,4E+06	2,5E+07	1,9E+08	4,4E+07	3,1E+04	7,6E+04	2,5E+05	2,7E+08	2,5E+08	5,1E+08			
Cm 250	9,0000E+03																		
Cf 249	3,5100E+02	1,5E+01					2,5E+01		2,3E+03	4,8E+02				3,1E+03	2,2E+03	5,3E+03			
Cf 251	8,9800E+02																		
Σ α		6,7E+12	2,6E+12	1,5E+11	5,0E+12	4,5E+11	1,2E+13	2,1E+13	6,3E+13	2,3E+13	9,1E+12	1,2E+13	2,2E+13	1,7E+14	1,2E+13	1,8E+14			
Σ β/y		4,0E+13	2,2E+13	4,7E+12	2,6E+13	4,7E+10	9,5E+13	3,4E+14	5,5E+14	2,5E+14	6,8E+13	7,1E+13	1,1E+14	1,5E+15	1,1E+15	2,7E+15			
Σ gesamt</																			

9.3 pH-Werte der Einlagerungskammern

Tabelle 9.3: pH-Werte ohne TIC /INE 03-7/, Kurzzeit-
quellterm

Kammer	pH(EQ3/6)	-lg(mH+)	pH(exp)	Dauer [a]
1/750	11	11,7	10,1	10
2/750	9	9,7	8,1	10
4/750	8,9	9,4	8,2	10
5/750	8	8,8	6,9	8
6/750	8	8,8	6,8	50
7/750	7,8	8,7	6,5	50
8/750	8	8,8	6,8	7
10/750	7,9	8,8	6,7	6
11/750	8,1	8,9	7,2	50
12/750	8,5	9,2	7,8	9
2/750 Na2	8,3	9,1	7,3	7
7/725 Na2	8,1	8,8	7,1	7
8a/511	8	8,8	6,8	12 *

* ab 2012

Tabelle 9.4: pH-Werte ohne TIC
/INE 03-7/, Langzeit-
quellterm

pH(EQ3/6)	-lg(mH+)	pH(exp)
11	11,7	10,1
9	9,7	8,1
8,9	9,4	8,2
8,3	9,1	7,3
11	11,6	10
9,1	9,8	8
8	8,8	6,8
7,9	8,7	6,7
11	11,7	10,1
8,9	9,6	8,2
8,3	9,1	7,3
8,1	8,8	7,1
8	8,8	6,8

Tabelle 9.5: pH-Werte bei maximaler
CO₂-Bildung, Langzeit-
quellterm

pH(EQ3/6)	pH(exp)
9	8
8,8	8,1
9	8,1
8,1	6,9
11	10,1
9,1	8
7,9	6,6
7,8	6,4
11	10,1
8,9	8,1
3,7	2,5
8	6,9
8,7	8,1

9.4 Methanbildende Bakterien

Im Folgenden werden einige Grundlagen zum mikrobiellen Abbau zur Nachvollziehbarkeit dargestellt.

Methanbildende Bakterien sind obligate Anaerobier, deren Stoffwechselprozesse nur unter anoxischen Bedingungen mit einem Redoxpotenzial von $E_h < -200$ ablaufen.

Die Klassifizierung der grundlegenden Reaktionswege der Methanogenese erfolgt nach den anfänglich vorhandenen Kohlenstoff-Verbindungen, die von den Bakterien bei der Methanogenese genutzt werden. Entsprechend diesen Reaktionswegen und Substraten unterscheidet man zwischen hydrogenotropher, acetotropher und methylotropher Methanogenese. Die anaerobe Remineralisierung des organischen Materials, letztendlich zu Methan, erfolgt über Stoffwechselprozesse verschiedener Bakterien und Mikroben. Es handelt sich dabei um eine Vergesellschaftung (Syntrophie) von hydrolytischen und fermentierenden, H^+ -reduzierenden, homoacetogenen und als Endglieder der Metabolisierung methanogenen Bakterien.

Die methanbildenden Bakterien besetzen als Bestandteil der anaroben Nahrungskette diverse ökologische Nischen in marinen Sedimenten, Seesedimenten, Abwässerschlämmen und Böden, siedeln sich im Darmtrakt von Tieren und Menschen an, fungieren als Endosymbionten von Protozoen und kommen als spezialisierte Organismen in geothermal aufgeheizten Bereichen vor. Generell bevorzugen die Methanogenen Temperaturen um 35°C und neutrale bis schwach saure Milieus.

Bei der Methanogenese kann man prinzipiell zwei Reaktionspfade unterscheiden, die Acetat-Fermentation und die CO_2 -Reduktion. Fast alle bekannten Spezies der methanogenen Bakterien sind in der Lage, Methan über den Bildungsweg der CO_2 -Reduktion zu generieren, aber nur annähernd die Hälfte produzieren Methan mittels Acetat-Fermentation. Es ist daher zu vermuten, dass das Fermentationssubstrat zunächst bakteriell zu CO_2 reduziert wird und erst in einem weiteren Schritt zu Methan umgesetzt wird /MAR 92/. Acetat-Fermentation und CO_2 -Reduktion laufen sowohl im Süßwasser- als auch im marinen Milieu ab. Allerdings überwiegt die CO_2 -Reduktion im marinen, sulfatfreien Bereich. Im Süßwasser dominiert die Acetat-Fermentation und macht etwa 70% der terrestrischen Methanbildung aus /WHI 86/. Wenn der Substrat-Pool für den Reaktionspfad der Acetat-Fermentation im terrestrischen Bereich aufgezehrt ist, findet auch in diesem Faziesraum die CO_2 -Reduktion statt.

Für die CO_2 -Reduktion werden CO_2 und Wasserstoff benötigt. Das CO_2 wird in geringeren Teufen bei der mikrobiellen Oxidation und in größeren Teufen durch die Decarboxylierung des organischen Materials gebildet. Der Wasserstoff stammt nach /THA 93/ aus dem Wasser, da sich die stabilen Wasserstoffisotope von bakteriell generiertem Methan und dem bei der CO_2 -Reduktion assoziierten Grundwasser korrelieren lassen. Ob das Wasser lediglich bei der Wasserstoff-Übertragung eine Rolle spielt oder als Wasserstofflieferant (durch eine Oxidation des Sauerstoffs $\text{O}^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2$) direkt an der Redox-Reaktion der Methanogenese beteiligt ist, geht aus der einschlägigen Literatur nicht hervor. Die generalisierte Reaktion der methanogenen CO_2 -Reduktion lässt sich nach /WHI 86/ folgendermaßen beschreiben:



Der zweite methanogene Bildungsweg ist die Acetat-Fermentation. Bei der Acetat-Fermentation können neben Acetaten auch Formiate, Ethanol, Methanol, Methylamine und Aromaten als Substrate genutzt werden. Nach /WHI 86/ wird dieser Bildungsweg als bakteriell bedingte Abspaltung einer Methylgruppe von einem beliebigen organischen Substrat definiert. Bei der Acetat-Fermentation stammen drei der vier Wasserstoffatome des generierten Methan-Moleküls aus der Methylgruppe. Das vierte benötigte Wasserstoffatom wird dem Methan von einem Wassermolekül zugeführt /SUG 95/. Die generalisierte Reaktionsgleichung lautet:



Bei der Methanogenese wirken Substanzen wie Sauerstoff, Sulfit, Mangan-, und Eisenoxide, elementarer Schwefel und Stickoxide limitierend, da diese Zellgifte die Bakterien in ihrer Aktivität hemmen. Des Weiteren verdrängen sulfatreduzierende Bakterien (SRB) die methanogenen Bakterien direkt über die energetisch günstigere Umsetzung von Wasserstoff und indirekt blockieren die SRB durch das von ihnen produzierte H_2S die für die CO_2 -Reduktion und Acetat-Fermentation benötigten Enzyme.

9.5 Berechnung der Gasbildung aus der Elementarzusammensetzung im van-Krevelen-Diagramm

Die Berechnung der maximalen mikrobiellen Gasbildung aus der Elementarzusammensetzung erfolgt unter den folgenden Voraussetzungen bzw. Annahmen:

- Methan (CH_4) und Kohlenstoffdioxid (CO_2) sind die gasförmigen Hauptprodukte der anaeroben mikrobiellen Umsetzung des sedimentären organischen Materials.
- die Bildung dieser beiden Produktgase führt zu Veränderungen in den elementaren H/C und O/C Verhältnissen des organischen Ausgangsmaterials.
- aus der Veränderung der H/C und O/C Verhältnisse lassen sich die auf die Ausgangsmasse oder den Ausgangskohlenstoff bezogenen Mengen an gebildetem CO_2 und CH_4 berechnen.
- die Bildung von Wasser im Verlaufe der Umsetzung des organischen Materials wird nicht berücksichtigt, da dieser Prozess zu einer Reduzierung der CO_2 und CH_4 Bildung führt. Die Ergebnisse stellen Maximalwerte unter diesen Annahmen dar.

Die Massenbilanz erfolgt auf der Basis von Stoffmengen (mol) und Elementverhältnissen. Die gebildeten Gasmengen können entweder auf die Masse des organischen Ausgangsmaterials oder auf die Masse des darin enthaltenen Kohlenstoffs bezogen werden.

9.6 Maximale CO₂-Bildung (TIC)

Die Berechnung der kammer-spezifischen, maximalen CO₂-Bildung (auch bezeichnet als TIC = Total Inorganic Carbon) durch Oxidation erfolgt auf Basis einfacher stöchiometrischer Betrachtungen und Annahmen, um eine Abschätzung zu ermöglichen.

Die angegebenen Zahlen bedeuten nicht, dass diese TIC-Bildung in dieser Größenordnung stattfindet. Es ist zu erwarten, dass die realistische TIC-Bildung um Größenordnungen darunter liegen wird.

Die Abschätzung der maximalen CO₂-Bildung erfolgt modellhaft und gibt nicht den tatsächlichen Ablauf oder die Reihenfolge der Reaktionen wieder.

Das Vorgehen erfolgt schrittweise.

9.6.1.1 Anaerobe Zersetzung

Zunächst wird das organische Inventar an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor betrachtet, das nach /BUC 04/ in Tabelle 9-6 ermittelt wurde.

Tabelle 9-6: Organischer C, H, O und Cl in den Einlagerungskammern /BUC 04/

Element	C	H	O	Cl
Menge in Mol	285,9 · 10 ⁶	464,8 · 10 ⁶	142,7 · 10 ⁶	5,3 · 10 ⁶

Der organische Sauerstoffanteil wird vollständig als CO₂ berücksichtigt. 142,7 · 10⁶ mol O bilden somit 71,4 · 10⁶ mol CO₂.

Damit ergibt sich:

$$285,9 \cdot 10^6 \text{ mol C}$$

$$- 71,4 \text{ mol} \cdot 10^6 \text{ CO}_2$$

aus Oxidation durch Sauerstoff

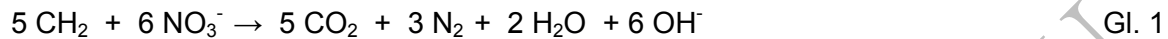
$$214,5 \cdot 10^6 \text{ mol C}$$

Es verbleiben 214,5 · 10⁶ mol Kohlenstoff in Verbindung mit Wasserstoff und Chlor. Der geringe Chloranteil von 5,3 · 10⁶ mol kann im Verhältnis zur Kohlenstoffmenge bei der Berechnung der Oxidationsstufe vernachlässigt werden. Die mittlere Oxidationsstufe des Kohlenstoff in Verbindung mit 464,8 · 10⁶ mol Wasserstoff liegt bei +2,16. In den nachfolgenden Redoxreaktionen zur Bilanzierung des Umsatzes mit Nitrat, Sulfat und Eisen(III) kann deshalb abdeckend die Oxidationsstufe +2 (als CH₂) zugrunde gelegt werden.

9.6.1.2 Oxidation durch Nitrat

Die eingelagerten Abfälle enthalten Nitratverbindungen in einer Menge von rd. 920 Mg. Dies entspricht rd. $10,8 \cdot 10^6$ mol Nitrat.

Die Oxidation des Kohlenstoffs durch Umsetzung mit Nitrat wird nach Gl. 1 bilanziert. Der Gleichung kann entnommen werden, dass 6 mol Nitrat 5 mol C zu CO_2 oxidieren.



Damit ergibt sich:

$$214,5 \cdot 10^6 \text{ mol C}$$

$$- 9 \text{ mol} \cdot 10^6 \text{ CO}_2$$

Oxidation durch Nitrat

$$205,5 \cdot 10^6 \text{ mol C}$$

9.6.1.3 Oxidation durch Sulfat

Die eingelagerten Abfälle enthalten Sulfate in Menge von rd. 908 Mg. Dies entspricht rd. $6,6 \cdot 10^6$ mol Sulfat.

Hinzu kommt der Sulfatgehalt des Schutzfluids. Das Schließungskonzept /GSF 05/ sieht die Verwendung eines Schutzfluids zur Verfüllung des Porenvolumens der Einlagerungskammern vor. Das gesamte Porenvolumen der Einlagerungskammern beträgt nach /GSF 05a/ und /GSF 05b/ 46682 m^3 . Die zugrunde gelegte Zusammensetzung des Schutzfluids zeigt Tabelle 9-7.

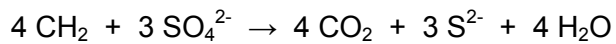
Tabelle 9-7: Zusammensetzung des Schutzfluids (R-Lauge, $30 \text{ }^\circ\text{C}$)

Dichte (g/l)	1,311
NaCl (mol/l)	0,384
KCl (mol/l)	0,154
MgCl₂ (mol/l)	3,95
MgSO₄ (mol/l)	0,326
H₂O (mol/l)	47,9

Damit errechnet sich eine Gesamtmenge von Sulfat im Schutzfluid von $15,2 \cdot 10^6$ mol.

Die Einlagerungskammern wurden teilweise bis vollständig mit Salzgrus versetzt, der Sulfate aus Polyhaliteinlagerungen enthalten kann. Das geschätzte Volumen des Salzgrusversatzes ist in /GSF 02/ mit 45037 m^3 dokumentiert. Eine Dichte des Salzgrusversatzes von $1,47 \text{ t/m}^3$ ($2,2 \text{ t/m}^3$, 67 % Porosität) und ein Anteil von 2,5 Massen % Sulfat wird den nachfolgenden Rechnungen zugrunde gelegt.

Die Oxidation des Kohlenstoffs durch Umsetzung mit Sulfat lässt sich nach Gl. 2 bilanzieren. Der Gleichung kann entnommen werden, dass 3 mol Sulfat 4 mol C zu CO_2 oxidieren.



Gl. 2

Damit ergibt sich:

$$203,5 \cdot 10^6 \text{ mol C}$$

$$- 8,8 \cdot 10^6 \text{ mol CO}_2$$

Oxidation durch Sulfat im Abfall

$$- 20,3 \cdot 10^6 \text{ mol CO}_2$$

Oxidation durch Sulfat im Schutzfluid

$$- 17,3 \cdot 10^6 \text{ mol CO}_2$$

Oxidation durch Sulfat im Salzgrus

$$159,1 \cdot 10^6 \text{ mol C}$$

9.6.1.4 Oxidation durch Eisen(III)-Verbindungen

Die eingelagerten Abfälle enthalten Eisen(III)-Verbindungen in einer Menge von rd. 7539 Mg. Dies entspricht rd. $91 \cdot 10^6$ mol Fe(III).

Die Oxidation des Kohlenstoffs durch Umsetzung mit Eisen(III)-Verbindungen kann nach Gl. 3 bilanziert werden. Die Reduktion erfolgt nur bis zum Magnetit. Somit oxidieren 18 mol Eisen(III) lediglich 1 mol C zu CO_2 .



Gl. 3

Damit ergibt sich:

$$159,1 \cdot 10^6 \text{ mol C}$$

$$- 5 \cdot 10^6 \text{ mol CO}_2$$

Oxidation durch Fe(III) im Abfall

$$154,1 \cdot 10^6 \text{ mol C}$$

Somit werden maximal $131,8 \cdot 10^6$ mol des Kohlenstoffinventars zu CO_2 umgesetzt. Dies entspricht 46 % des ursprünglich vorhandenen organischen Kohlenstoffs.

9.6.1.5 Kammerspezifische CO_2 -Bildung

Die nachfolgende Tabelle 9-8 gibt die kammerspezifischen Ergebnisse wieder, die nach der vorangehend dargestellten Berechnungsmethode erhalten werden. Die Tabelle 9-8 gliedert die CO_2 -Bildung nach Oxidantien des Abfallinventars (O, Nitrat, Sulfat, Fe(III)), Sulfat im Schutzfluid und Sulfat im Salzversatz auf. Der relative Umsatz in % ist auf das ursprünglich vorhandene Kohlenstoffinventar bezogen. Ergebnisse über 100 % (Kammer 6/750 und 7/50) bedeuten, dass das gesamte Kohlenstoffinventar umgesetzt werden kann und weiteres Oxidationspotenzial vorhanden ist. Lediglich die ersten 2 Ziffern sind signifikant.

Tabelle 9-8: Kammerspezifische CO₂-Bildung

Einlagerungs-kammer	mol CO ₂ (nur Oxidantien)	mol CO ₂ (Schutzfluid)	mol CO ₂ (Salzversatz)	Summe mol CO ₂	Umsatz CO ₂ in %
1/750 Na3	8862209	615488	678654	10156351	39
2/750 Na3	7302785	476395	473676	8252856	28
2/750 Na2	24107909	3476464	2406766	29991139	40
4/750 Na3	4120411	836299	786133	5742843	53
5/750 Na3	7915938	2232883	1553074	11701895	44
6/750 Na3	7160005	1997293	1455959	10613258	129
7/750 Na3	3871914	2525413	1804498	8201826	261
7/725 Na2	7191655	2617997	3956385	13766037	63
8/750 Na3	6531139	1490907	1069802	9091847	43
8a/511m	498927	59984	0	558911	17
10/750 Na3	3139207	1703459	1950363	6793028	68
11/750 Na3	7702766	1393541	373106	9469414	33
12/750 Na3	5866325	864987	779224	7510535	35
Gesamt	94263678	20291109	17287640	131842427	46

Eine vollständige Umsetzung des vorhandenen organischen Kohlenstoffs in der Schachtanlage Asse in anorganischen Kohlenstoff (Kohlendioxid) ist aus folgenden Gründen nicht zu erwarten:

1. Die vorhandenen Oxidantien (Luft, Nitrate, Sulfate, Eisen(III)-Verbindungen) können in den meisten Kammern nur einen Teil des organischen Kohlenstoffinventars oxidieren.
2. Die vorhandenen Oxidantien können auch durch andere Oxidationsprozesse verbraucht werden.
3. Die anaerobe Eisenkorrosion bewirkt ein reduzierendes Milieu und einen Wasserstoffpartialdruck, der die Bildung von Methan aus CO₂ begünstigt.

Die rein stöchiometrische Bilanzierung zeigt, dass unter Annahme anaerober Zersetzung und einer vollständigen Umsetzung der Oxidantien mit Kohlenstoff maximal rd. 46 % des Kohlenstoffs zu anorganischem Kohlenstoff (Kohlendioxid) in der Schachtanlage Asse umgesetzt werden können.

Sehr wahrscheinlich ist der kinetisch bevorzugte Verbrauch der Oxidantien Nitrat und Sulfat zur Eisenkorrosion. Nitrat und Sulfat stehen daher für eine Oxidation von organischem Kohlenstoff nur teilweise zur Verfügung.

Der zu erwartende hohe Wasserstoffpartialdruck und die reduzierenden Verhältnisse der Eisenkorrosion begünstigt aus thermodynamischen Gründen eine Umsetzung von Kohlendi-

oxid zu Methan. Die aktive Methanogenese in vergleichbaren hochsalinaren Verhältnissen, wie sie in der Schachanlage Asse zu erwarten sind, ist kürzlich beschrieben worden /WIE 05/. Eine Reduktion von CO_2 mit Wasserstoff aus der Eisenkorrosion ist daher plausibel und führt zu einer weiteren Verringerung der TIC-Bildung.

Ein vollständiger Abbau des Kohlenstoffinventars oder des organischen Materials durch Oxidation zu Kohlendioxid ist daher nicht zu erwarten. Daher ist die Annahme, dass nur ein Teil des organischen Kohlenstoffs in anorganischen Kohlenstoff (TIC) in der Schachanlage Asse oxidiert wird, realitätsnah.

Exemplar für BMBF und BMU

9.7 Radiolyse

Tabelle 9.9: Gasbildung in Nm³ durch Radiolyse

Zeit [a]/ Kammer	1/750	2/750	4/750	5/750	6/750	7/750	8/750	10/750	11/750	12/750	2/750Na2	7/725Na2	8a/511
1	2	1	0	1	4	8	0	0	3	1	0	1	7
2	4	2	0	3	7	16	1	0	6	2	0	1	13
5	11	6	0	7	18	39	2	0	15	5	1	3	30
10	22	12	0	13	35	76	4	0	29	10	2	7	53
20	43	24	0	26	67	148	8	1	56	20	5	13	90
50	104	57	0	60	146	338	20	1	128	48	11	31	166
100	196	108	0	111	252	605	38	2	230	91	20	58	245
200	356	200	0	199	423	1.038	69	3	401	167	35	104	344
500	726	418	1	395	824	1.971	140	5	790	355	70	204	541
1000	1.145	678	1	617	1.304	2.981	225	8	1.241	592	110	315	750
2000	1.682	1.035	2	904	1.967	4.224	343	12	1.850	942	163	454	1.003
5000	2.781	1.808	5	1.491	3.398	6.650	605	22	3.150	1.742	270	730	1.493
10000	4.189	2.803	11	2.235	5.201	9.664	954	36	4.823	2.778	400	1.075	2.114
20000	6.132	4.167	21	3.239	7.582	13.639	1.466	58	7.121	4.199	576	1.537	2.967
50000	8.955	6.135	52	4.649	10.819	19.025	2.387	106	10.453	6.269	841	2.186	4.191
100000	10.435	7.193	104	5.368	12.441	21.704	3.294	162	12.256	7.431	1.019	2.544	4.823
150000	10.816	7.500	155	5.543	12.838	22.336	3.991	210	12.790	7.821	1.112	2.664	4.982
200000	10.937	7.629	207	5.589	12.947	22.487	4.638	257	13.025	8.029	1.186	2.728	5.025

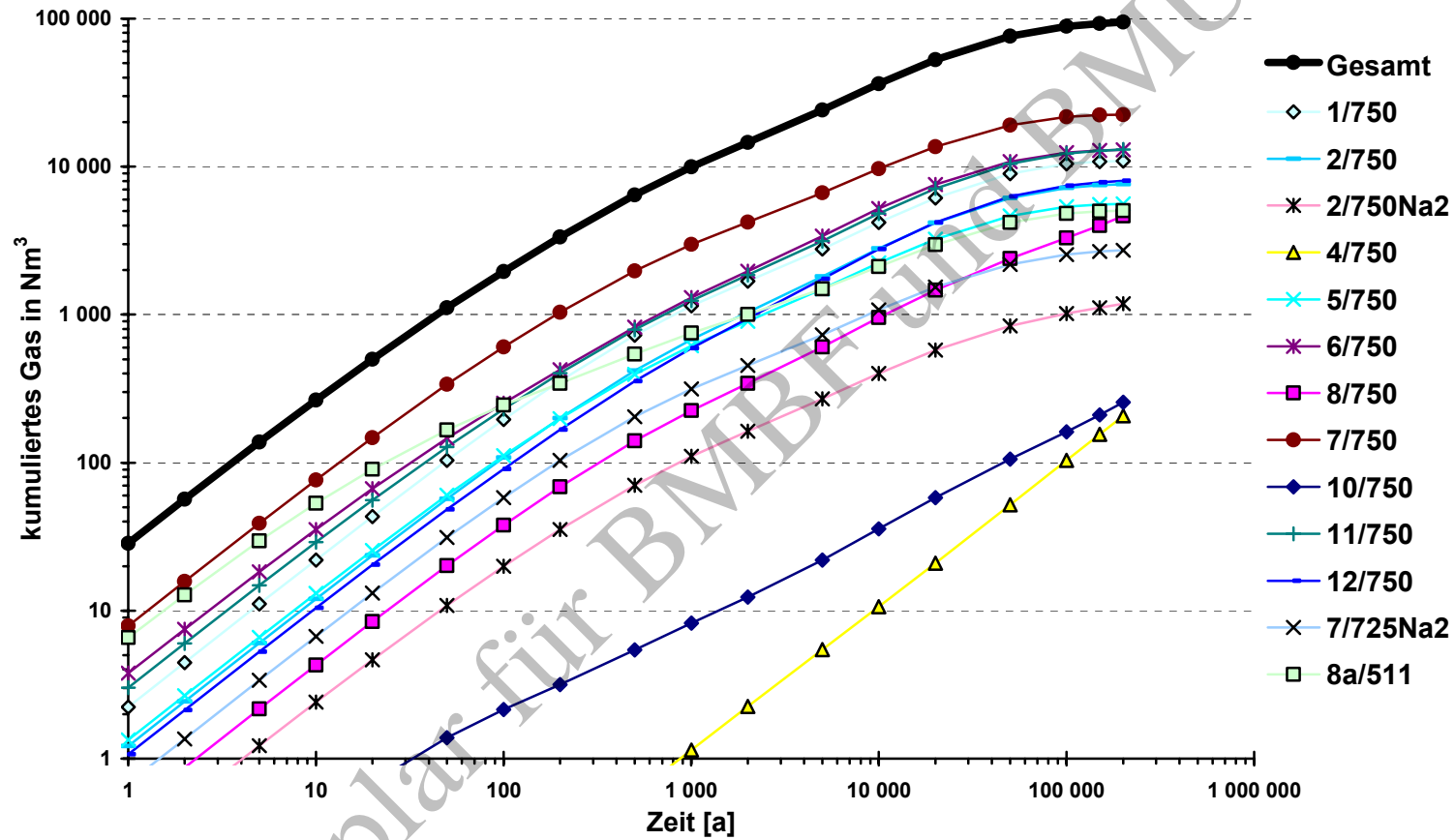


Bild 9–1: Gasbildung in Nm^3 durch Radiolyse (doppelt logarithmische Darstellung)

9.8 Gasbildung durch Korrosion

Tabelle 9-10: Gasbildung durch Korrosion (Basis pH(exp)) in Nm³

Zeit [a]/Kammer	1/750	2/750	4/750	5/750	6/750	7/750	8/750	10/750	11/750	12/750	2/750Na2	7/725Na2	8a/511	Grube
1	1532	182	157	4826	3253	3885	6569	2928	2173	665	7590	2824	1275	5734
2	1535	364	313	9653	6506	7770	13137	5857	4347	1330	15181	5647	2550	11467
5	1544	900	710	24132	16264	19425	32843	14641	10867	3310	37952	14118	6375	28444
10	1559	1773	1223	34616	32528	38850	65686	29283	21734	5540	75905	28236	12751	55573
20	1588	3521	2231	55584	65056	77701	131373	58565	43468	7940	151809	56473	25501	108130
50	1675	8765	5255	118488	162640	194252	328432	146413	108670	15141	379523	141181	63753	199004
100	1820	17503	10294	223324	163781	202803	656858	249685	111674	27141	759032	282359	127506	266101
200	2110	34786	18833	432988	164193	213389	770901	295742	112189	44388	1518011	538228	150987	333347
500	2981	86360	42248	679853	165431	224878	925611	344409	113733	84186	2453878	667326	180992	432653
1000	4433	172189	80278	813671	167493	244005	980792	358482	116307	145959	2946319	749276	191462	493838
2000	7337	277171	148962	872441	171617	272721	1032018	379407	121455	256708	3153781	788776	201085	513031
5000	16048	352712	188884	916900	183990	301278	1104483	395656	136898	319571	3310201	851740	214737	513031
10000	30566	379088	207199	986184	204612	308488	1104778	395712	162637	350648	3553527	880842	214737	513031
20000	59603	391615	213675	986200	245857	314426	1104811	395729	214115	362780	3553593	880859	214737	513031
50000	146713	426253	224186	986200	341047	326656	1104811	395729	368549	382526	3553593	880859	214737	513031
100000	288531	427825	228836	986200	389118	326656	1104811	395729	532739	391251	3553593	880859	214737	513031
150000	315450	427825	228836	986200	425314	326656	1104811	395729	581786	391251	3553593	880859	214737	513031
200000	342016	427825	228836	986200	452122	326656	1104811	395729	623765	391251	3553593	880859	214737	513031
max	470510	431493	238780	997946	512040	329010	1124227	400849	829860	434887	3610133	891372	215303	513031
pH(exp)														

Tabelle 9-11: Gasbildung durch Korrosion (Basis pH(EQ3/6)) in Nm³

Zeit [a]/Kammer	1/750	2/750	4/750	5/750	6/750	7/750	8/750	10/750	11/750	12/750	2/750Na2	7/725Na2	8a/511	Grube
1	1530	37	99	499	284	260	615	254	383	447	1054	365	105	713
2	1530	73	197	998	567	520	1231	507	766	894	2108	729	209	1426
5	1532	173	420	2487	1407	1300	3059	1259	1910	2219	5235	1814	523	3566
10	1534	320	643	3817	2781	2600	6034	2493	3777	3976	10330	3600	1045	7131
20	1538	615	1070	6461	5500	5190	11654	4935	7259	5428	20106	7154	2090	14260
50	1552	1499	2353	14393	13657	12960	28513	12261	17705	9786	49435	17813	5226	35325
100	1574	2972	4490	27612	14313	13872	56612	24471	19490	17048	98317	35579	10452	68580
200	1618	5724	7225	53831	14364	15593	111421	48640	19569	24820	194079	70859	20905	128046
500	1752	13704	13227	132157	14518	20755	273501	120760	19806	36190	478056	176320	52262	218491
1000	1974	26877	22235	262559	14775	29359	542708	240059	20200	50583	950022	351923	104525	295502
2000	2419	53167	39812	523313	15288	46566	736303	282618	20989	79280	1893743	561996	143377	352735
5000	3754	132036	92545	718340	16827	98187	910312	337223	23355	165368	2606108	712753	177350	470202
10000	5978	262237	154061	828992	19392	184224	975223	355370	27298	264504	3004466	771360	189728	504284
20000	10426	309519	185433	880022	24521	244019	1016716	372435	35184	313856	3183274	799520	197616	513031
50000	23772	367741	209586	935187	39911	298856	1106714	396064	58844	355118	3376560	877679	214737	513031
100000	46014	386211	214811	986490	65560	307939	1106714	396064	98276	364912	3556319	881194	214737	513031
150000	68257	395056	218883	986490	91209	310937	1106714	396064	137709	372562	3556319	881194	214737	513031
200000	90499	403900	222955	986490	116858	313935	1106714	396064	177142	380212	3556319	881194	214737	513031
max	470510	431493	238780	997946	512040	329010	1124227	400849	829860	434887	3610133	891372	215303	513031
pH(EQ3/6)														

9.9 Gasbildung durch mikrobielle Zersetzung

Tabelle 9-12: Gasbildung durch mikrobielle Umsetzung in Nm³ (Obere Bandbreite)

Zeit [a]/Kammer	1/750	2/750	4/750	5/750	6/750	7/750	8/750	10/750	11/750	12/750	2/750Na2	7/725Na2	8a/511	Grube
1	376	416	157	364	118	46	291	139	388	305	1042	298	0	344
2	594	677	253	583	191	76	454	217	660	496	1620	455	0	681
5	1214	1429	530	1217	401	162	923	441	1444	1045	3289	906	40	1652
10	2137	2586	956	2192	725	295	1646	786	2651	1890	5856	1600	196	3147
20	3647	4580	1691	3872	1282	523	2891	1380	4730	3347	10282	2796	465	5723
50	6514	8644	3189	7296	2419	988	5428	2592	8969	6315	19300	5234	1012	10974
100	8862	11769	4340	9929	3155	1345	7379	3523	11376	8597	26234	7108	1433	15011
200	10794	13342	4920	11254	3583	1525	8361	3992	13150	9745	29723	8051	1645	17042
500	11826	13587	5010	11461	3790	1553	8514	4065	14076	9925	30268	8198	1678	17359
1000	11880	13588	5010	11462	3801	1553	8515	4065	14124	9925	30269	8199	1678	17360
2000	11880	13588	5010	11462	3801	1553	8515	4065	14125	9925	30269	8199	1678	17360
5000	11880	13588	5010	11462	3801	1553	8515	4065	14125	9925	30269	8199	1678	17360
10000	11880	13588	5010	11462	3801	1553	8515	4065	14125	9925	30269	8199	1678	17360
20000	11880	13588	5010	11462	3801	1553	8515	4065	14125	9925	30269	8199	1678	17360
50000	11880	13588	5010	11462	3801	1553	8515	4065	14125	9925	30269	8199	1678	17360
100000	11880	13588	5010	11462	3801	1553	8515	4065	14125	9925	30269	8199	1678	17360
150000	11880	13588	5010	11462	3801	1553	8515	4065	14125	9925	30269	8199	1678	17360
200000	11880	13588	5010	11462	3801	1553	8515	4065	14125	9925	30269	8199	1678	17360

Tabelle 9-13: Gasbildung durch mikrobielle Umsetzung in Nm³ (Untere Bandbreite)

Zeit [a]/Kammer	1/750	2/750	4/750	5/750	6/750	7/750	8/750	10/750	11/750	12/750	2/750Na2	7/725Na2	8a/511	Grube
1	13	16	6	12	4	2	8	4	19	11	28	7	0	315
2	18	26	9	21	7	3	13	6	32	19	46	11	0	572
5	29	47	17	37	13	6	24	11	57	34	84	20	2	1097
10	41	63	23	50	17	8	32	15	77	46	113	26	6	1501
20	53	72	25	57	20	9	36	17	87	52	127	30	8	1704
50	60	73	26	58	20	9	37	18	89	53	129	30	9	1736
100	60	73	26	58	20	9	37	18	89	53	129	30	9	1736
200	60	73	26	58	20	9	37	18	89	53	129	30	9	1736
500	60	73	26	58	20	9	37	18	89	53	129	30	9	1736
1000	60	73	26	58	20	9	37	18	89	53	129	30	9	1736
2000	60	73	26	58	20	9	37	18	89	53	129	30	9	1736
5000	60	73	26	58	20	9	37	18	89	53	129	30	9	1736
10000	60	73	26	58	20	9	37	18	89	53	129	30	9	1736
20000	60	73	26	58	20	9	37	18	89	53	129	30	9	1736
50000	60	73	26	58	20	9	37	18	89	53	129	30	9	1736
100000	60	73	26	58	20	9	37	18	89	53	129	30	9	1736
150000	60	73	26	58	20	9	37	18	89	53	129	30	9	1736
200000	60	73	26	58	20	9	37	18	89	53	129	30	9	1736

Tabelle 9-14: Gesamte Gasbildung nach Einlagerungskammern in Nm³ (Untere Bandbreite)

Zeit [a]/Kammer	1_750	2_750	4_750	5_750	6_750	7_750	8_750	10_750	11_750	12_750	2_750Na2	7_725Na2	8a_511	Summe
1	1545	54	105	512	292	270	623	258	405	459	1082	373	112	6091
2	1552	101	206	1022	581	539	1245	513	804	915	2154	741	222	10597
5	1572	226	437	2531	1438	1345	3085	1270	1982	2258	5320	1837	555	23857
10	1597	395	666	3880	2833	2684	6070	2508	3883	4032	10445	3633	1104	43732
20	1634	711	1095	6544	5587	5347	11698	4953	7402	5500	20238	7197	2188	80093
50	1716	1629	2379	14511	13823	13307	28570	12280	17922	9887	49575	17874	5401	188875
100	1830	3153	4516	27781	14585	14486	56687	24491	19809	17192	98466	35667	10706	329369
200	2034	5997	7251	54088	14807	16640	111527	48661	20059	25040	194243	70993	21258	592598
500	2538	14195	13254	132610	15362	22735	273678	120783	20685	36598	478255	176554	52812	1360060
1000	3179	27628	22262	263234	16099	32349	542970	240085	21530	51228	950261	352268	105284	2628380
2000	4161	54275	39840	524275	17275	50799	736683	282648	22928	80275	1894035	562480	144389	4414064
5000	6595	133917	92576	719889	20245	104846	910954	337263	26594	167163	2606507	713513	178852	6018912
10000	10227	265113	154098	831285	24613	193897	976214	355424	32210	267335	3004995	772465	191851	7079727
20000	16618	313759	185480	883319	32123	257667	1018219	372511	42394	318108	3183979	801087	200592	7625856
50000	32787	373949	209664	939894	50750	317890	1109138	396188	69386	361440	3377530	879895	218937	8337447
100000	56509	393477	214941	991916	78021	329652	1110045	396244	110621	372396	3557467	883768	219569	8714624
150000	79133	402629	219064	992091	104067	333282	1110742	396292	150588	380436	3557560	883888	219728	8829500
200000	101496	411602	223188	992137	129825	336431	1111389	396339	190256	388294	3557634	883952	219771	8942316

Tabelle 9-15: Gesamte Gasbildung nach Einlagerungskammern in Nm³ (Obere Bandbreite)

Zeit [a]/Kammer	1_750	2_750	4_750	5_750	6_750	7_750	8_750	10_750	11_750	12_750	2_750Na2	7_725Na2	8a_511	Summe
1	1910	599	314	5191	3375	3939	6860	3067	2564	971	8632	3123	1282	41828
2	2133	1043	566	10239	6704	7862	13592	6074	5013	1828	16801	6103	2563	80523
5	2769	2335	1240	25356	16683	19626	33768	15082	12326	4360	41242	15027	6445	196260
10	3718	4371	2179	36821	33288	39221	67336	30069	24414	7440	81763	29843	13000	373465
20	5278	8125	3922	59482	66405	78372	134272	59946	48254	11307	162096	59282	26056	722796
50	8293	17466	8444	125844	165205	195578	333880	149006	117767	21504	398834	146446	64931	1753199
100	10878	29380	14634	233364	167188	204753	664275	253210	123280	35829	785286	289525	129184	2940786
200	13260	48328	23753	444441	168199	215952	779331	299737	125740	54300	1547769	546383	152976	4420169
500	15533	100365	47259	691709	170045	228402	934265	348479	128599	94466	2484216	675728	183211	6102278
1000	17458	186455	85289	825750	172598	248539	989532	362555	131672	156476	2976698	757790	193890	7104705
2000	20899	291794	153974	884807	177385	278498	1040876	383484	137430	267575	3184213	797429	203766	7822131
5000	30709	368108	193899	929853	191189	309481	1113603	399743	154173	331238	3340740	860669	217908	8441311
10000	46635	395479	212220	999881	213614	319705	1114247	399813	181585	363351	3584196	890116	218529	8939371
20000	77615	409370	218706	1000901	257240	329618	1114792	399852	235361	376904	3584438	890595	219382	9114774
50000	167548	445976	229248	1002311	355667	347234	1115713	399900	393127	398720	3584703	891244	220606	9551996
100000	310846	448606	233950	1003030	405360	349913	1116620	399956	559120	408607	3584881	891602	221238	9933727
150000	338146	448913	234001	1003205	441953	350545	1117317	400004	608701	408997	3584974	891722	221397	10049875
200000	364833	449042	234053	1003251	468870	350696	1117964	400051	650915	409205	3585048	891786	221440	10147156

9.10 Gasbildung der Bereiche

Tabelle 9-16: Gasbildung in Einlagerungsbereichen in Nm³ (Obere Bandbreite)

Zeit [a]/Kammer	LAW 1a	LAW 1b	LAW 2	LAW 3	LAW 4	MAW	Grube	Summe
1	8632	3123	10241	15069	3481	1282	6077	41828
2	16801	6103	20232	29818	5005	2563	12148	80523
5	41242	15027	50090	73991	9464	6445	30096	196260
10	81763	29843	99585	133745	15529	13000	58720	373465
20	162096	59282	198140	252512	24710	26056	113853	722796
50	398834	146446	491331	604394	47263	64931	209978	1753199
100	785286	289525	932119	728586	76087	129184	281111	2940786
200	1547769	546383	1102821	954332	115888	152976	350389	4420169
500	2484216	675728	1330003	1218755	210364	183211	450013	6102278
1000	2976698	757790	1437377	1378560	360389	193890	511198	7104705
2000	3184213	797429	1578335	1478119	580268	203766	530391	7822131
5000	3340740	860669	1707246	1584696	730055	217908	530391	8441311
10000	3584196	890116	1726279	1714785	805465	218529	530391	8939371
20000	3584438	890595	1733350	1823120	863889	219382	530391	9114774
50000	3584703	891244	1744861	2098339	1012244	220606	530391	9551996
100000	3584881	891602	1750526	2317422	1168059	221238	530391	9933727
150000	3584974	891722	1751322	2404404	1196056	221397	530391	10049875
200000	3585048	891786	1752068	2473732	1223081	221440	530391	10147156

Tabelle 9-17: Gasbildung in Einlagerungsbereichen in Nm³ (Untere Bandbreite)

Zeit [a]/Kammer	LAW 1a	LAW 1b	LAW 2	LAW 3	LAW 4	MAW	Grube	Summe
1	1082	373	986	1479	2059	112	1028	6091
2	2154	741	1964	2946	2569	222	1999	10597
5	5320	1837	4792	7296	4056	555	4663	23857
10	10445	3633	9245	13281	6024	1104	8632	43732
20	20238	7197	17746	24879	7845	2188	15964	80093
50	49575	17874	43230	59563	13232	5401	37061	188875
100	98466	35667	85694	76662	22175	10706	70316	329369
200	194243	70993	167439	105594	33071	21258	129782	592598
500	478255	176554	407715	191392	53331	52812	220227	1360060
1000	950261	352268	805318	333213	82035	105284	297238	2628380
2000	1894035	562480	1059172	615276	138711	144389	354471	4414064
5000	2606507	713513	1340794	871574	307675	178852	471938	6018912
10000	3004995	772465	1485735	1082005	542675	191851	506020	7079727
20000	3183979	801087	1576210	1215503	648485	200592	514767	7625856
50000	3377530	879895	1714990	1377920	768176	218937	514767	8337447
100000	3557467	883768	1721230	1510209	822382	219569	514767	8714624
150000	3557560	883888	1726098	1580028	862198	219728	514767	8829500
200000	3557634	883952	1730916	1648649	901393	219771	514767	8942316

9.11 Gasbildung bei maximaler CO₂-Bildung

Tabelle 9-18: Gasbildung durch Korrosion (Basis pH(exp)) in Nm³ bei maximaler CO₂-Bildung (obere Bandbreite)

Zeit [a]/Kammer	1_750	2_750	4_750	5_750	6_750	7_750	8_750	10_750	11_750	12_750	2_750Na2	7_725Na2	8a_511
1	1532	182	157	4826	3253	3885	6569	2928	2173	665	7590	2824	1275
2	1535	364	313	9653	6506	7770	13137	5857	4347	1330	15181	5647	2550
5	1544	900	710	24132	16264	19425	32843	14641	10867	3310	37952	14118	6375
10	1559	1773	1223	48264	32528	38850	82669	42003	21734	5683	608019	35538	12751
20	3904	3521	2406	96528	65056	77701	182320	96725	43468	8369	1748153	78377	13599
50	10840	8765	5956	241320	162640	194252	481275	244184	108670	16428	2658424	206895	16145
100	22401	17503	11872	482638	163742	202803	716216	289078	111674	29859	3039489	421087	20388
200	45521	34786	22163	663126	164077	213389	857708	332960	112189	49968	3200644	585901	28874
500	114883	86360	50836	822596	165081	224878	968138	356973	113733	98349	3434415	727758	54331
1000	230485	172189	97628	876716	166756	244005	1006841	376479	116307	174428	3551207	778502	96760
2000	320040	277171	156210	910843	170104	272721	1084248	395533	121455	267992	3552081	810391	138835
5000	396483	352712	200253	986135	180149	301278	1104483	395656	136898	338150	3553097	880785	174610
10000	418894	379088	210606	986184	196891	308488	1104778	395712	162637	357052	3553527	880842	188059
20000	433179	391615	215298	986200	230375	314426	1104811	395729	214115	365830	3553593	880859	194737
50000	464183	426253	228245	986200	330083	326656	1104811	395729	368549	390153	3553593	880859	213949
100000	464183	427825	228836	986200	371038	326656	1104811	395729	532739	391251	3553593	880859	214737
150000	464183	427825	228836	986200	409990	326656	1104811	395729	581786	391251	3553593	880859	214737
200000	464183	427825	228836	986200	431951	326656	1104811	395729	623765	391251	3553593	880859	214737
pH(exp)	8	8,1	8,1	6,9	10,1	8	6,6	6,4	10,1	8,1	2,5	6,9	8,1

Tabelle 9-19: Gasbildung durch Korrosion (Basis pH(Eq3/6)) in Nm³ bei maximaler CO₂-Bildung (untere Bandbreite)

Zeit [a]/ Kammer	1_750	2_750	4_750	5_750	6_750	7_750	8_750	10_750	11_750	12_750	2_750Na2	7_725Na2	8a_511
1	1530	37	99	499	284	260	615	254	383	447	1054	365	105
2	1530	73	197	998	567	520	1231	507	766	894	2108	729	209
5	1532	173	420	2487	1407	1300	3059	1259	1910	2219	5235	1814	523
10	1534	320	643	4492	2781	2600	24688	9084	3777	3976	76107	4007	1045
20	1855	751	1037	8484	5500	5190	67985	24752	7259	5428	217931	8374	1288
50	2718	2043	2220	20462	13657	12960	197876	71759	17705	9786	643404	21475	2017
100	4156	4196	4192	40424	14313	13872	414268	150095	19490	17048	1352408	43311	3232
200	7031	8308	6596	80130	14364	15593	694840	252115	19569	24820	2273560	86729	5661
500	15658	20367	11606	198918	14518	20755	880031	320641	19806	36190	2900417	216604	12950
1000	30037	40339	18961	396755	14775	29359	959240	347352	20200	50583	3133622	432899	25098
2000	58793	80227	33231	633782	15288	46566	997477	360024	20989	79280	3243512	589178	49394
5000	145062	199890	76041	805918	16827	98187	1098168	393546	23355	165368	3534809	729316	122282
10000	287326	287025	146900	868918	19392	184224	1104778	395713	27298	264504	3553528	779501	149125
20000	341267	344861	176835	899040	24521	244019	1104811	395729	35184	313856	3553593	811593	176212
50000	403847	381941	206369	982738	39911	298856	1104811	395729	58844	355118	3553593	881194	191013
100000	422388	395360	213279	986490	65560	307939	1104811	395729	98276	364912	3553593	881194	200181
150000	431272	408779	216585	986490	91209	310937	1104811	395729	137709	372562	3553593	881194	209349
200000	440156	422198	219891	986490	116858	313935	1104811	395729	177142	380212	3553593	881194	214737
pH(EQ3/6)	9	8,8	9	8,1	11	9,1	7,9	7,8	11	8,9	3,7	8	8,7

Tabelle 9-20: Mikrobielle Gasbildung in Nm³ bei maximaler CO₂-Bildung

Zeit [a]/ Kammer	1_750	2_750	4_750	5_750	6_750	7_750	8_750	10_750	11_750	12_750	2_750Na2	7_725Na2	8a_511
1	491	668	160	475	173	66	449	211	601	436	1582	260	0
2	883	935	224	665	242	92	628	295	840	610	2214	364	0
5	2057	1736	416	1234	449	171	1166	547	1560	1131	4109	675	83
10	4005	3067	734	2180	793	302	2060	967	2755	1998	7259	1193	248
20	6134	5717	1369	4065	1479	564	3840	1803	5136	3726	13532	2223	578
50	11874	13577	3251	9653	3512	1339	9119	4281	12198	8848	32136	5280	1555
100	21222	26379	6317	18756	9979	2601	17717	8319	34656	17191	62438	10258	3146
200	39132	50904	12191	36194	21971	5020	34190	16053	76306	33174	120490	19796	6194
500	87078	116561	27915	82877	50682	11494	78289	36759	176021	75962	275900	45328	14354
1000	150709	203697	48784	144833	81157	20087	136815	64238	281861	132748	482150	79213	25184
2000	234247	318093	76180	226171	107954	31367	213649	100314	374930	207299	752924	123700	39401
5000	322589	439068	105153	312186	119977	43296	294903	138464	416685	286138	1039272	170744	54437
10000	340661	463816	111080	329783	120370	45737	311525	146269	418049	302266	1097850	180368	57513
20000	341738	465291	111433	330831	120371	45882	312516	146734	418054	303227	1101341	180942	57696
50000	341741	465296	111434	330835	120371	45883	312519	146735	418054	303230	1101352	180943	57697
100000	341741	465296	111434	330835	120371	45883	312519	146735	418054	303230	1101352	180943	57697
150000	341741	465296	111434	330835	120371	45883	312519	146735	418054	303230	1101352	180943	57697
200000	341741	465296	111434	330835	120371	45883	312519	146735	418054	303230	1101352	180943	57697

Tabelle 9-21: Gesamte Gasbildung in Nm³ (pH_{exp}) bei maximaler CO₂-Bildung

Zeit [a]/ Kammer	1_750	2_750	4_750	5_750	6_750	7_750	8_750	10_750	11_750	12_750	2_750Na2	7_725Na2	8a_511
1	2026	851	317	5303	3429	3959	7018	3139	2777	1102	9173	3084	1282
2	2423	1302	537	10321	6755	7878	13766	6152	5193	1942	17396	6012	2563
5	3612	2641	1126	25373	16731	19635	34011	15189	12441	4447	42062	14797	6488
10	5585	4852	1958	50458	33357	39229	84733	42970	24518	7692	615280	36737	13052
20	10082	9262	3776	100618	66602	78412	186169	98528	48660	12115	1761689	80613	14267
50	22818	22398	9207	251034	166298	195928	490414	248466	120996	25324	2690570	212206	17866
100	43819	43990	18189	501505	173972	206010	733971	297399	146561	47141	3101947	431403	23778
200	85010	85891	34355	699519	186471	219447	891967	349017	188896	83308	3321170	605800	35411
500	202687	203339	78752	905869	216587	238343	1046568	393737	290545	174666	3710385	773291	69226
1000	382339	376564	146413	1022166	249216	267072	1143881	440725	399409	307768	4033467	858031	122694
2000	555969	596299	232393	1137917	280025	308312	1298241	495859	498235	476233	4305169	934545	179240
5000	721852	793588	305412	1299812	303524	351225	1399992	534142	556733	626030	4592638	1052259	230540
10000	763744	845708	321697	1318202	322462	363889	1417257	542017	585510	662095	4651777	1062285	247686
20000	781049	861072	326752	1320270	358328	373947	1418793	542520	639290	673256	4655510	1063338	255400
50000	814879	897683	339731	1321683	461273	391564	1419717	542569	797056	699652	4655786	1063989	275837
100000	816360	900313	340373	1322402	503850	394242	1420625	542625	963049	701913	4655964	1064346	277256
150000	816740	900620	340425	1322577	543199	394875	1421321	542674	1012630	702303	4656057	1064467	277415
200000	816862	900750	340477	1322624	565269	395026	1421969	542720	1054844	702511	4656131	1064531	277459

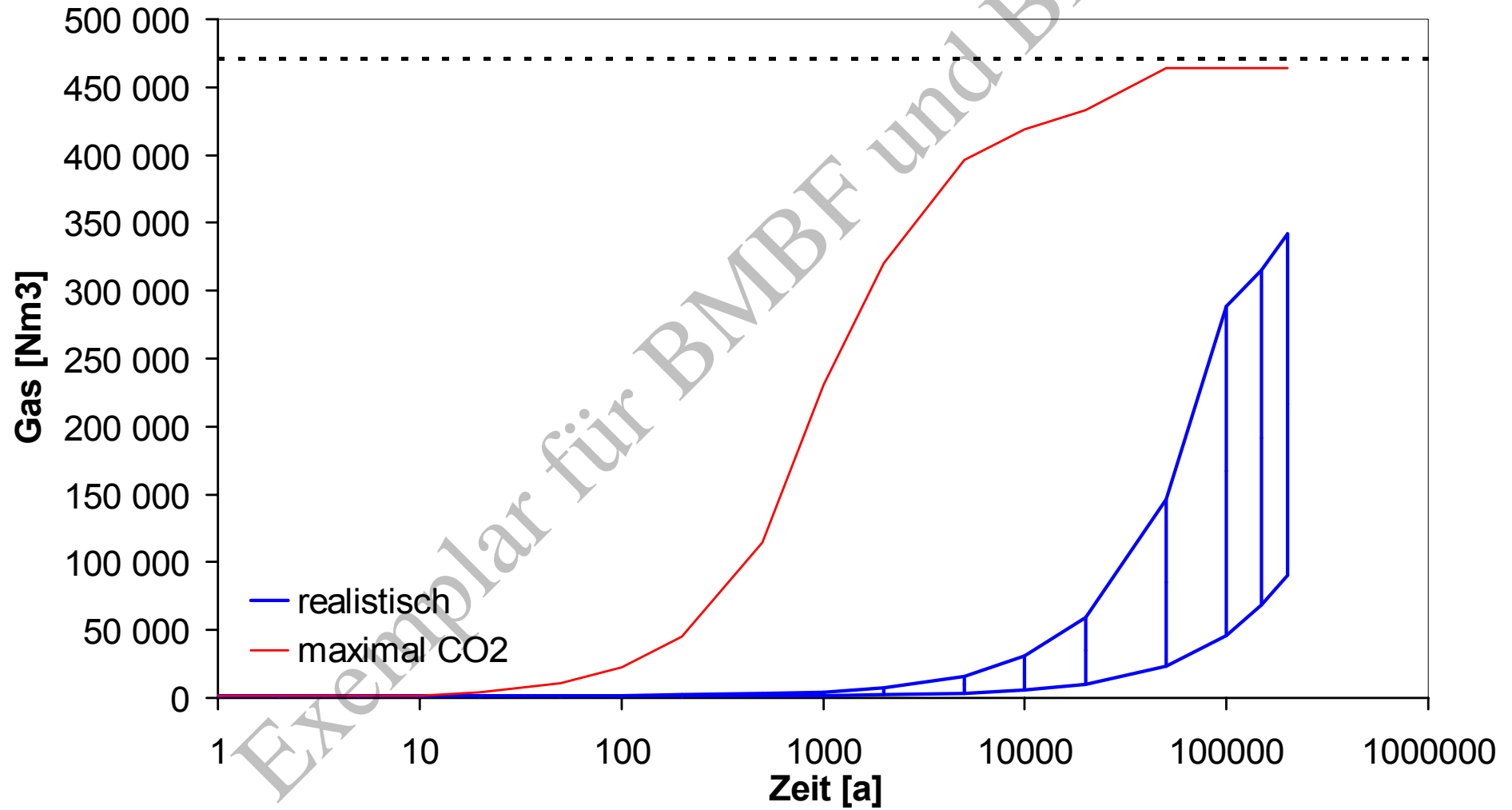
Tabelle 9-22: Gesamte Gasbildung in Nm³ (pH_{EQ36}) bei maximaler CO₂-Bildung

Zeit [a]/ Kammer	1_750	2_750	4_750	5_750	6_750	7_750	8_750	10_750	11_750	12_750	2_750Na2	7_725Na2	8a_511
1	2023	706	259	976	460	334	1065	464	987	884	2636	625	111
2	2418	1011	421	1666	817	628	1860	802	1613	1506	4323	1094	222
5	3600	1915	836	3728	1874	1510	4227	1807	3485	3356	9345	2492	635
10	5561	3399	1377	6685	3610	2978	26752	10051	6561	5985	83368	5207	1347
20	8033	6491	2406	12575	7046	5901	71833	26556	12451	9174	231468	10611	1956
50	14695	15676	5472	30175	17315	14637	207015	76041	30031	18682	675550	26786	3738
100	25574	30683	10510	59292	24544	17078	432023	158416	54377	34330	1414866	53627	6622
200	46520	59412	18788	116523	36759	21651	729099	268171	96276	58160	2394086	106628	12199
500	103463	137346	39522	282191	66024	34220	958461	357405	196617	112507	3176387	262137	27845
1000	181891	244714	67746	542205	97235	52426	1096280	411599	303302	183924	3615883	512427	51033
2000	294722	399355	109414	860856	125209	82156	1211470	460350	397768	287521	3996599	713331	89799
5000	470432	640766	181200	1119596	140202	148134	1393676	532032	443189	453248	4574350	900789	178212
10000	632176	753645	257991	1200936	144962	239625	1417257	542017	450170	569547	4651778	960945	208752
20000	689137	814319	288289	1233110	152474	303540	1418793	542520	460359	621282	4655510	994072	236875
50000	754543	853371	317855	1318221	171100	363764	1419717	542569	487351	664618	4655786	1064323	252901
100000	774565	867848	324817	1322693	198372	375525	1420625	542625	528586	675574	4655964	1064681	262700
150000	783829	881574	328175	1322868	224418	379156	1421321	542674	568553	683613	4656057	1064801	272027
200000	792834	895123	331532	1322914	250176	382305	1421969	542720	608220	691471	4656131	1064865	277459

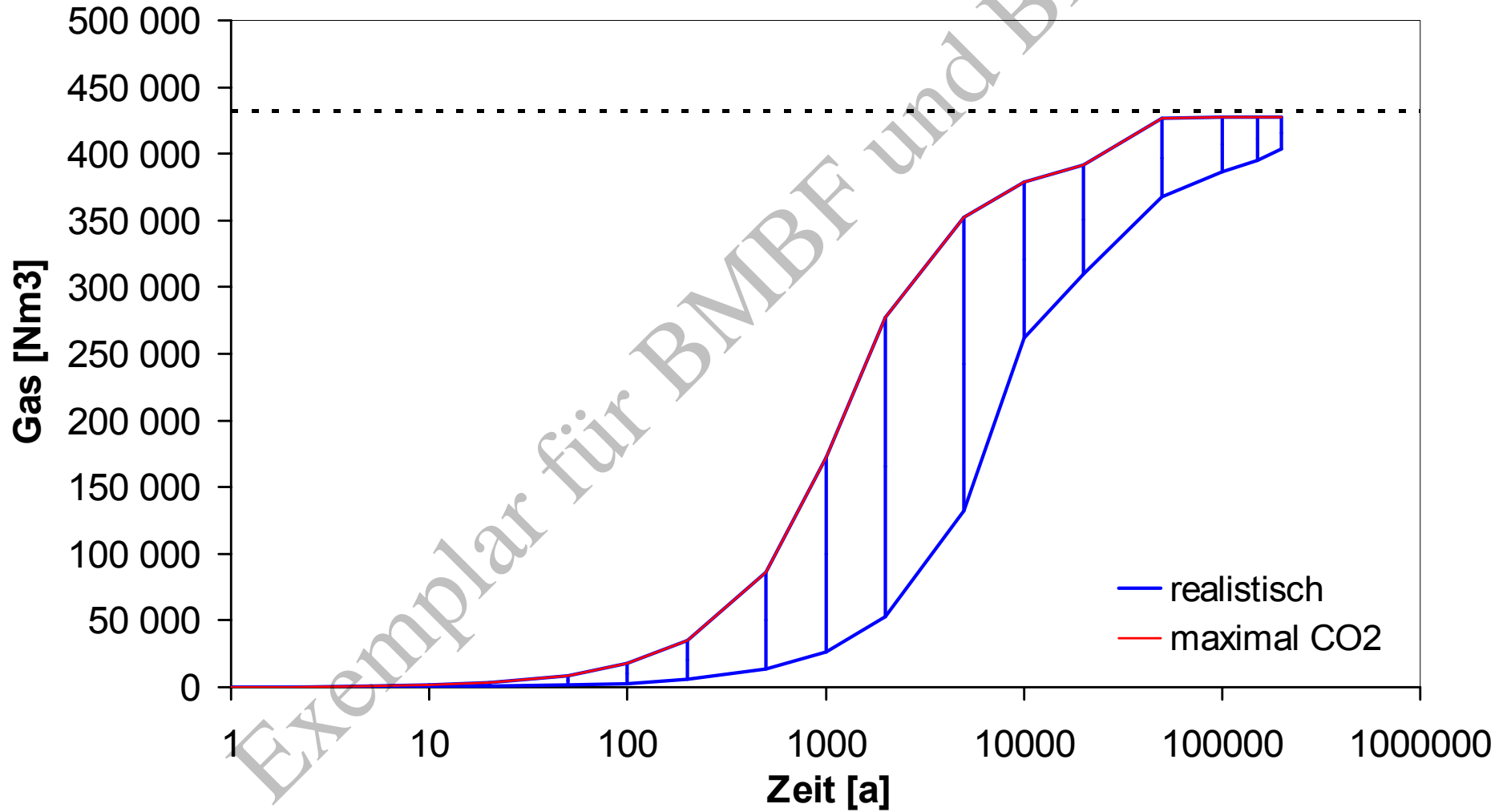
9.12 Graphische Darstellung der korrosiven Gasbildung

Exemplar für BMBF und BMU

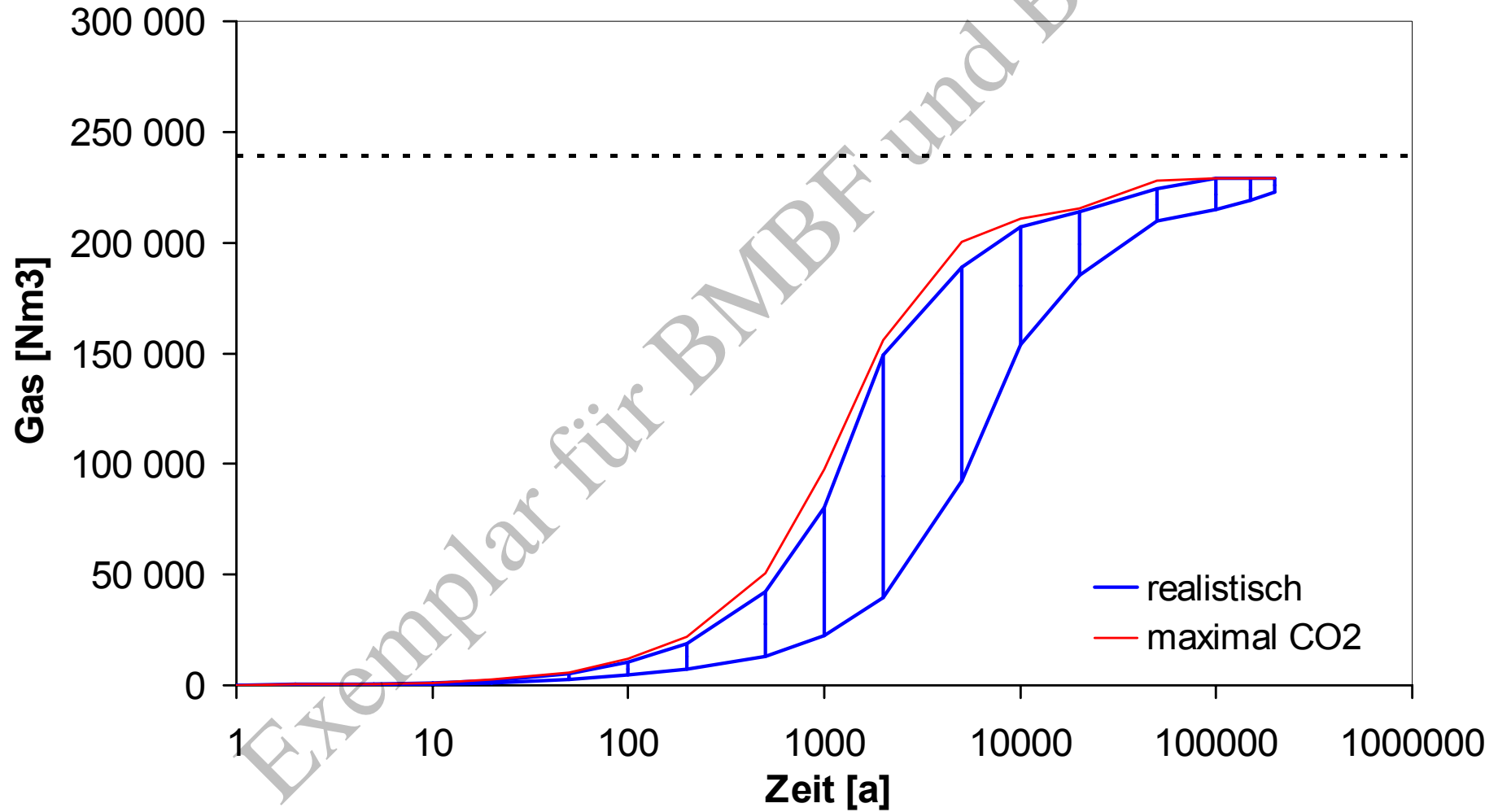
1/750, Korrosion



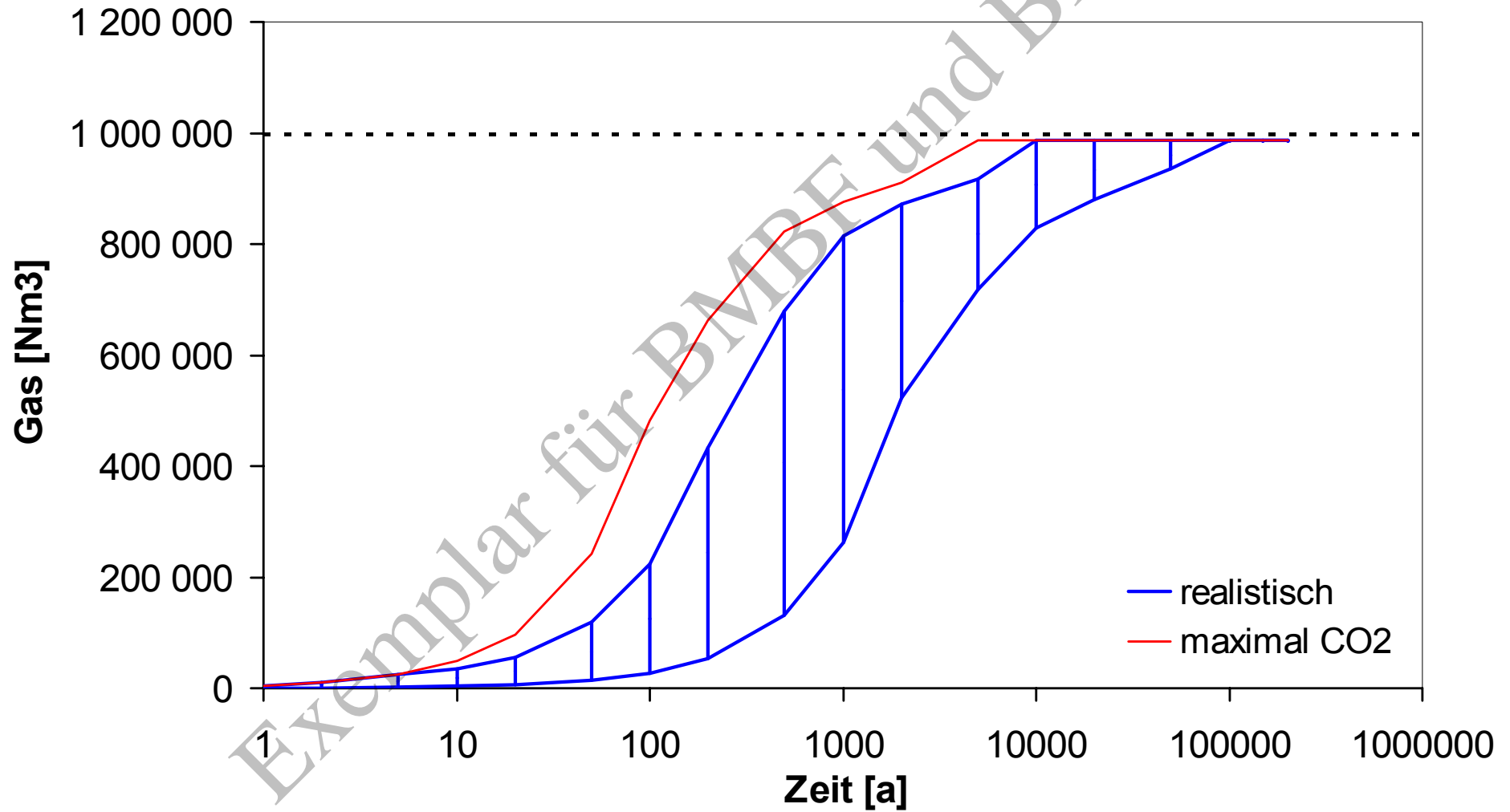
2/750, Korrosion



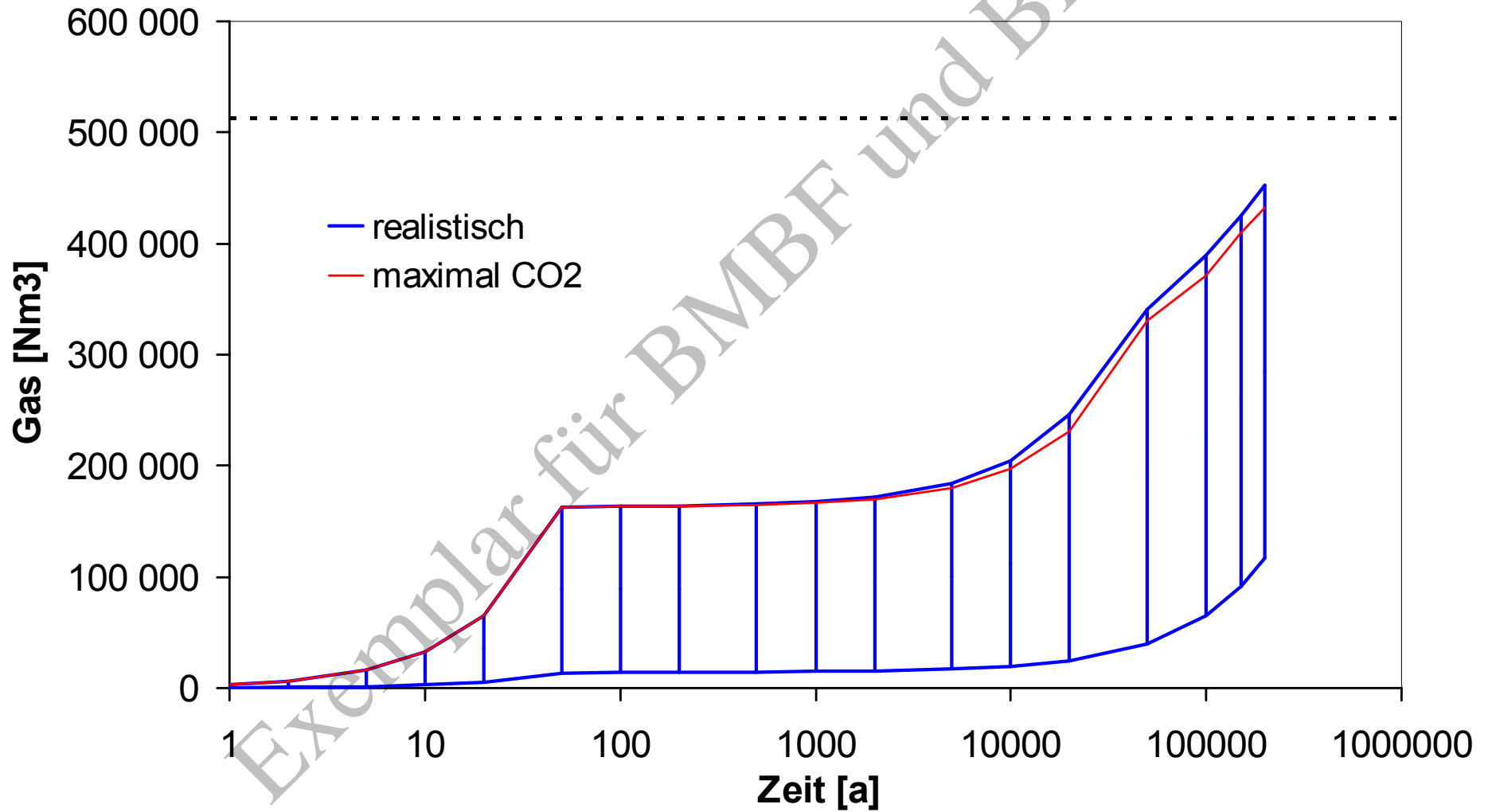
4/750, Korrosion



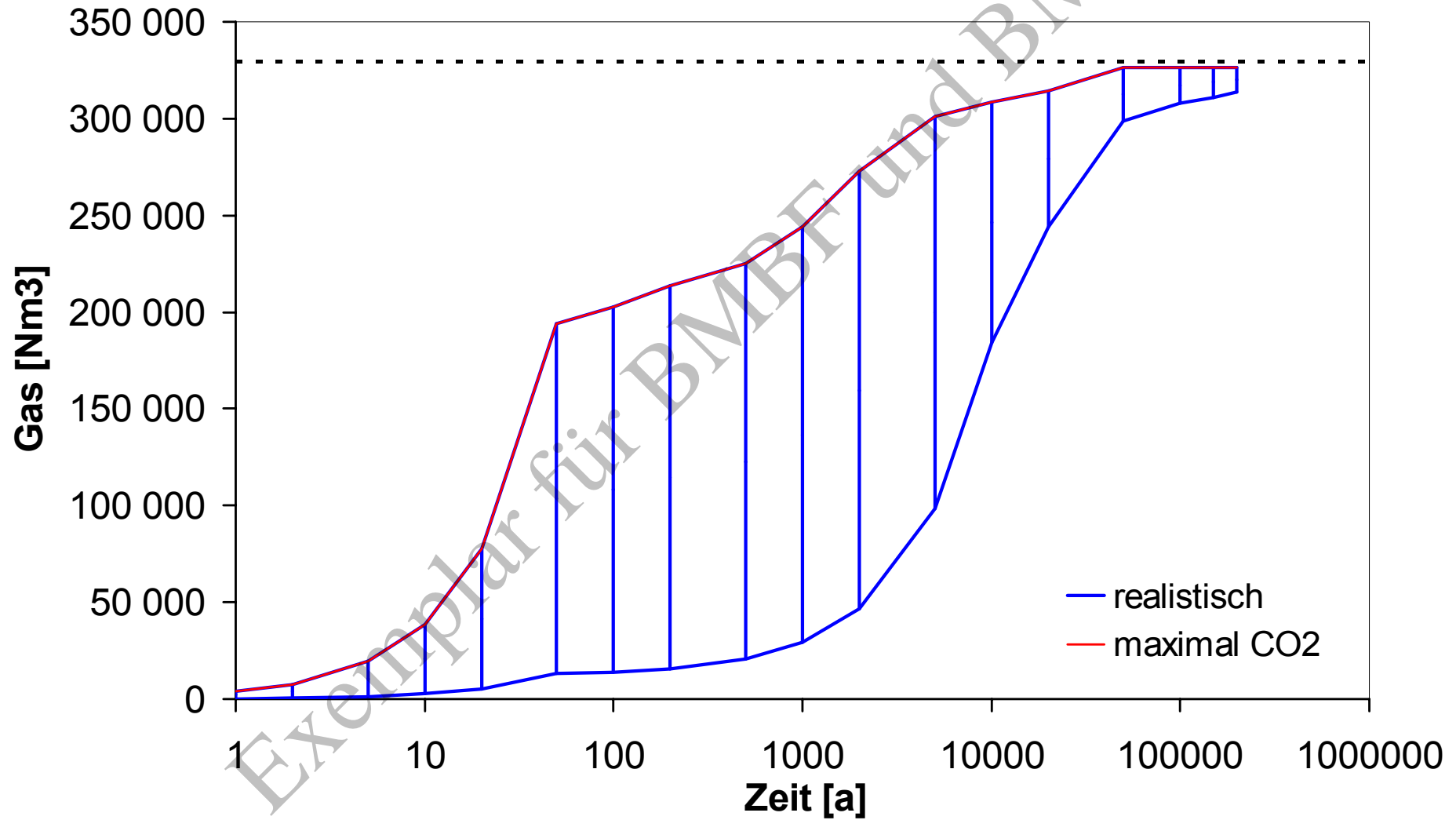
5/750, Korrosion



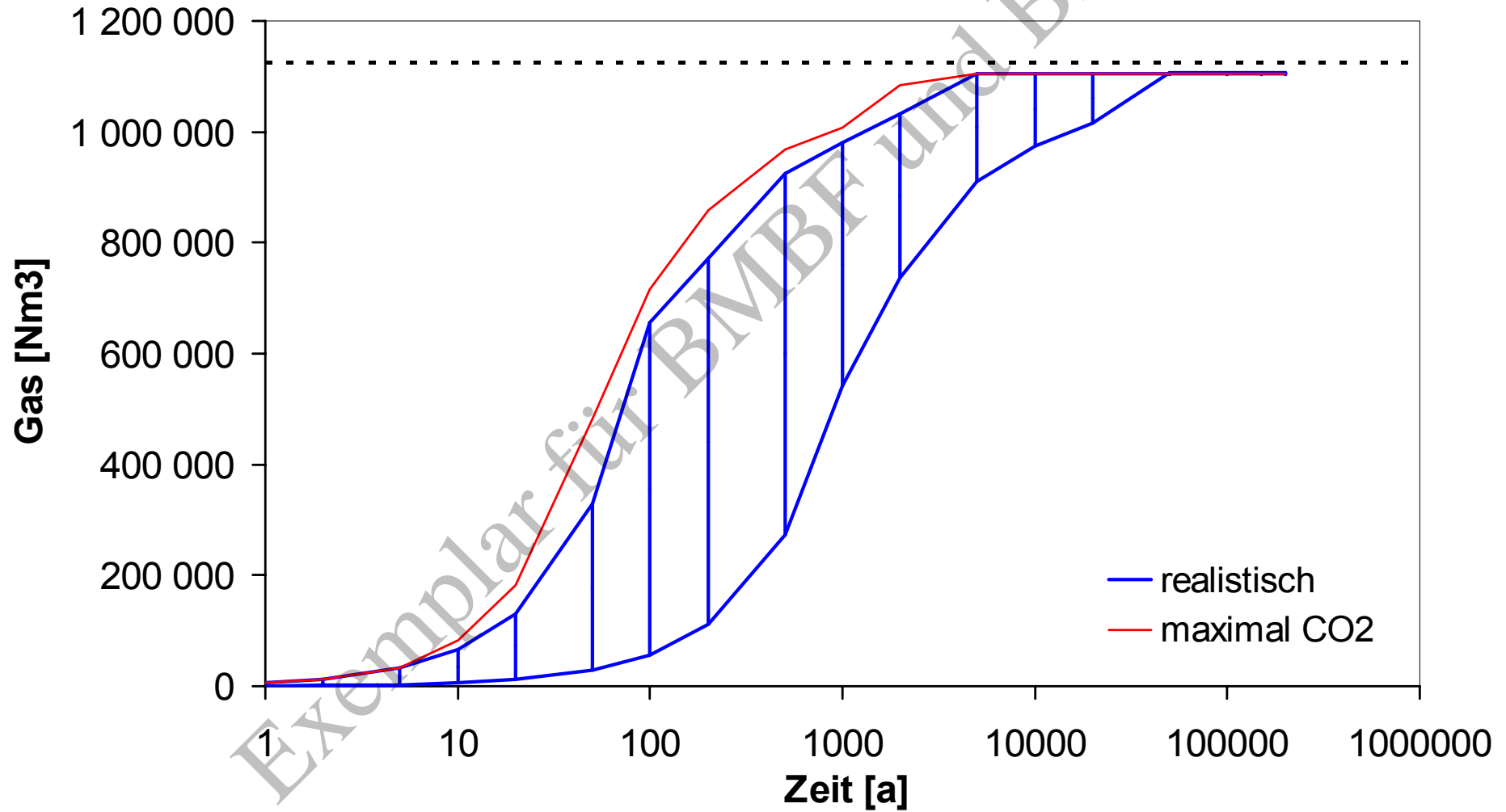
6/750, Korrosion



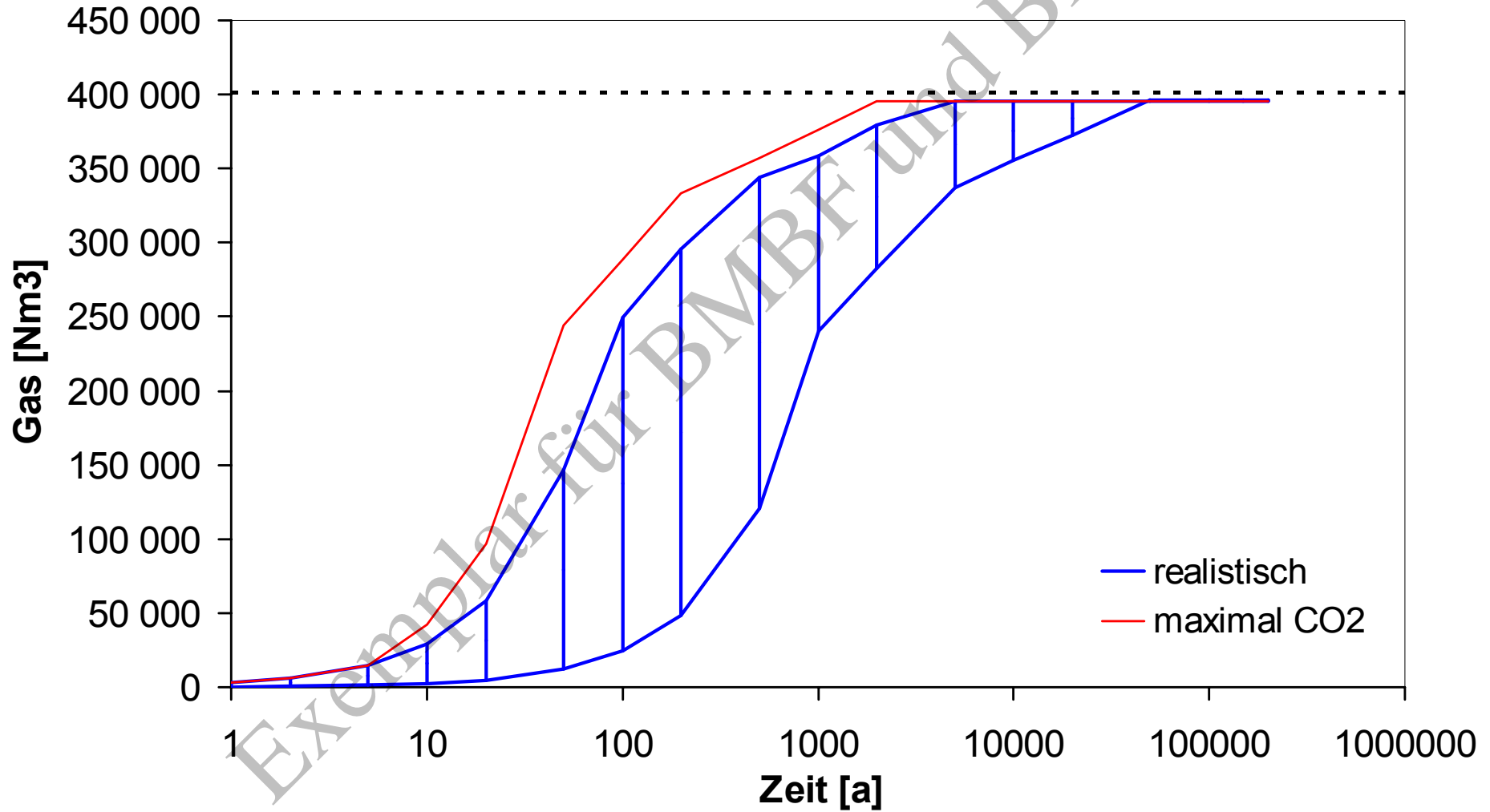
7/750, Korrosion



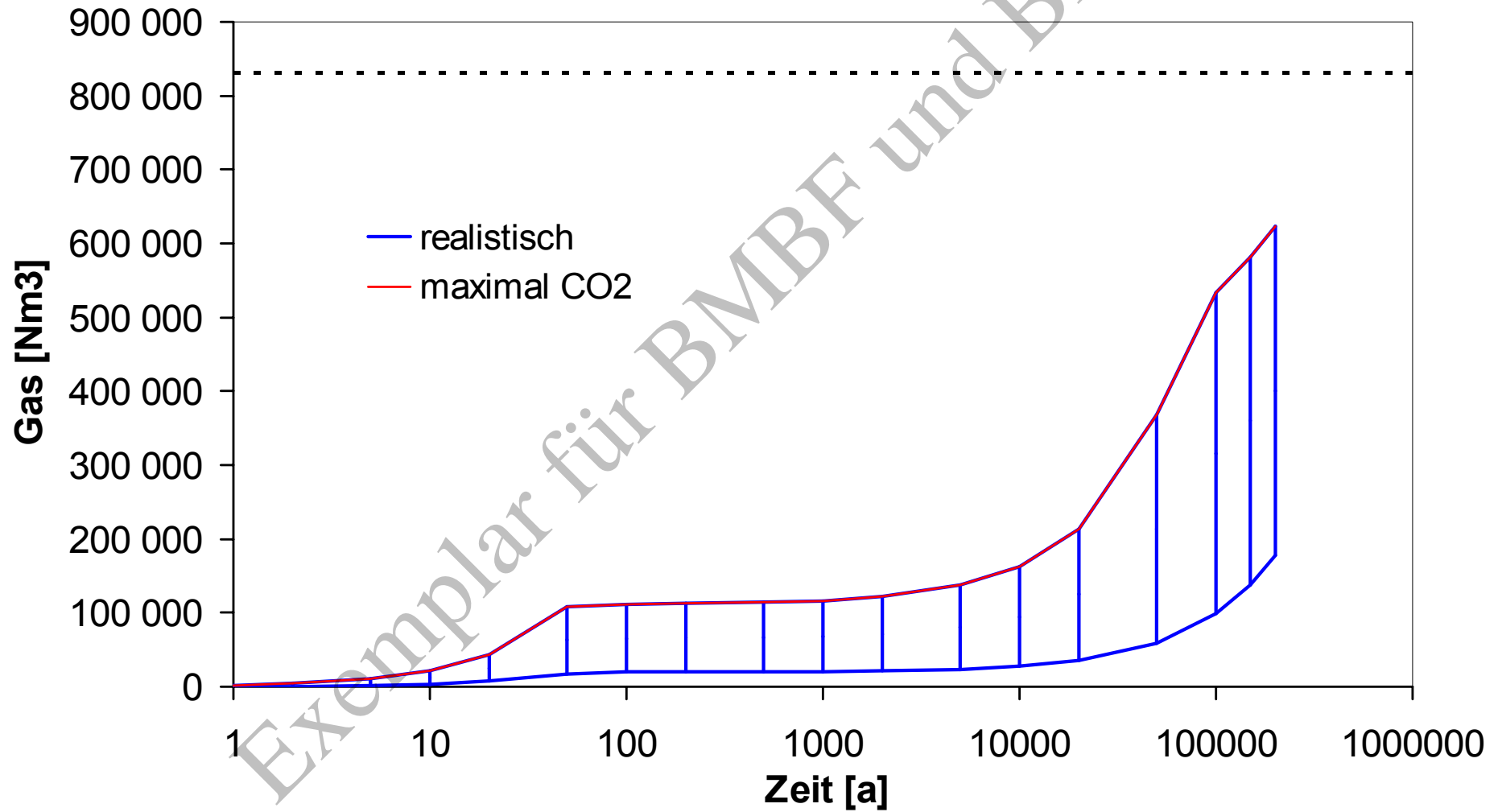
8/750, Korrosion



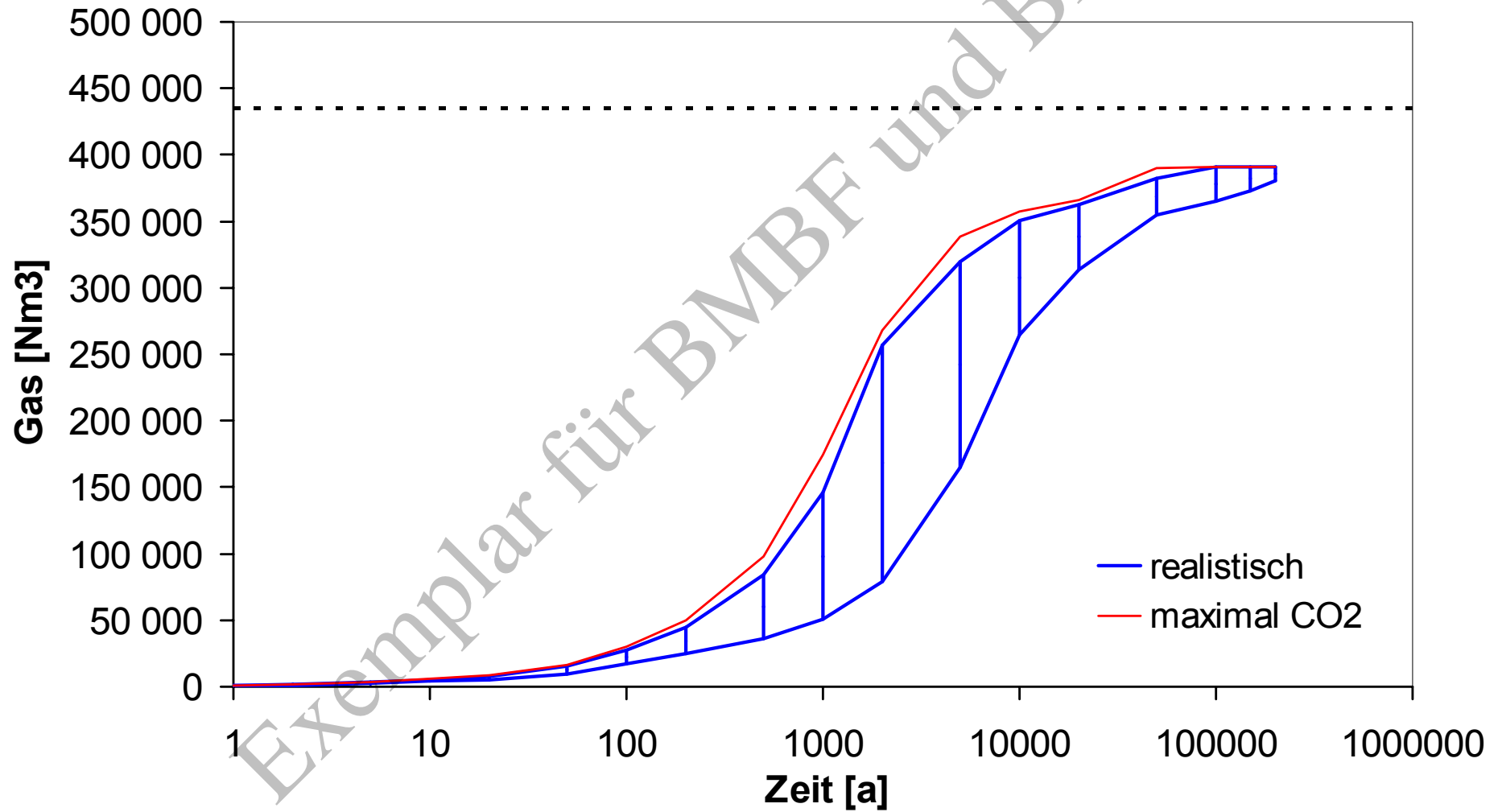
10/750, Korrosion



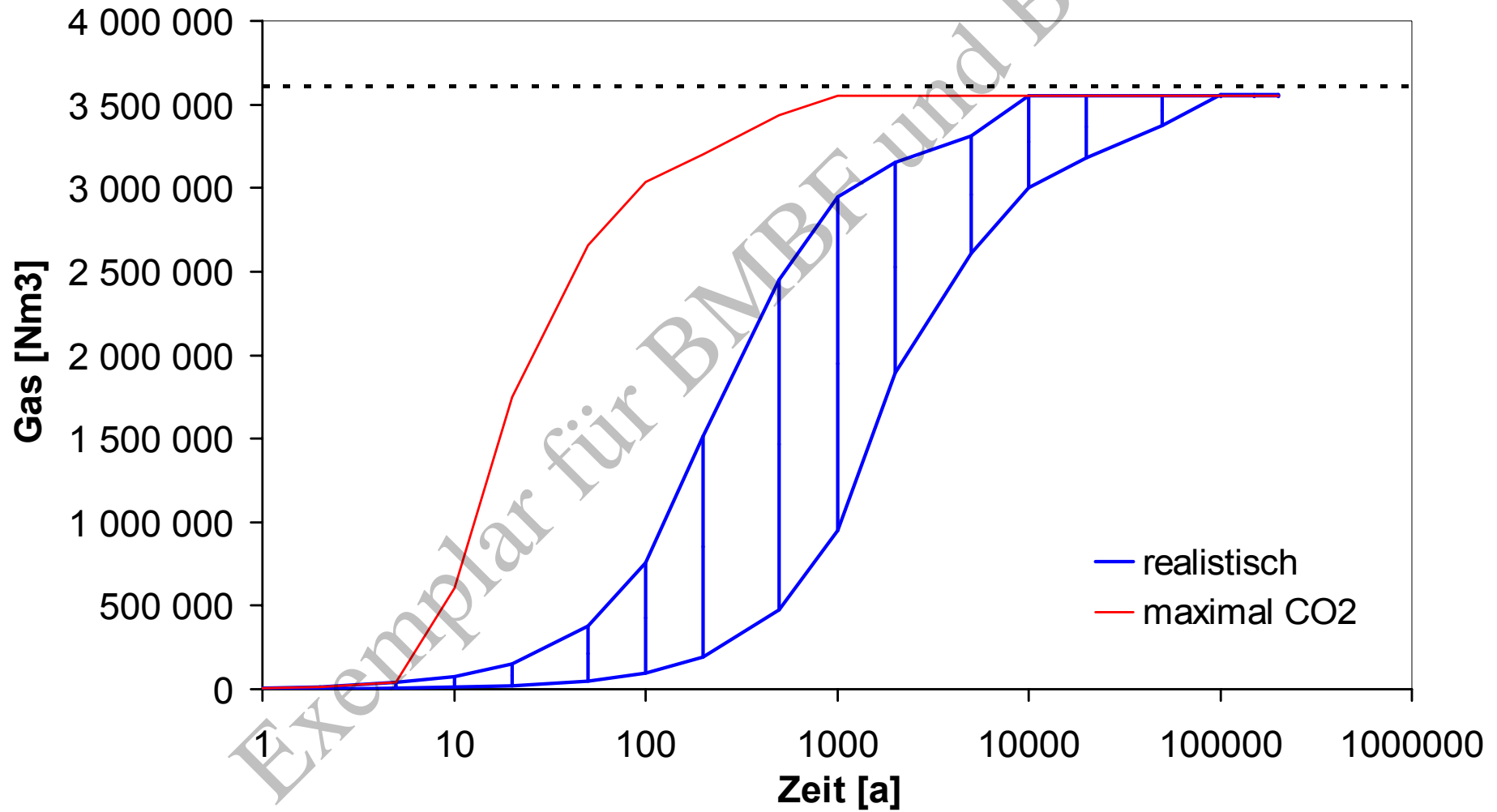
11/750, Korrosion



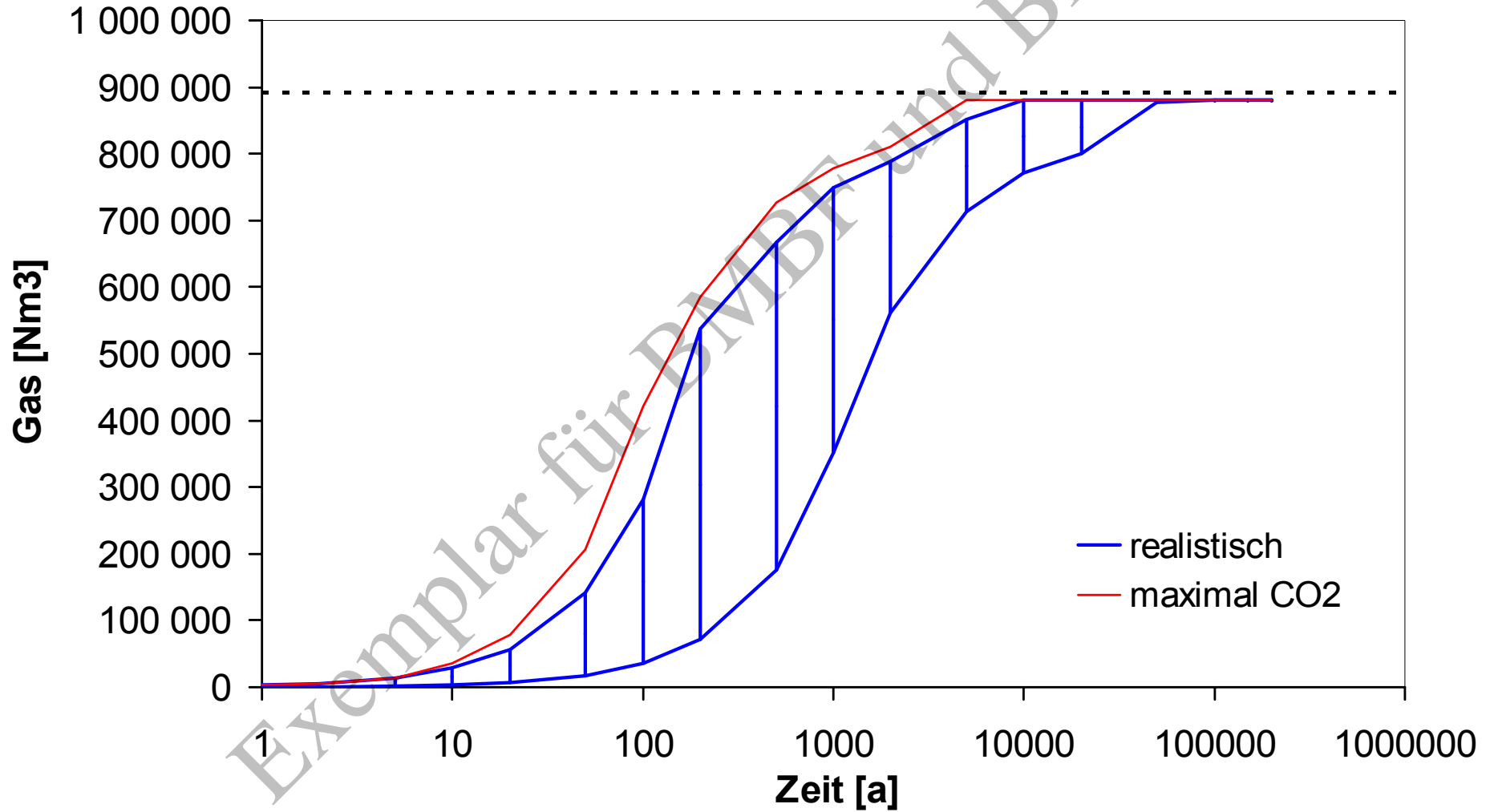
12/750, Korrosion



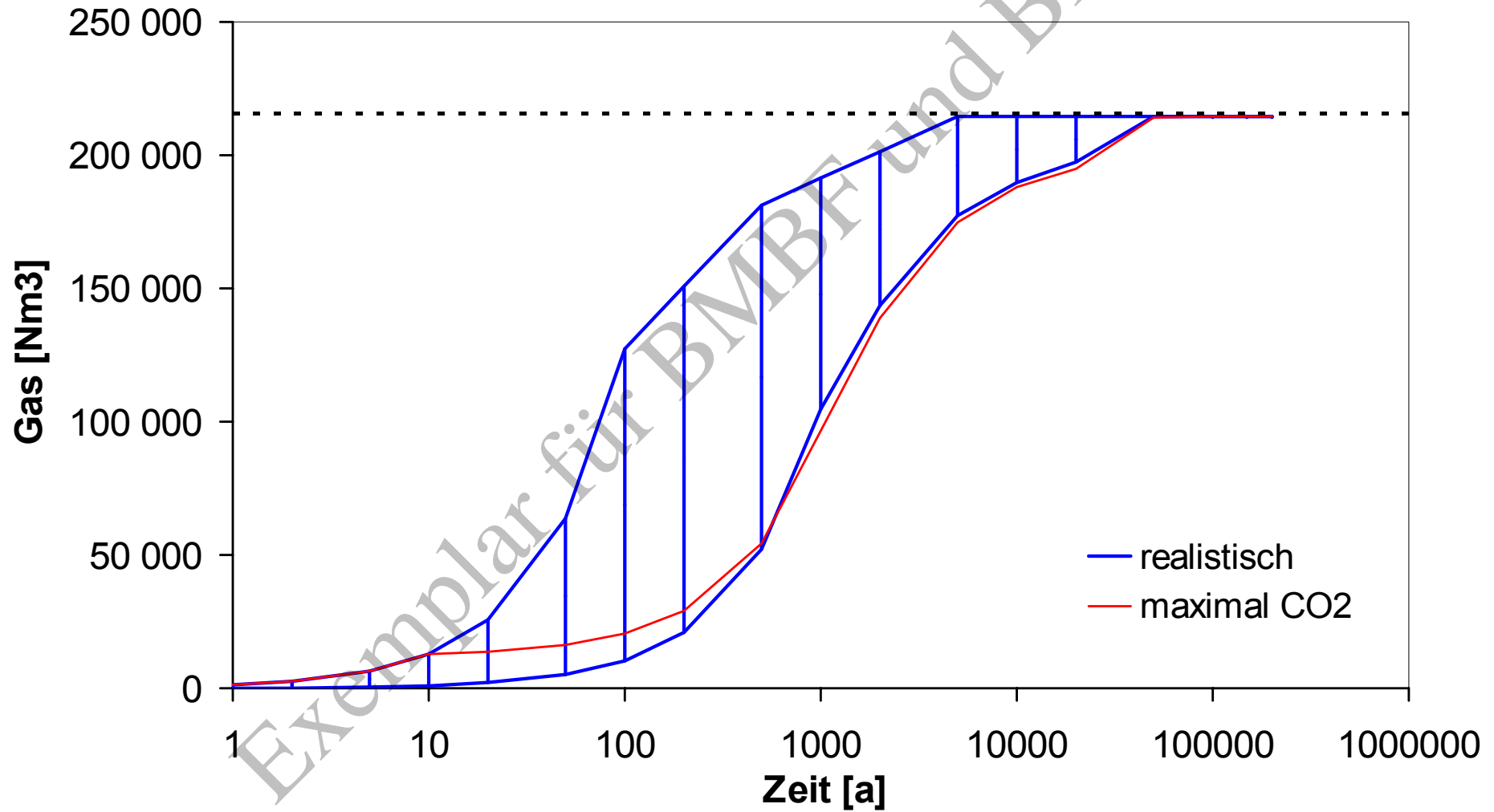
2Na₂/750, Korrosion



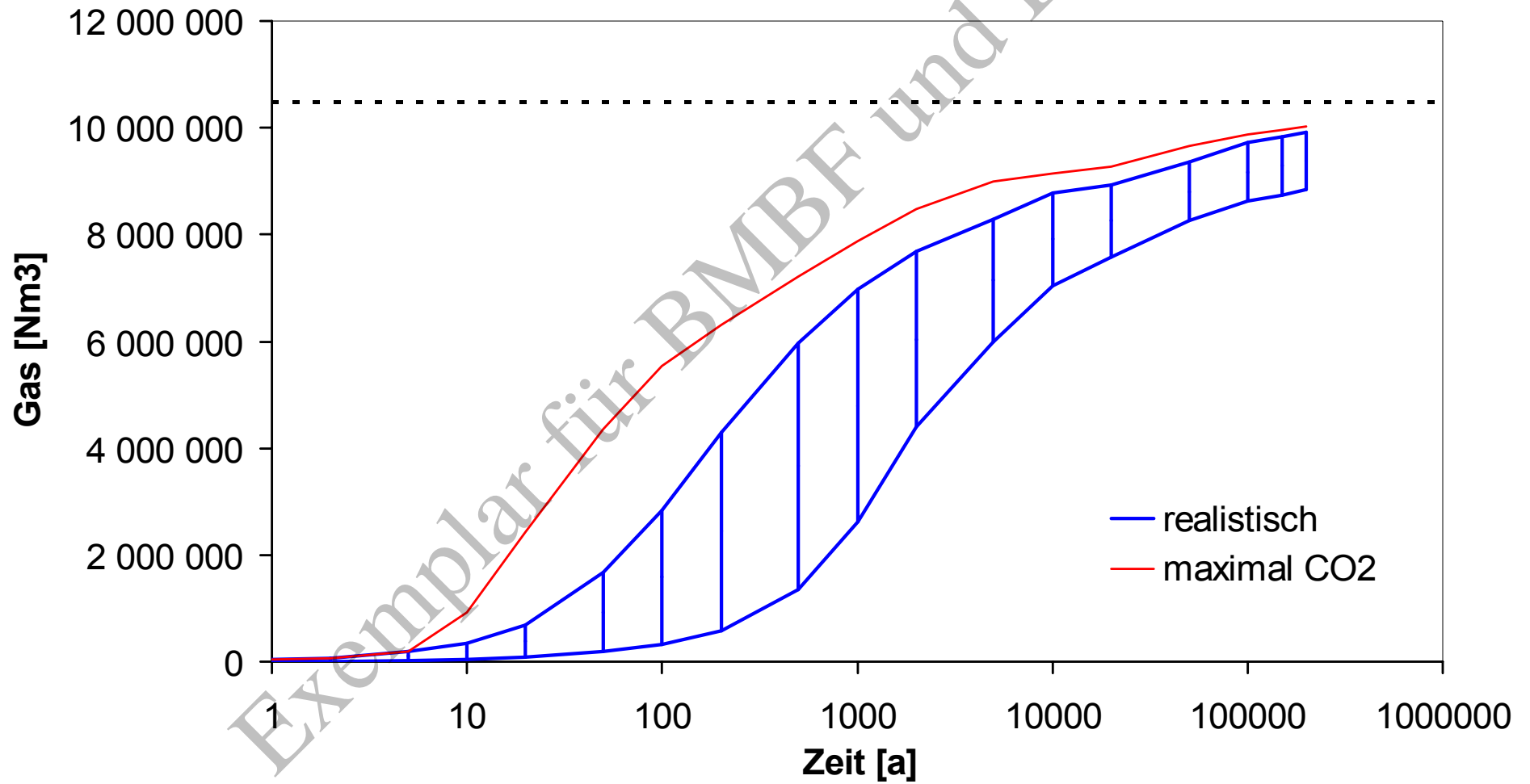
7Na2/725, Korrosion



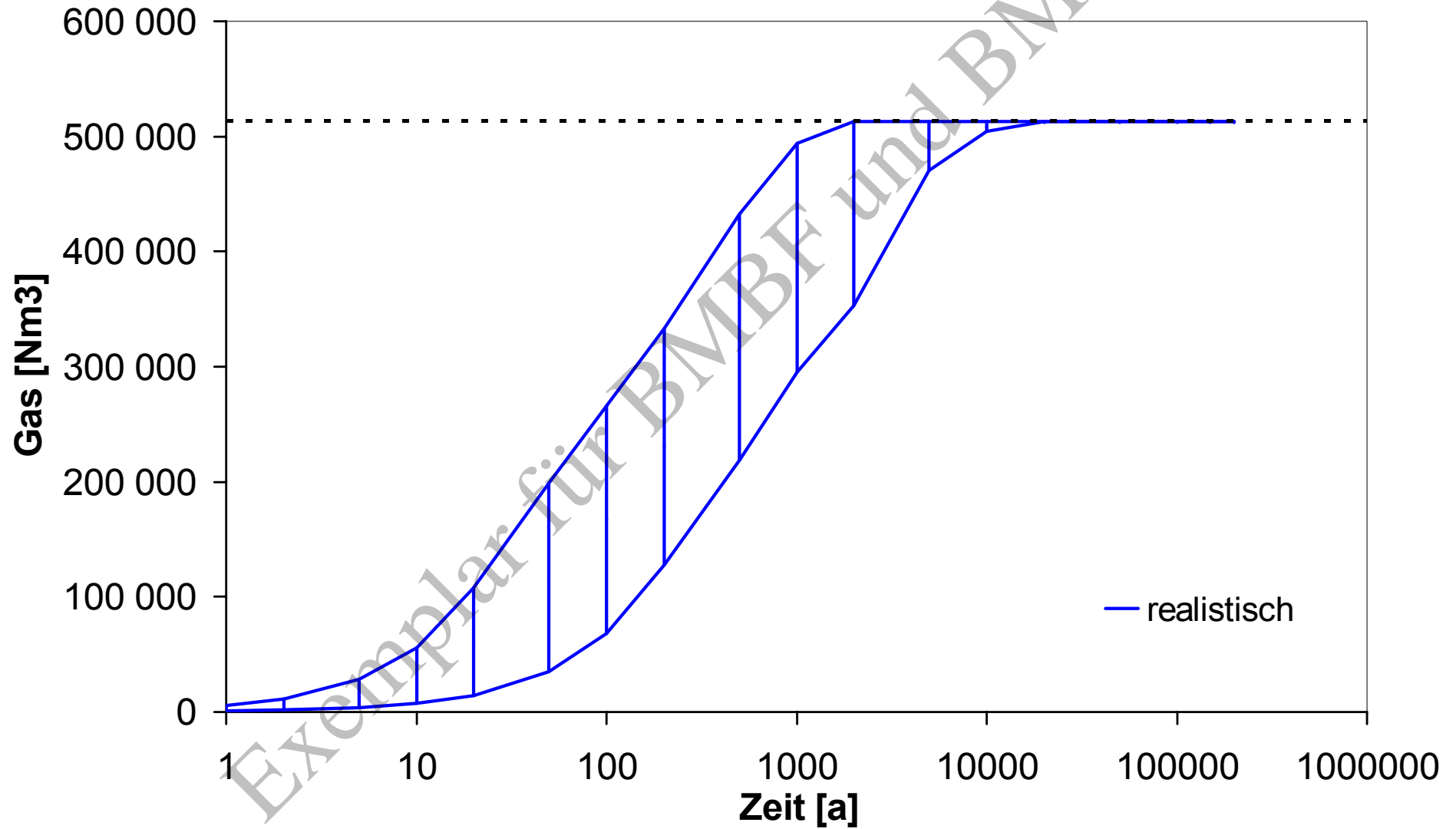
8a/511, Korrosion



Summe Korrosion



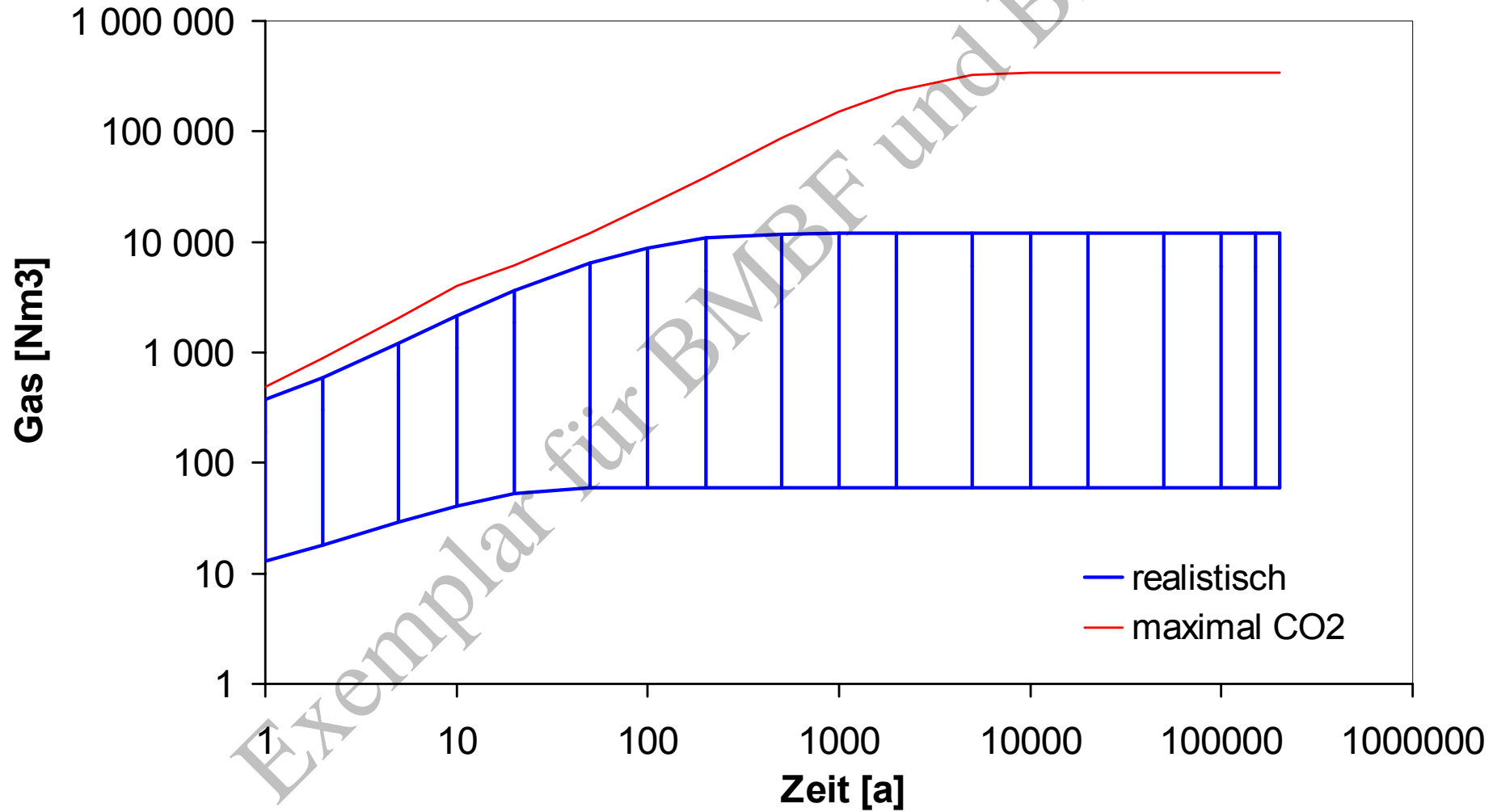
Grube, Korrosion



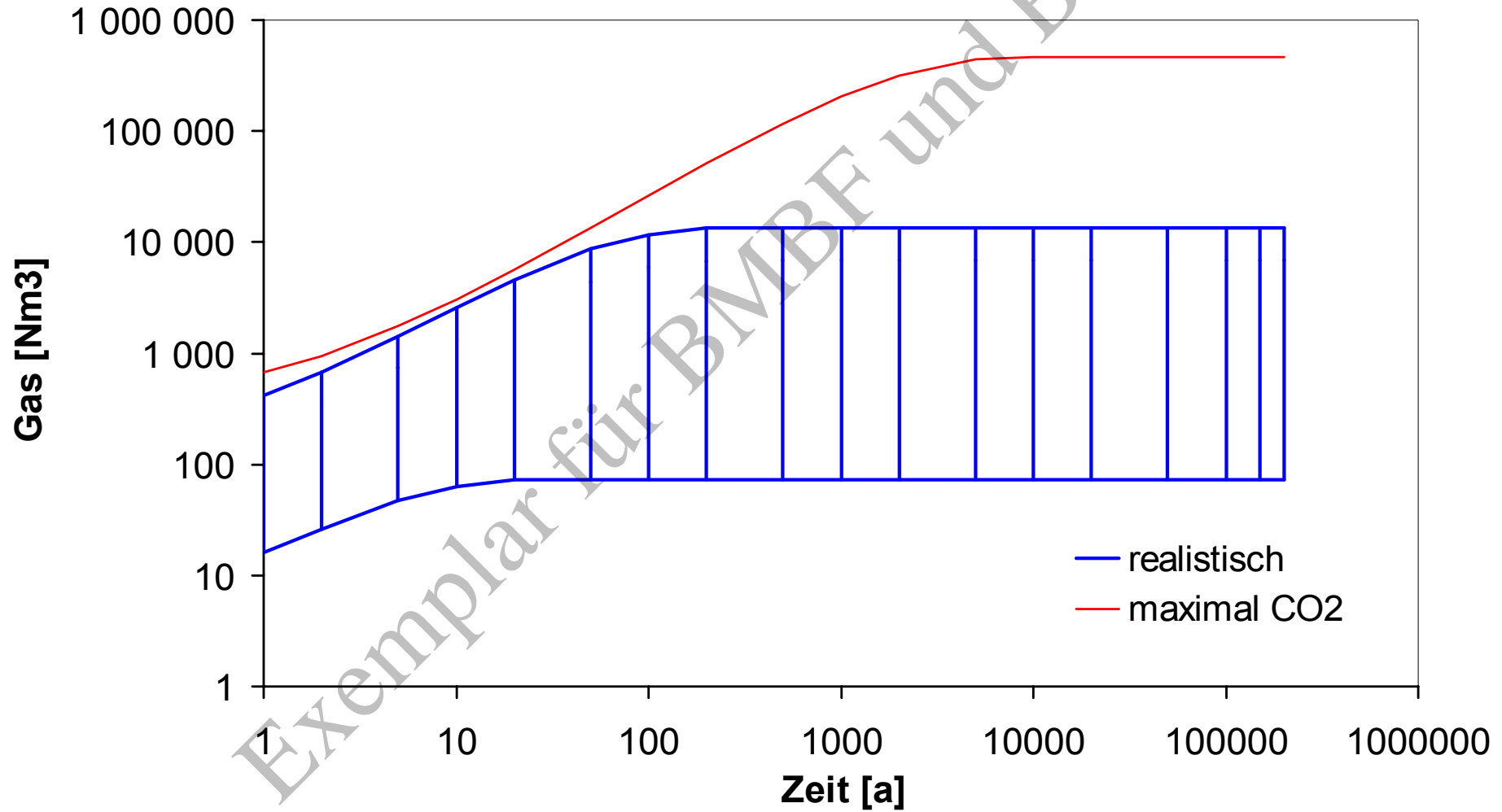
9.13 Graphische Darstellung der Gasbildung durch mikrobielle Zersetzung

Exemplar für BMBF und BMU

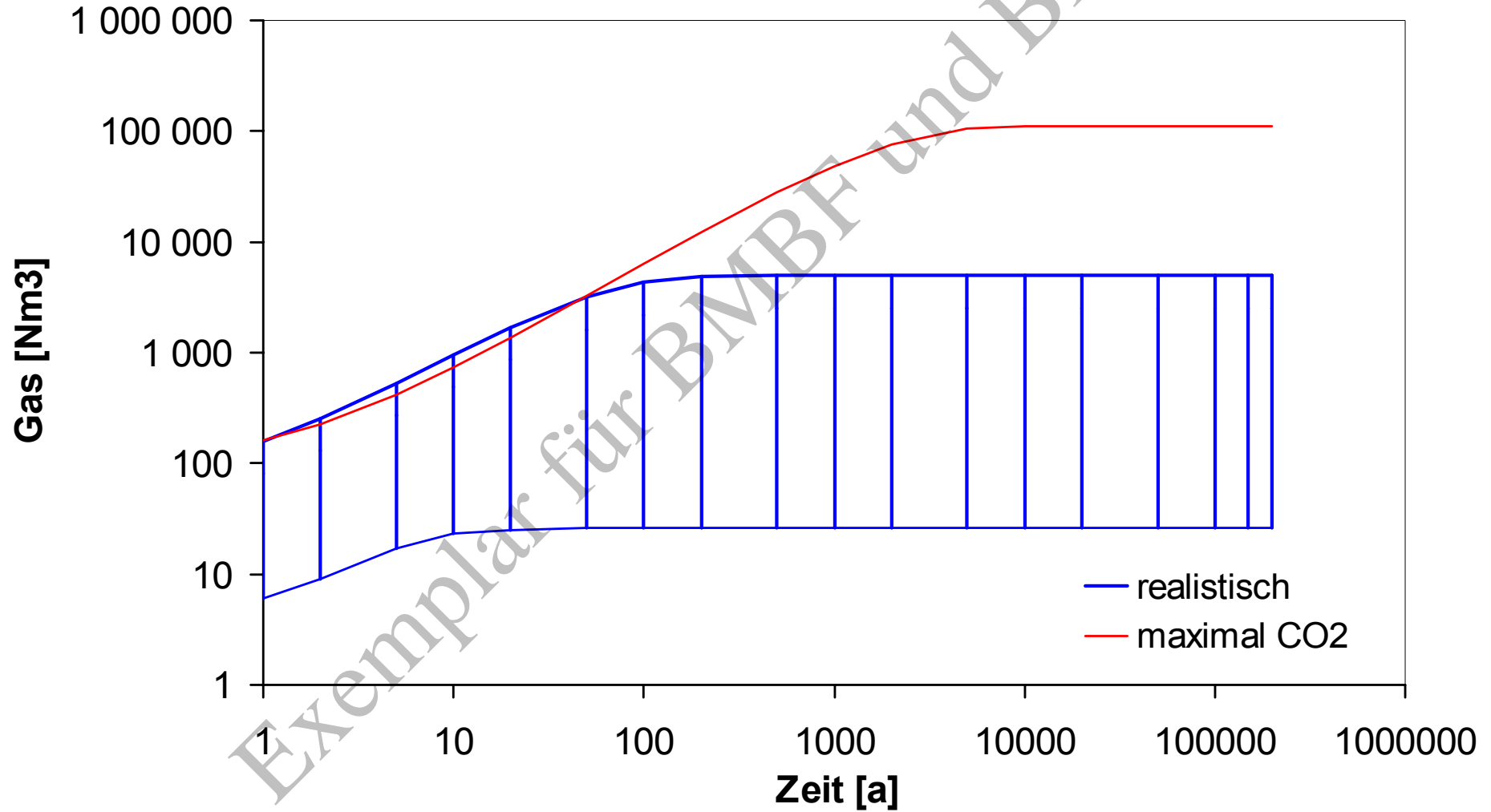
1/750, mikrobiell



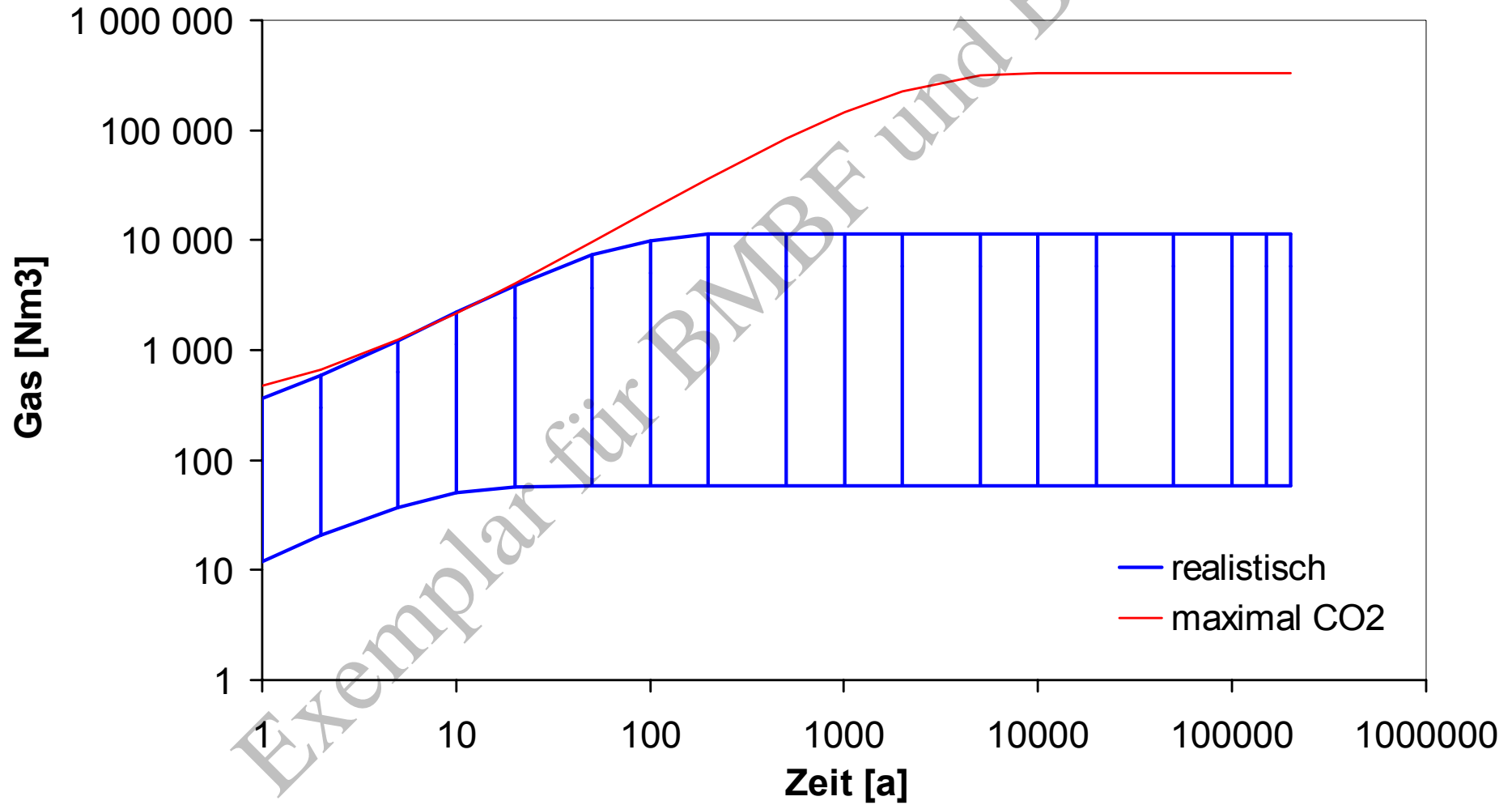
2/750, mikrobiell



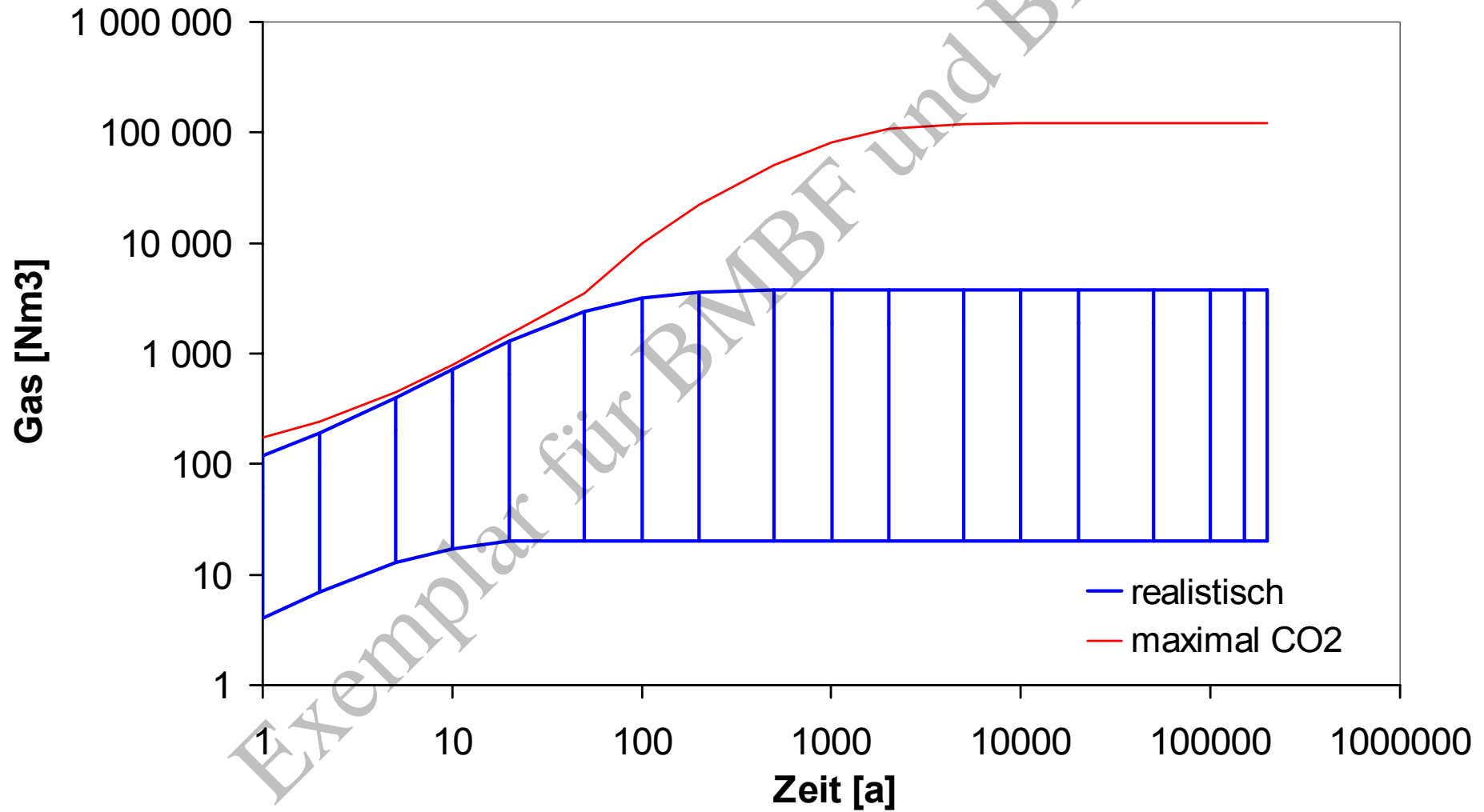
4/750, mikrobiell



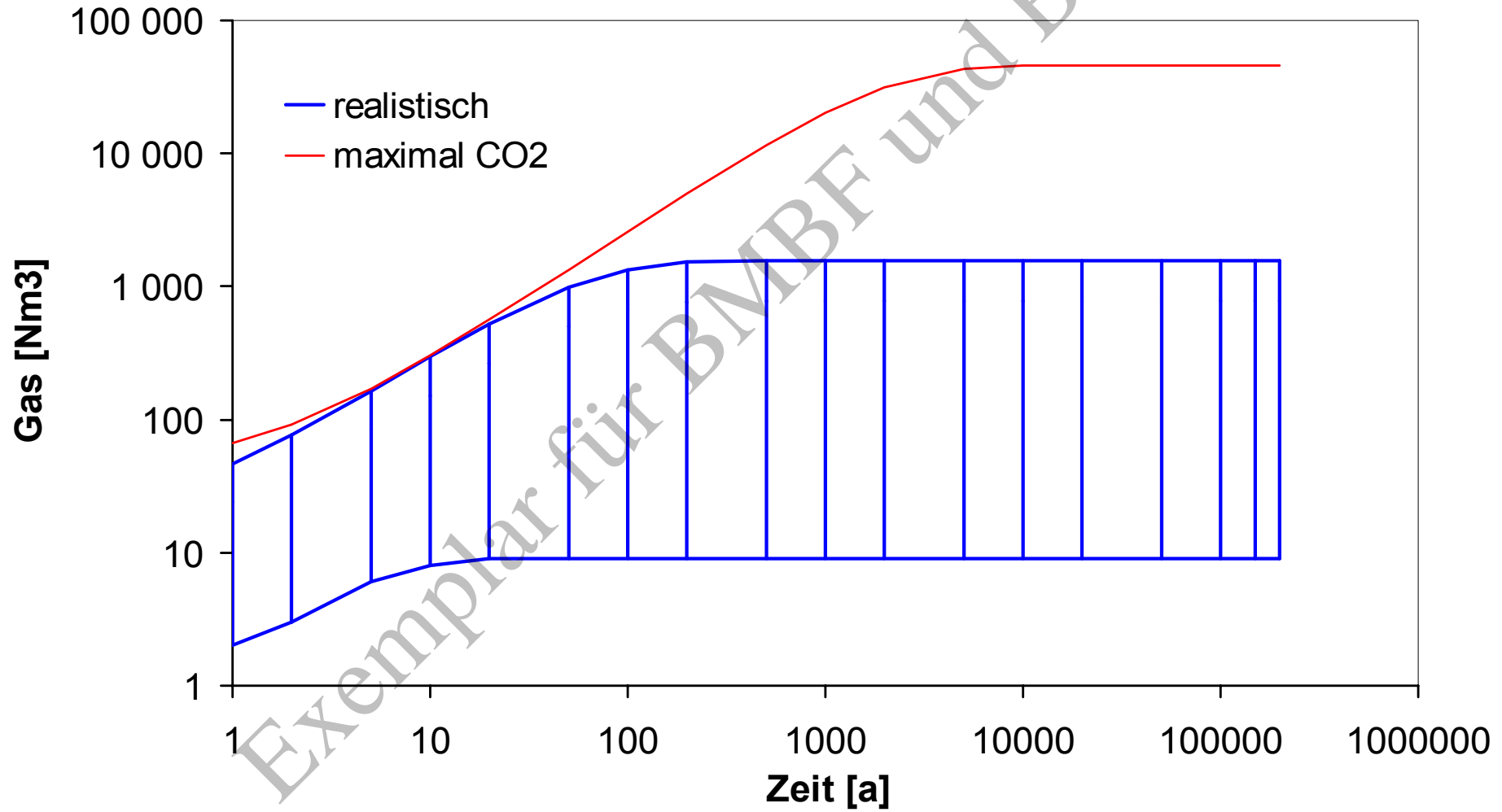
5/750, mikrobiell



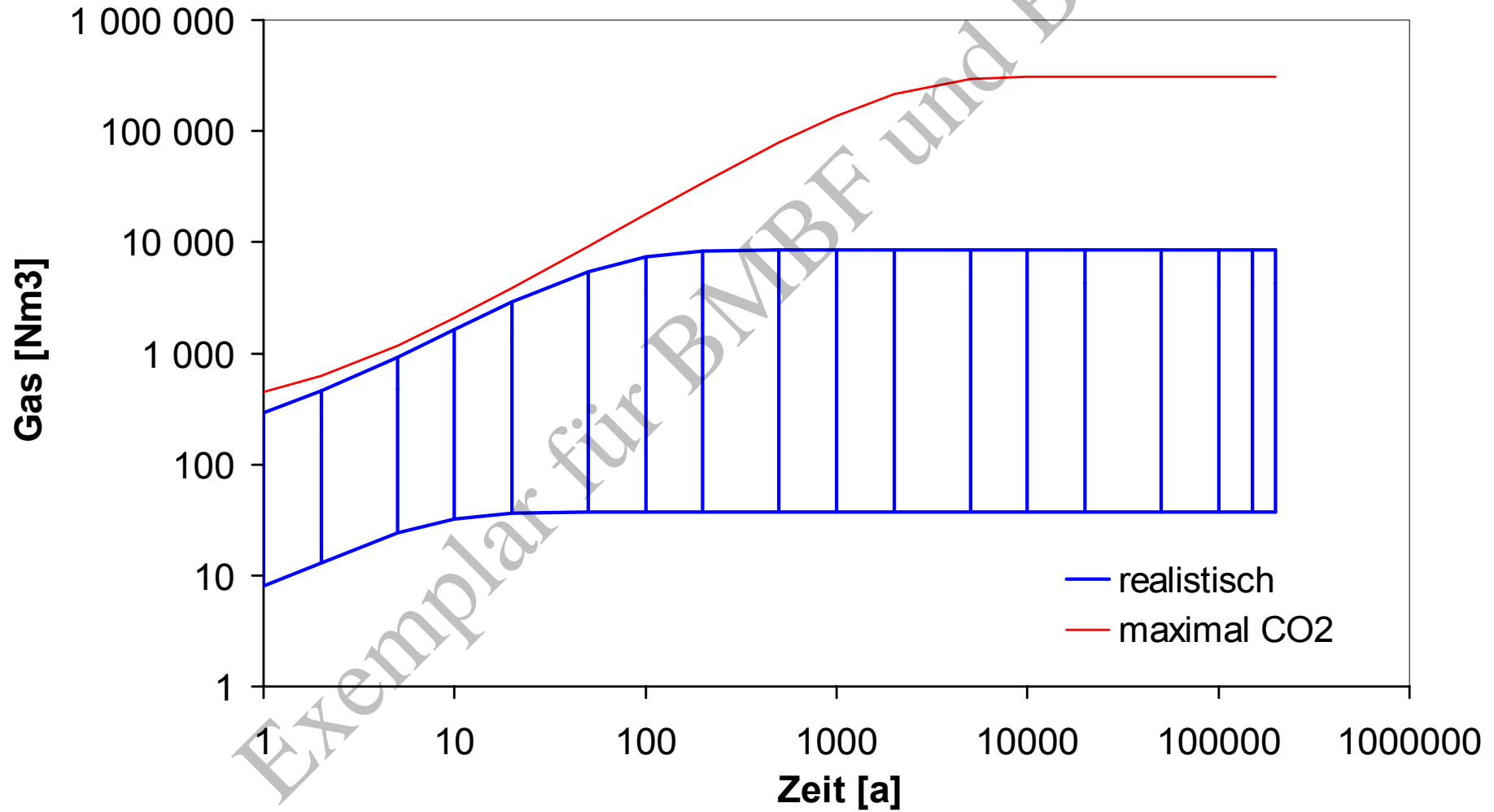
6/750, mikrobiell



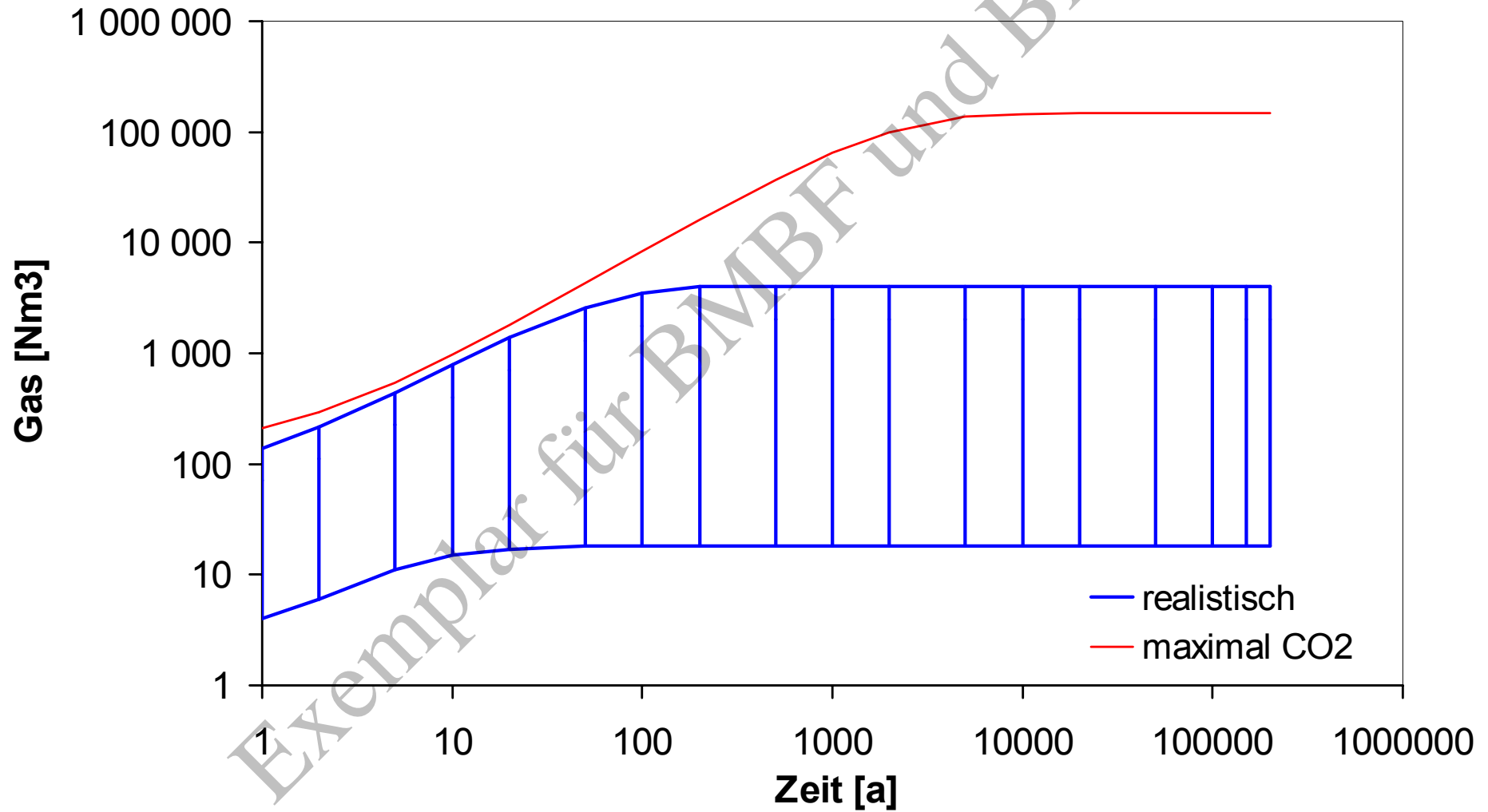
7/750, mikrobiell



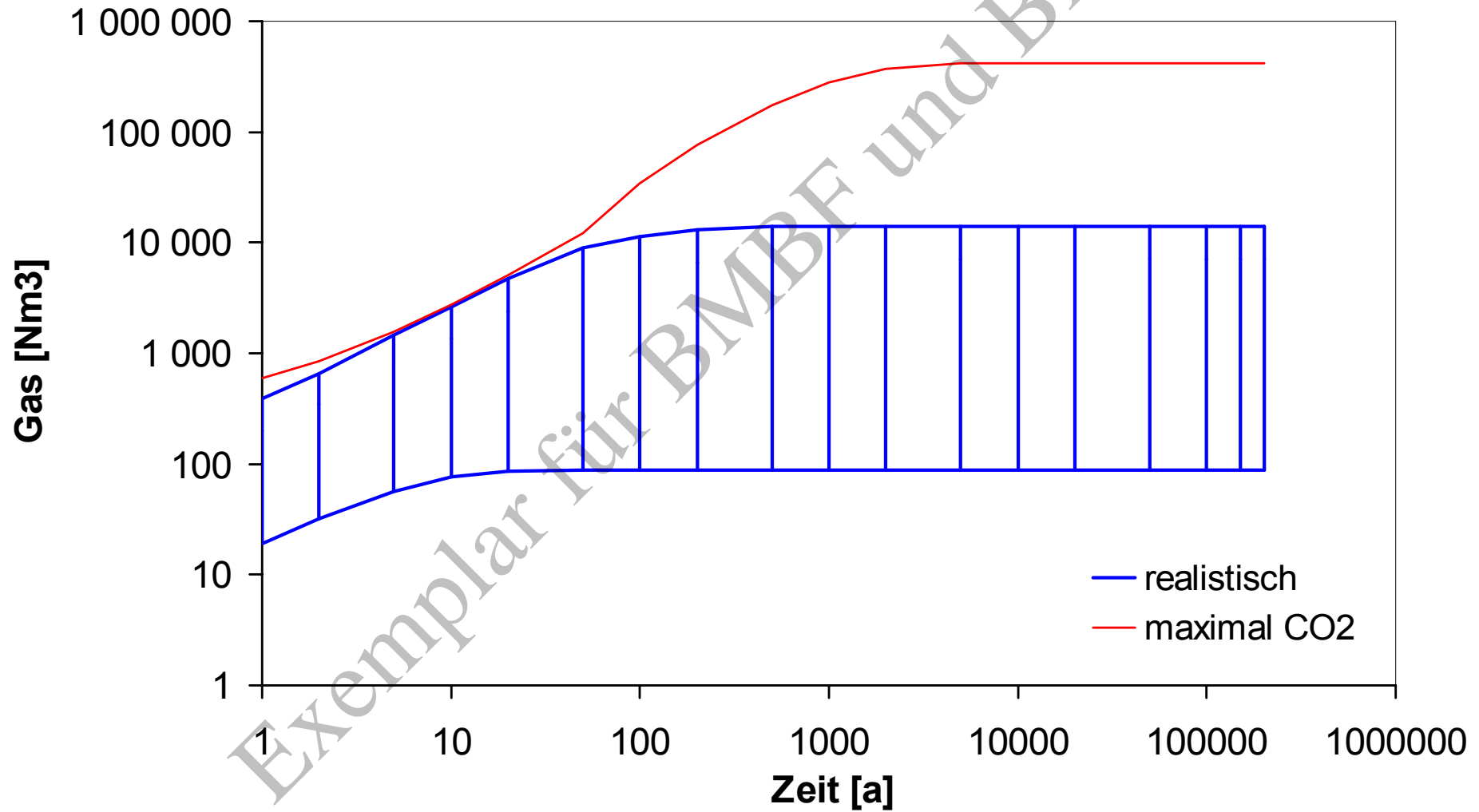
8/750, mikrobiell



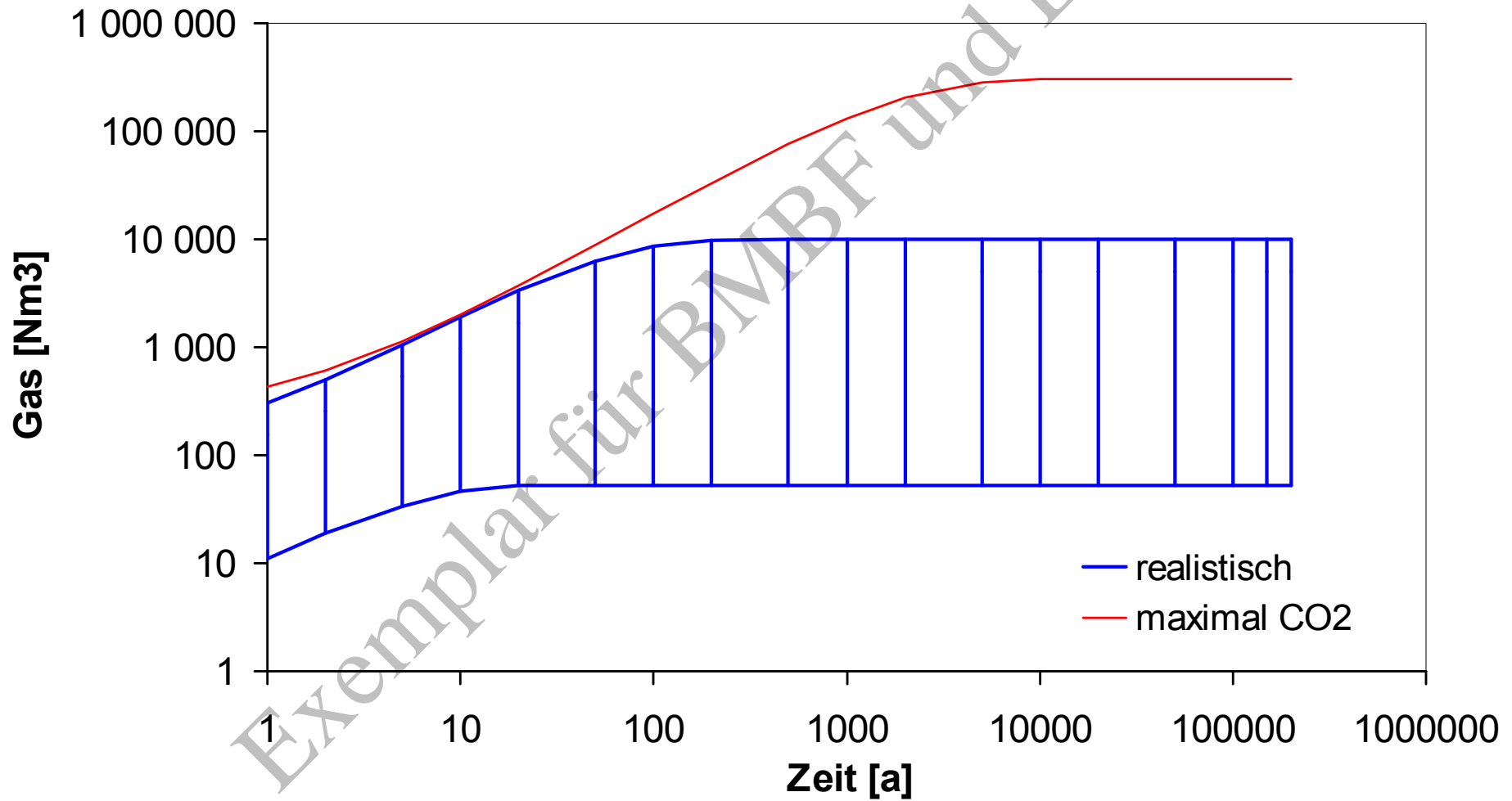
10/750, mikrobiell



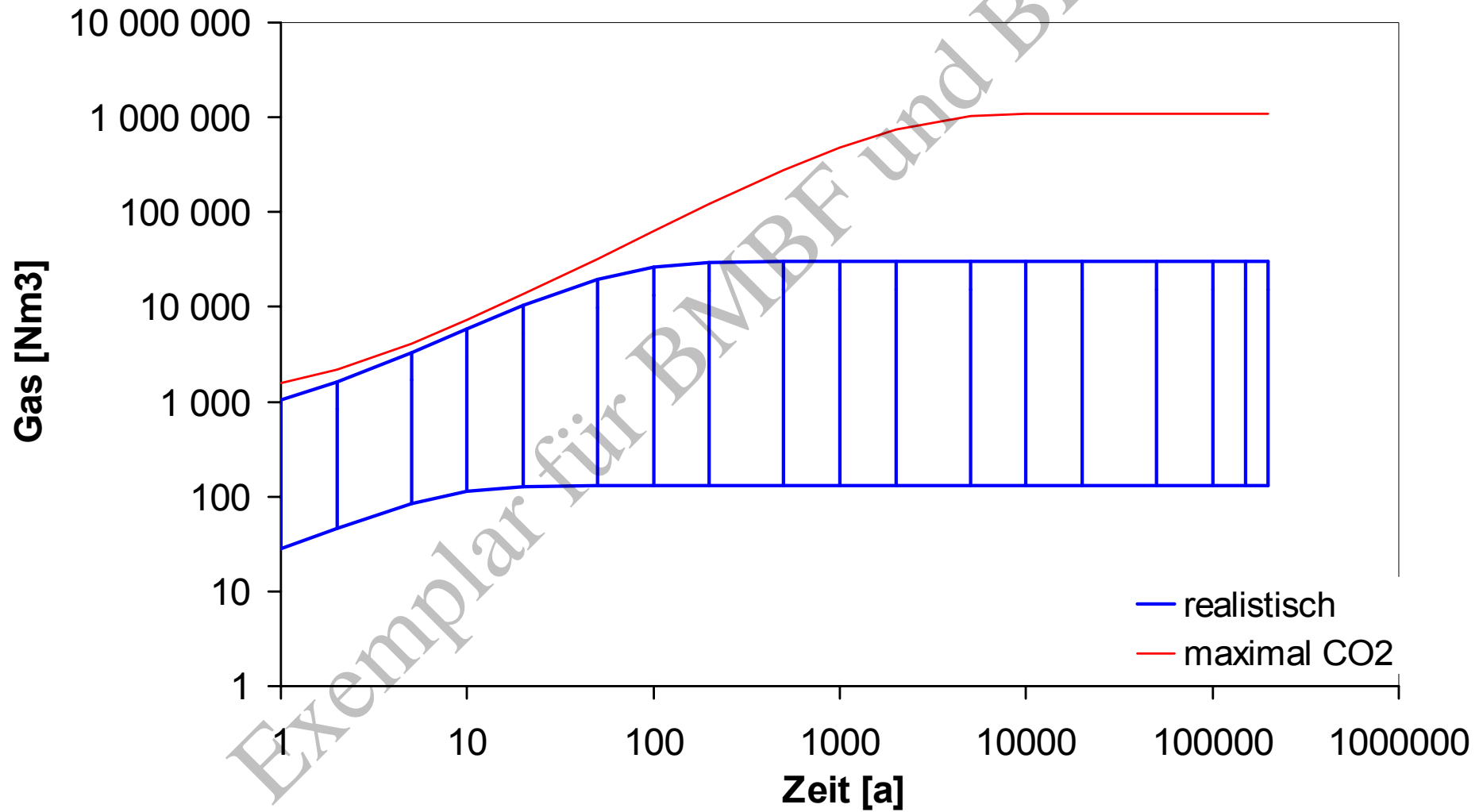
11/750, mikrobiell



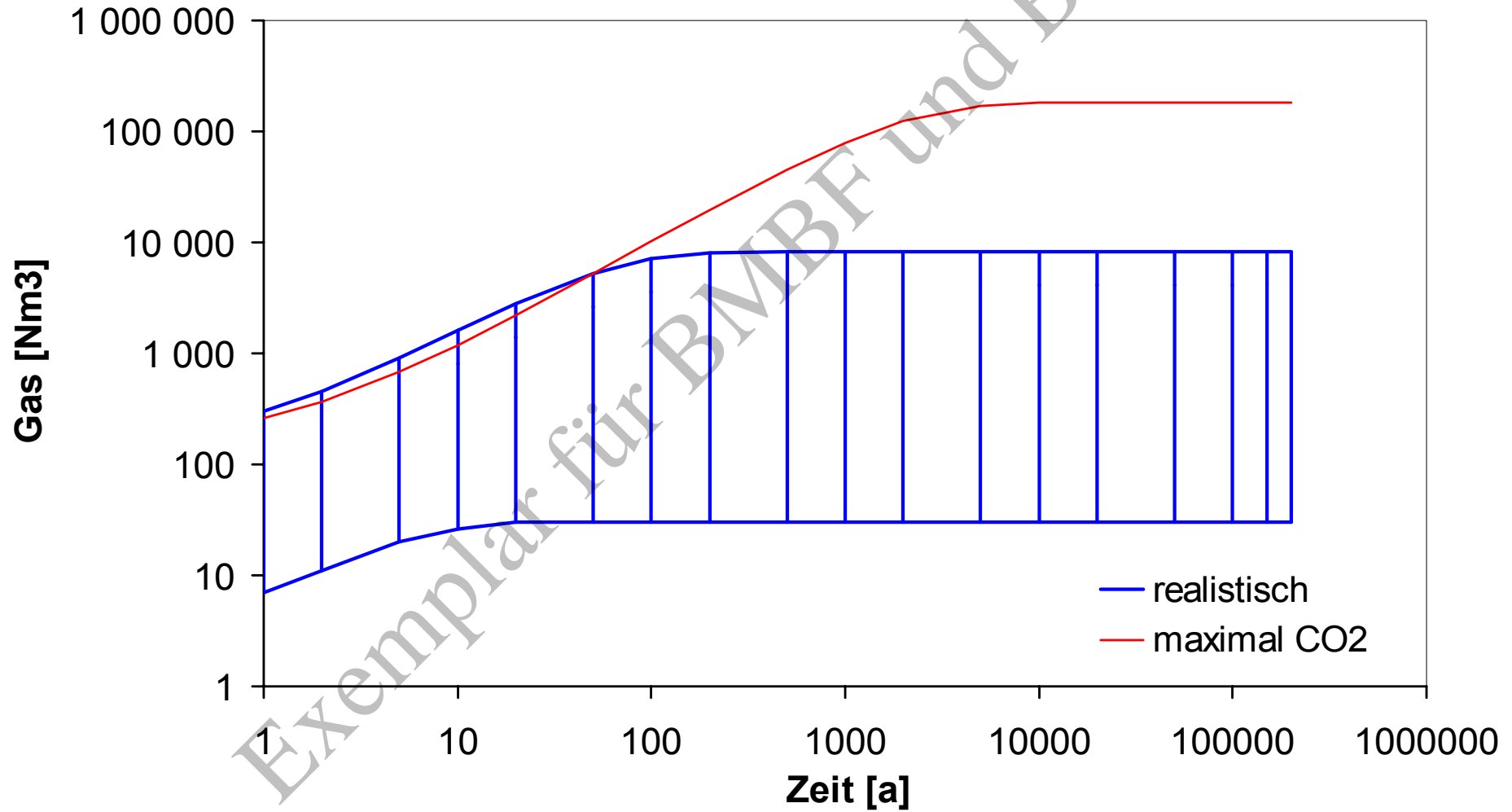
12/750, mikrobiell



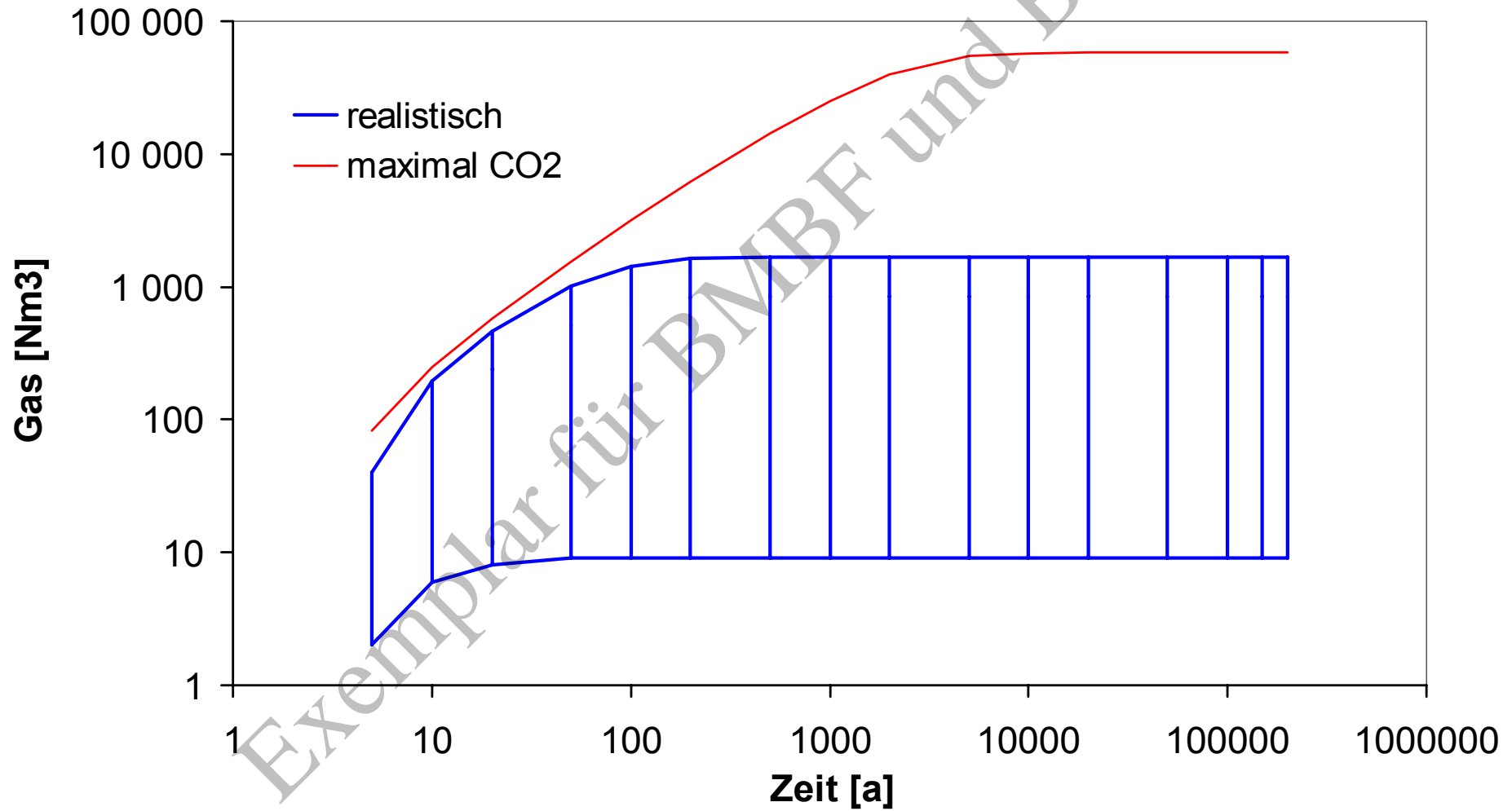
2Na2/750, mikrobiell



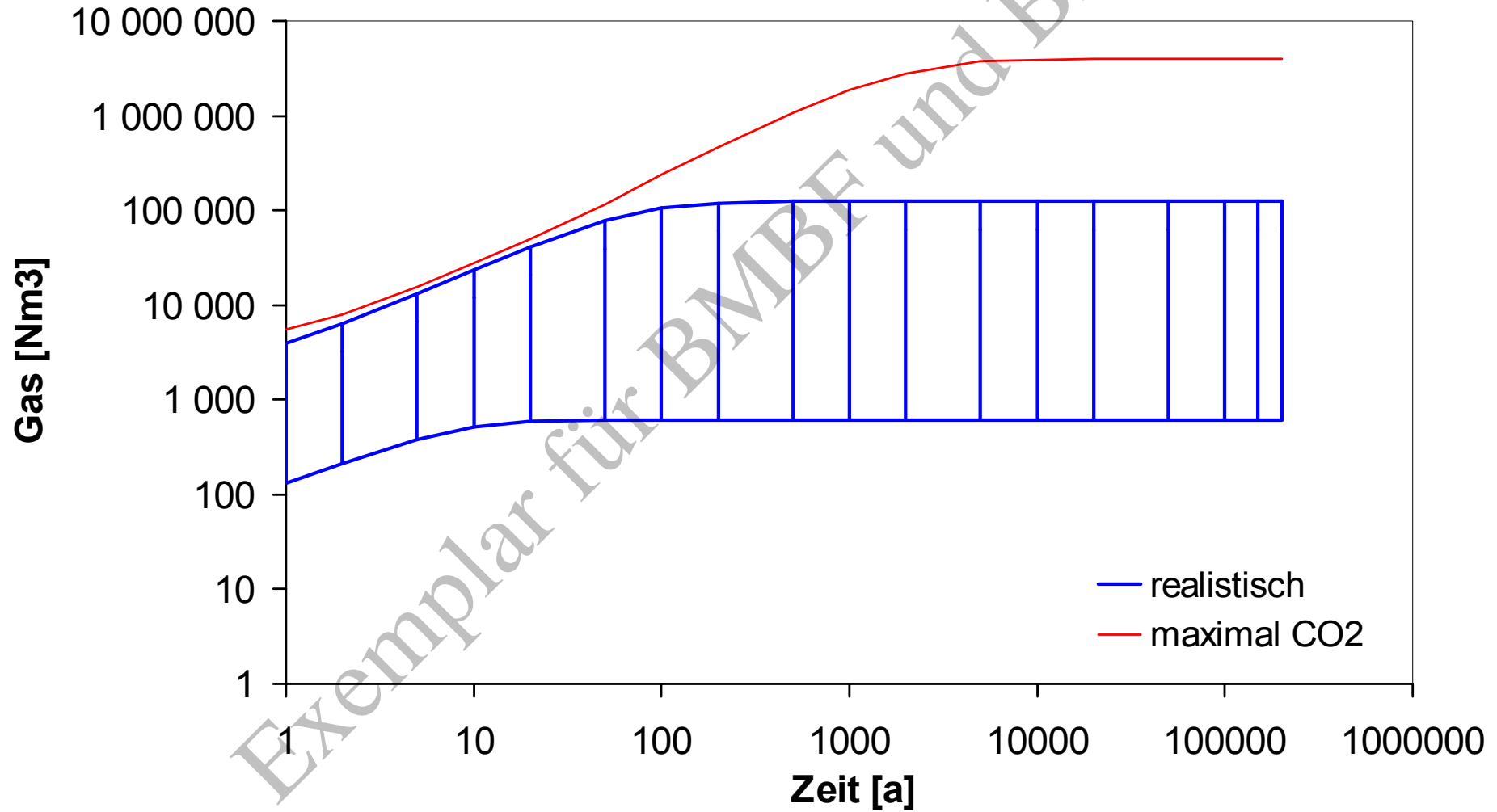
7Na2/725, mikrobiell

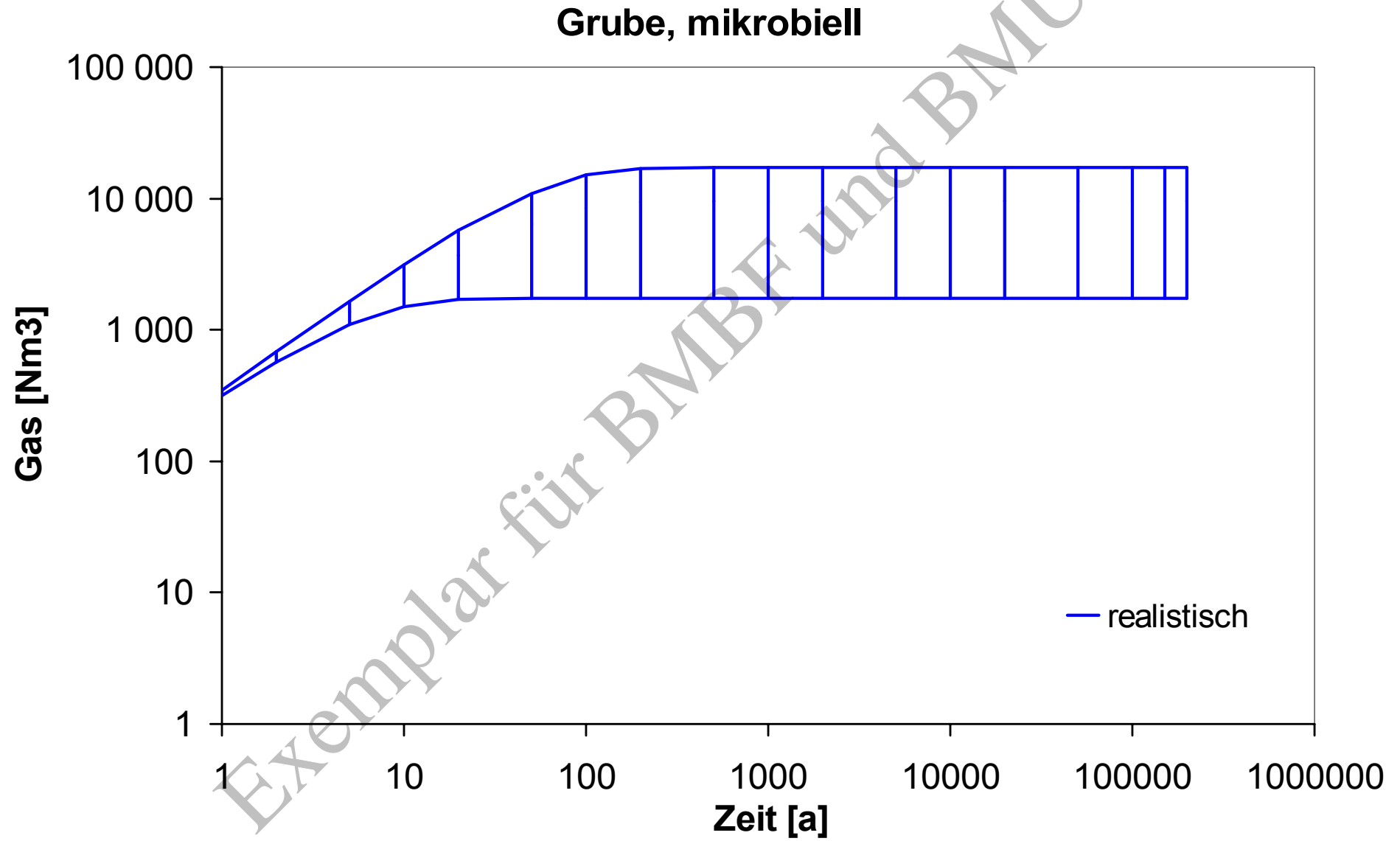


8a/511, mikrobiell



Summe mikrobiell

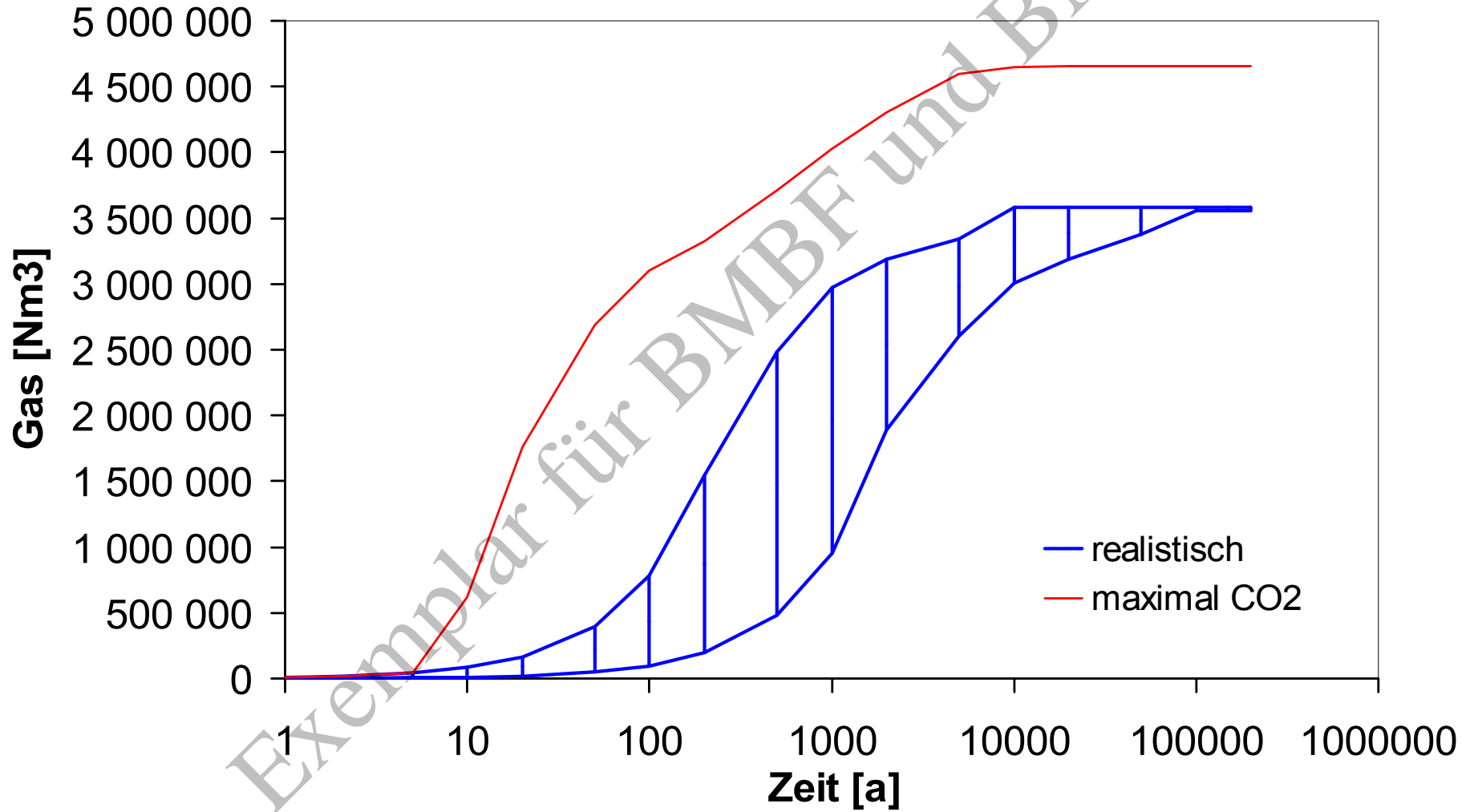




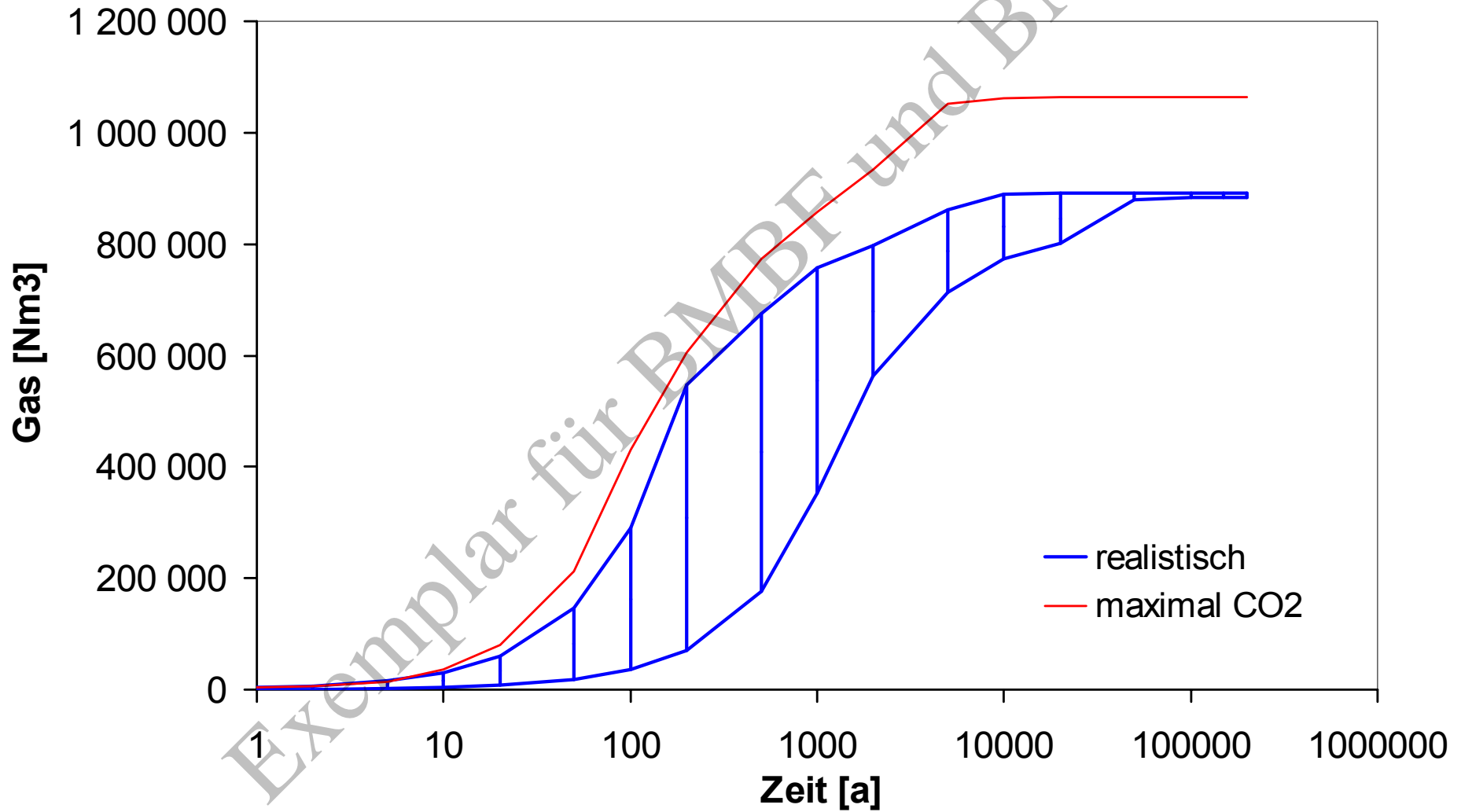
9.14 Graphische Darstellung der Gasbildung der Bereiche

Exemplar für BMBF und BMU

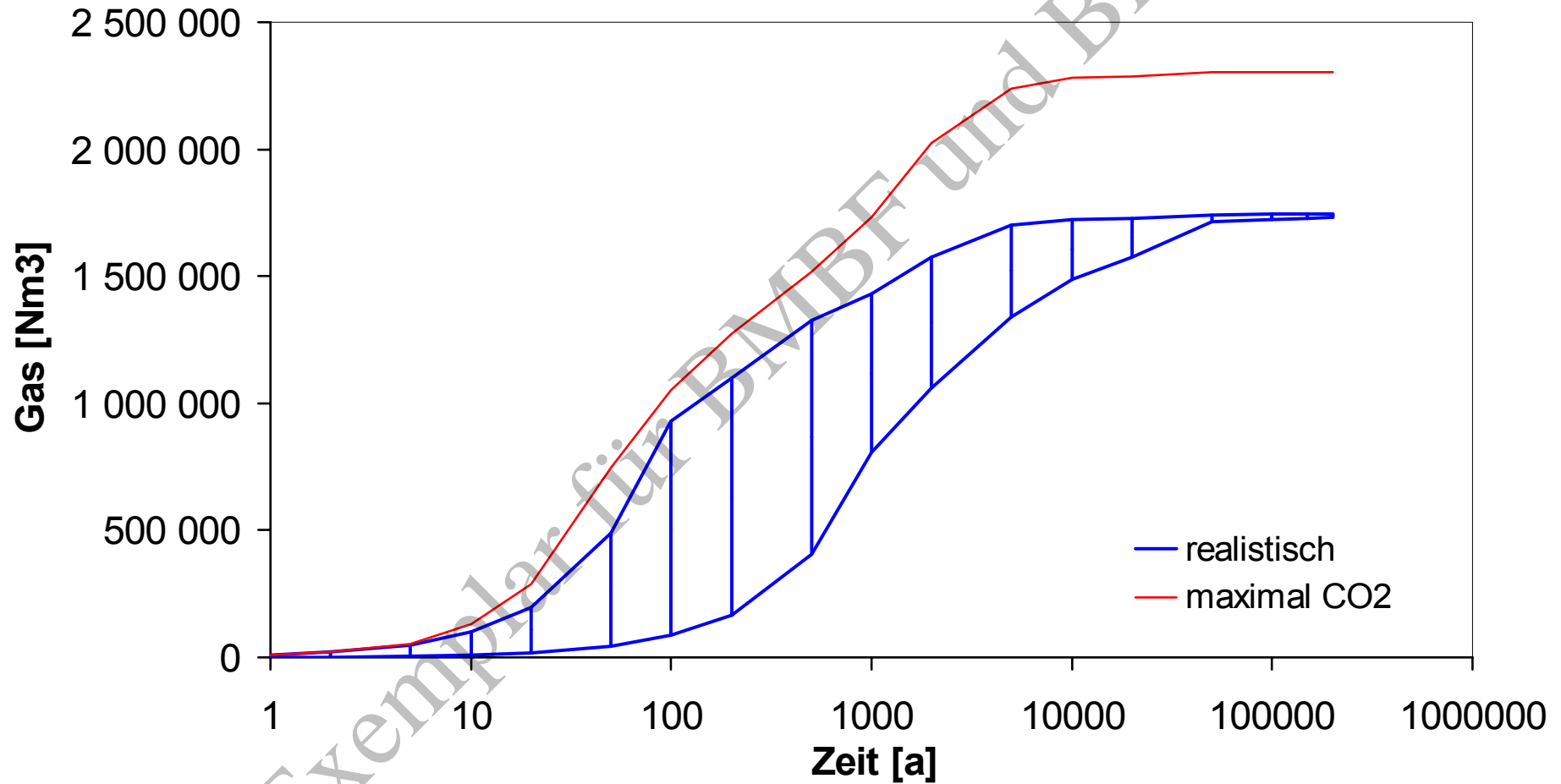
LAW 1A, gesamt



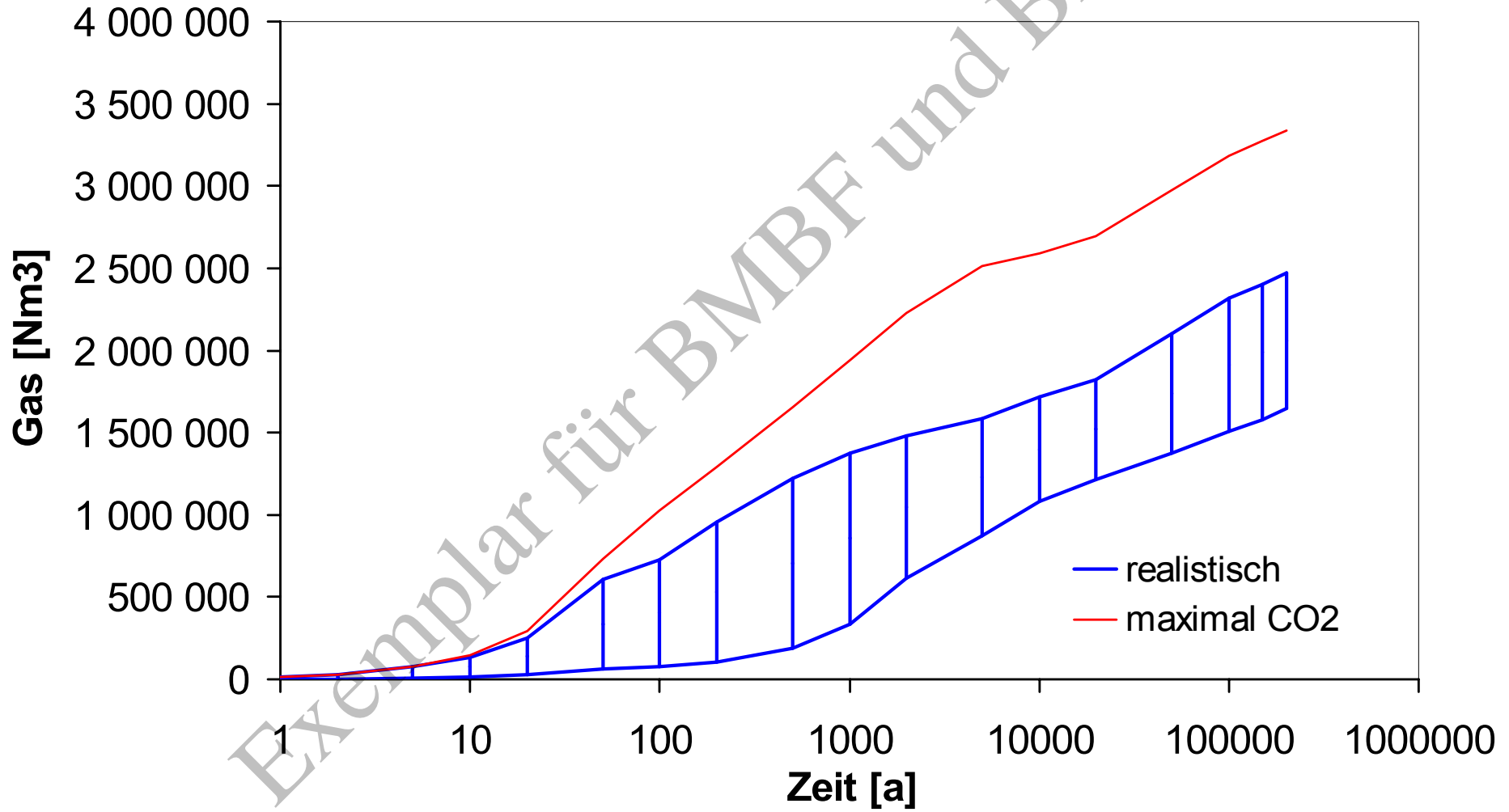
LAW 1B, gesamt



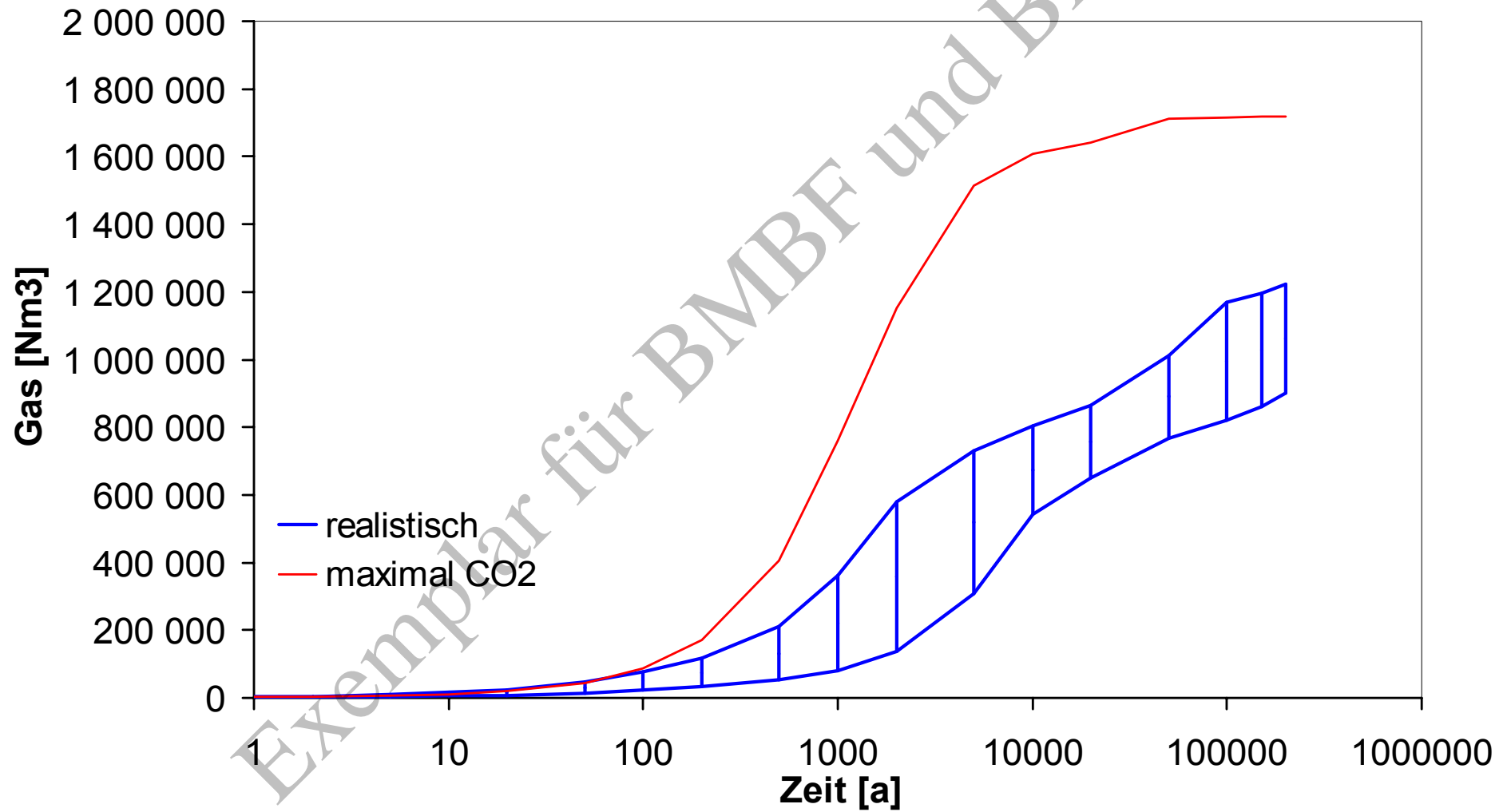
LAW 2, gesamt



LAW 3, gesamt



LAW 4, gesamt



MAW, gesamt

