



**BUNDESGESELLSCHAFT
FÜR ENDLAGERUNG**

Deckblatt

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd.Nr.	Rev.	Seite: I
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

Titel der Unterlage:

**KENNTNISSTAND ZU METALLKORROSION IN DEN EINLAGERUNGSKAMMERN DER
SCHACHTANLAGE ASSE II MIT RELEVANZ FÜR DAS GEOCHEMISCHE MILIEU UND DIE
GASBILDUNG**

Ersteller:

Stempelfeld:

bergrechtlich verantwortliche
Person

atomrechtlich verantwortliche
Person:

Projektleitung:

Freigabe zur Anwendung:

Datum und Unterschrift

Datum und Unterschrift

Datum und Unterschrift

Datum und Unterschrift

Diese Unterlage unterliegt samt Inhalt dem Schutz des Urheberrechts sowie der Pflicht zur vertraulichen Behandlung auch bei Beförderung und Vernichtung und darf vom Empfänger nur auftragsbezogen genutzt, vervielfältigt und Dritten zugänglich gemacht werden. Eine andere Verwendung und Weitergabe bedarf der ausdrücklichen Zustimmung der BGE.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: II
NAAN	NNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

Titel der Unterlage:

**KENNTNISSTAND ZU METALLKORROSION IN DEN EINLAGERUNGSKAMMERN DER
SCHACHTANLAGE ASSE II MIT RELEVANZ FÜR DAS GEOCHEMISCHE MILIEU UND DIE
GASBILDUNG**

Rev.	Rev.-Stand Datum	UVST	Prüfer	Rev. Seite	Kat.*	Erläuterung der Revision

*) Kategorie R = redaktionelle Korrektur
Kategorie V = verdeutlichende Verbesserung
Kategorie S = substantielle Änderung
mindestens bei der Kategorie S müssen Erläuterungen angegeben werden



Bundesamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 1 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II mit Relevanz für das geochemische Milieu und die Gasbildung

Auftragnehmer

Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Institut für Nukleare
Entsorgung (INE), Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland
AF-Consult Switzerland AG, Baden, Schweiz

KIT-INE 002/17 (Rev. 0)

AF 1764/102 (Rev. 0)

Eggenstein-Leopoldshafen, 1.6.2017

Baden, 1.6.17



Bundesamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 2 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00		Stand: 28.03.2017

Impressum:

Auftraggeber: Bundesamt für Strahlenschutz
Willy-Brandt-Str. 5
38226 Salzgitter
Telefon: 030 18333-0
Telefax: 030 18333-1885
E-Mail: epost@bfs.de
Internet: www.bfs.de

Ersteller:

Karlsruhe Institut für Technologie (KIT)
Institut für Nukleare Entsorgung (INE)
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen
Internet: <http://www.ine.kit.edu/>

AF-Consult Switzerland AG
Täfernstrasse 26, CH-5405 Baden
Internet: www.afconsult.com

* Mitarbeit von _____ bis zum 31.12. 2016

Der Bericht wurde im Auftrag des Bundesamtes für Strahlenschutz (BfS) erstellt. Das BfS behält sich alle Rechte vor. Insbesondere darf dieser Bericht nur mit Zustimmung des BfS zitiert, ganz oder teilweise vervielfältigt bzw. Dritten zugänglich gemacht werden.



Bundesamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 3 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

Revisionsblatt

Rev.	Rev.-Stand Datum	revidierte Seite	Kat. *)	Erläuterung der Revision

*) Kategorie R = redaktionelle Korrektur
Kategorie V = verdeutlichende Verbesserung
Kategorie S = substantielle Revision
Mindestens bei der Kategorie S müssen Erläuterungen angegeben werden



Bundesamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 4 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00		Stand: 28.03.2017

KURZFASSUNG

Autoren:

* Mitarbeit bis zum 31.12. 2016

Titel: Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II mit Relevanz für das geochemische Milieu und die Gasbildung

Stand: 28.03.2017

Zielsetzung des vorliegenden Berichts ist die Analyse und Bewertung des aktuellen Kenntnisstands von Wissenschaft und Technik bezüglich der Metallkorrosion in den Einlagerungskammern (ELK) der Schachtanlage Asse II mit Relevanz für das geochemische Milieu und die Gasbildung. Der vorliegende Bericht wird durch eine weitere Studie zum Kenntnisstand der Degradation organischer Abfallbestandteile (AF/KIT-INE, 2017) ergänzt. In dem vorliegenden Bericht wird vor allem die Korrosion eisenhaltiger Metalle behandelt, da deren Masse bei Weitem diejenige von nichteisenhaltigen Metallen in den ELK übersteigt. Die Metallkorrosion wird durch verschiedene komplexe Prozesse kontrolliert. Diese Prozesse und ihre Reaktionsgeschwindigkeiten hängen von den lokalen geochemischen Bedingungen ab. Die a priori zu betrachtenden geochemischen Bedingungen in den ELK lassen ein weites Spektrum an Lösungszusammensetzungen zu. Ausgehend von einer Analyse möglicher Lösungszusammensetzungen werden Korrosionsprozesse und Einflussgrößen auf die Metallkorrosion beschrieben und deren Kenntnisstand anhand veröffentlichter Studien analysiert sowie der Einfluss der Metallkorrosion auf die Mobilität von Radionukliden diskutiert. Es wird dargelegt, dass der pH-Wert, das sich einstellende Redoxpotential und die Lösungskonzentration von Chlorid von hoher Bedeutung hinsichtlich der Korrosionsraten, der Gasbildung, der Bildung fester Korrosionsprodukte und der davon abhängigen Radionuklidmobilität sind. In der vorliegenden Studie wird darauf hingewiesen, dass für die Ableitung von Parametern zur Beschreibung der Metallkorrosion Daten von Experimenten in hochsalinaren Lösungen, statt solcher in verdünnten Lösungen verwendet werden sollen.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 5 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00		Stand: 28.03.2017

INHALTSVERZEICHNIS

KURZFASSUNG	4
INHALTSVERZEICHNIS	5
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	7
TABELLENVERZEICHNIS	7
ANHANGSVERZEICHNIS	7
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	8
1 VERANLASSUNG, ZIELSETZUNG UND VORGEHENSWEISE	9
2 GEOCHEMISCHE BEDINGUNGEN	11
2.1 METHODIK ZUR HERLEITUNG DER ZU BERÜCKSICHTIGENDEN GEOCHEMISCHEN BEDINGUNGEN	11
2.1.1 Beschreibung der Prozesse, welche die Extrema der geochemischen Bedingungen potentiell bestimmen	11
2.1.2 Definition von Lösungen, welche die zu erwartenden geochemischen Bedingungen beschreiben	15
2.2 QUALITATIVE EINORDNUNG RELEVANTER INVENTARE	21
2.3 BEDEUTUNG VON LÖSUNGSFLÜSSEN UND LÖSUNGSUSTAUSCH	21
2.4 BEDEUTUNG LOKALER GEOCHEMISCHER MILIEUS	21
2.5 DISKUSSION DER GEOCHEMISCHEN BEDINGUNGEN	22
3 KORROSIONSPROZESSE	24
3.1 AEROBE UND ANAEROBE KORROSION	24
3.2 KORROSIONSMECHANISMEN	26
4 WESENTLICHE EINFLUSSGRÖSSEN, DIE KORROSIONSPROZESSE BZW. -RATEN BESTIMMEN	28
4.1 pH-WERT	28
4.2 REDOXMILIEU	29
4.3 PASSIVIERUNG	29
4.4 IONENSTÄRKE UND CHLORIDIONENKONZENTRATION	29
4.5 TEMPERATUR	31
4.6 GELÖSTER ANORGANISCHER KOHLENSTOFF	32
5 ASPEKTE DER KORROSION MIT EINFLUSS AUF GASBILDUNG UND GEOCHEMISCHES MILIEU	33
5.1 SEKUNDÄRPHASEN	33
5.2 EINFLUSS AUF DAS REDOXMILIEU	33
6 SCHLUSSFOLGERUNGEN	36



Bundesaamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 6 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

LITERATURVERZEICHNIS..... 37

ANHANG..... 40

Gesamtseitenzahl: 43

Stichworte: Metallkorrosion, geochemisches Milieu, Gasbildung, Schachtanlage Asse II



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 7 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Darstellung der aktiven Korrosion, Passivität und Immunität von metallischem Eisen im Eisen-Wasser-System bei 25°C (aus Talbot und Talbot, 2007)..... 30

Abbildung 2: Pourbaix-Diagramm von Plutonium für 25°C (aus Altmaier und Vercouter, 2012). 34

Abbildung 3: Oxidationsstufen von Actiniden in wässriger Lösung (aus Altmaier et al., 2013)..... 43

Abbildung 4: Typisches Löslichkeitsverhalten von Actiniden (aus Altmaier und Vercouter, 2012). 43

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Für die ELK abgeschätzte Zusammensetzung einer natürlichen NaCl-dominierten Salzlösung. .. 16

Tabelle 2: Für die ELK abgeschätzte Zusammensetzung einer MgCl₂-reichen Lösung. 17

Tabelle 3: Für die ELK abgeschätzte Zusammensetzung einer NaCl-dominierten Salzlösung im Gleichgewicht mit Zementstein..... 18

Tabelle 4: Für die ELK abgeschätzte Zusammensetzung einer initial MgCl₂-reichen Lösung im Gleichgewicht mit Zementstein..... 19

Tabelle 5: Für die ELK abgeschätzte Zusammensetzung einer NaCl-dominierten Salzlösung mit maximalem CO₂(aq) Gehalt (gebildet durch mikrobielle Degradation der organischen Abfallbestandteile). 20

Tabelle 6: Für die ELK abgeschätzte Zusammensetzung einer MgCl₂-reichen Lösung mit maximalem CO₂(aq) Gehalt (gebildet durch mikrobielle Degradation der organischen Abfallbestandteile). 21

ANHANGSVERZEICHNIS

Anhang 1: Definitionen geochemischer Parameter 40

Anhang 2: Kurze Stellungnahme zur Mobilität relevanter Radionuklide in unterschiedlichen Redoxmilieus.. 42



Bundesamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 8 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

$-\log(m_{H^+})$	molale H^+ Konzentration
Al	Aluminium
Abb.	Abbildung
BfS	Bundesamt für Strahlenschutz
$CaCl_2$	Calciumchlorid
CO_2	Kohlendioxid
CSH	Calciumsilicathydrate
DIC	gelöster anorganischer Kohlenstoff (dissolved inorganic carbon)
ELB	Einlagerungsbereich
ELK	Einlagerungskammer
ERAM	Endlager für radioaktive Abfälle Morsleben
Fe	Eisen
F+E	Forschung und Entwicklung
GSF	Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung
H_2	molekularer Wasserstoff
I	Ionenstärke
INE	Institut für Nukleare Entsorgung
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
$MgCl_2$	Magnesiumchlorid
$Mg(OH)_2(s)$	Magnesiumhydroxid, Brucit
NaCl	Natriumchlorid
$mol(kg\ H_2O)^{-1}$	molale Konzentrationseinheit
$mol\ L^{-1}$	molare Konzentrationseinheit
m/V	Verhältnis von Feststoffmasse zu Lösungsvolumen
NaCl	Natriumchlorid
pH	negativer dekadischer Logarithmus der H^+ Aktivität
pH_{exp}	experimentell bestimmter pH-Wert (in Salzlösungen nur operativer Wert)
pH_m	molale H^+ Konzentration
Pu	Plutonium
Tab.	Tabelle
TIC	gesamter anorganischer Kohlenstoff (total inorganic carbon)
W+T	Wissenschaft und Technik



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 9 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

1 VERANLASSUNG, ZIELSETZUNG UND VORGEHENSWEISE

Zielsetzung des vorliegenden Berichts ist die Analyse und Bewertung des aktuellen Kenntnisstands von Wissenschaft und Technik (W+T) bezüglich der Korrosion metallischer Abfallkomponenten und metallischer Behältermaterialien in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II mit Relevanz für das geochemische Milieu und die Gasbildung. Diese Studie ordnet sich ein in die Auswirkungs- und Konsequenzenanalyse der langzeitsicherheitsrelevanten Aspekte der Schachtanlage Asse II bei einem Verbleib von Abfällen in Einlagerungskammern des Grubengebäudes (AF/GRS, 2015).

Die vorliegende Studie setzt voraus, dass Abfälle zum Zeitpunkt der Umsetzung der Notfallmaßnahme, dem Einleiten einer $MgCl_2$ -reichen Lösung, in den Einlagerungskammern (ELK) verblieben sind, und die Vorsorgemaßnahmen gemäß BfS (2010) weitgehend umgesetzt sind.

Hinsichtlich der radiologischen Langzeitsicherheit ist das geochemische Milieu von zentraler Bedeutung, da die Radionuklidmobilisierung, die Radionuklidrückhaltung, die Gasbildung und gewisse Lösungstransportprozesse direkt vom geochemischen Milieu abhängen. Gasbildungsprozesse, Lösungsbewegung und chemische Reaktionen zwischen Salzlösung, festen Kammerinhaltsstoffen sowie Gasen bedingen sich gegenseitig. Gas kann in den Abfallgebinden durch Korrosion von Metallen, Degradation organischer Abfallbestandteile und Radiolyse gebildet werden. Von Relevanz für die radiologische Langzeitsicherheit ist die Gasbildung aus drei Gründen:

- Verdrängung von Lösung und darin gelöster Radionuklide infolge der Speicherung von Gas im Porenraum des Versatzes und unter lokalen Sperrschichten der ELK
- Beeinflussung des chemischen Milieus der Lösung in den ELK mit Auswirkungen auf die Rückhaltung von Radionukliden durch Löslichkeitsbegrenzung
- Bildung und Transport volatiler Radionukliden in der Gasphase

Im Zuge der Iststandsbewertungen für die Auswirkungsanalyse 2015ff zur Schachtanlage Asse II (AF/GRS 2017) und zum geochemischen Milieu und dem Radionuklidverhalten in den ELK (Metz et al., 2017) wurde von AF-Consult und KIT-INE angeregt, den aktuellen Kenntnisstand zu den Prozessen der Metallkorrosion (I) und zu Reaktionen organischer Abfallbestandteile (II) in zwei zunächst getrennten Memoranden aufzubereiten. Das vorliegende Memorandum behandelt den aktuellen Kenntnisstand bezüglich der Metallkorrosion (I).

Die hier speziell für die ELK der Schachtanlage Asse II zu untersuchenden Prozesse und Reaktionen stehen in enger Abhängigkeit zu den geochemischen Bedingungen in den ELK, die sich bei einer gezielten Flutung mit $MgCl_2$ -reicher Lösung als Notfallmaßnahme einstellen würden. Da einerseits die Überprüfung und Optimierung der „Vorsorge-, Notfall- und Rückfalloptionsmaßnahmen“ derzeit noch erfolgt und andererseits bezüglich des möglichen Eintretens eines Notfalls derzeit nur Annahmen getroffen werden können, sind für die hier zu betrachtenden relevanten Randbedingungen gewisse Annahmen zugrunde zu legen. Diese betreffen im Wesentlichen:

- die Inventare an Abfallprodukten (einschließlich Metallbehälter, Beton, Zementstein- und Bitumenmatrices), anstehendem Salzgestein, Salzversatz und $Mg(OH)_2$ -haltigen Versatz- und Puffermaterialien in den ELK



Bundesamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 10 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

- die zu diesem Zeitpunkt umgesetzten Vorsorge- und Notfallmaßnahmen
- die Zusammensetzung(en) den ELK zutretender Wässer mit Mischungen oder Bestandteilen der Grube zugetretener Deckgebirgswässer
- das zu diesem Zeitpunkt verfügbare Porenvolumen der verschiedenen Kompartimente in den ELK
- den Lösungsaustausch zwischen den ELK und angrenzenden Grubenbauen infolge Konvergenz, Verdrängung durch Gas und dichtegetriebener, freier Konvektion und
- die Zugänglichkeit potentiell reaktiver Oberflächen für chemische Prozesse.

Vor dem Hintergrund dieser Bedingungen werden einleitend im Kap. 2 geochemische Bedingungen diskutiert und eingegrenzt. Da die Reaktionen der metallischen Kammerinhaltsstoffe das geochemische Milieu in den ELK beeinflussen und verändern können, ist das Spektrum potentieller geochemischer Bedingungen zunächst möglichst breit und abdeckend gehalten. Die wesentlichen Parameter, welche die geochemischen Bedingungen beschreiben und charakterisieren, sind zum klareren Verständnis im Anhang ausführlich definiert.

Dieser Bericht bietet eine Übersicht über Korrosionsraten und –prozesse relevanter Metalle, sowie über Einflussgrößen, die die Metallkorrosion unter den speziellen geochemischen Bedingungen in den ELK der Schachtanlage Asse II wesentlich beeinflussen. Darauf aufbauend werden Aspekte zum Einfluss der Metallkorrosion auf das geochemische Milieu (insbesondere auf das Redoxmilieu) und auf die Gasbildung diskutiert. In dieser Studie wird auf den Einfluss der Metallkorrosion auf die Mobilität von Radionukliden in einer kurzen Stellungnahme eingegangen.



Bundesamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	Seite: 11 von 43
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

2 GEOCHEMISCHE BEDINGUNGEN

2.1 METHODIK ZUR HERLEITUNG DER ZU BERÜCKSICHTIGENDEN GEOCHEMISCHEN BEDINGUNGEN

In dieser Studie soll eine allgemeine Betrachtung der möglichen geochemischen Bedingungen in der Schachanlage Asse II gemacht werden, bei der keine konkreten Szenarien zugrunde gelegt werden. Es wird lediglich unterstellt, dass die Kammerinhaltsstoffe mit Lösungen in Kontakt treten, die entweder aus dem Deckgebirge stammen oder zur Umsetzung der Notfallmaßnahmen gezielt eingeleitet werden. Ziel dieses Kapitels ist daher eine Abgrenzung der für die Korrosion von Metallen sowie für die Degradation von organischem Material potentiell relevanten geochemischen Parameter (z.B. pH, Redoxpotential, Wasseraktivität) als Orientierung hinsichtlich Minimal- und Maximalwerten. Diese Parameter werden im Anhang des Berichts definiert. Diese vereinfachte Betrachtung wird für den vorliegenden Bericht angewendet und nicht als generell abdeckend für mögliche Entwicklungen in den Einlagerungskammern (ELK) der Schachanlage Asse II angesehen.

Das Vorgehen zur Ermittlung der geochemischen Parameter ist wie folgt:

1. Definition der Parameter, die die geochemischen Bedingungen quantitativ beschreiben
2. Beschreibung der Prozesse, welche Extrema der geochemischen Bedingungen potentiell bestimmen
3. Zusammenstellung von initialen Lösungstypen, die Extrema der zu erwartenden geochemischen Bedingungen in den ELK bezüglich eines oder mehrerer Parameter darstellen
4. Ableitung extremer geochemischer Bedingungen durch Ermittlung des Einflusses der wichtigsten identifizierten Prozesse (aus Punkt 2.) auf die Zusammensetzung der unter Punkt 3. beschriebenen initialen Lösungen.

Die Lösungen, welche Extrema der zu erwartenden geochemischen Bedingungen bezüglich eines oder mehrerer Parameter darstellen, werden durch das chemische Gleichgewicht mit den anstehenden Gesteinen, den Abfallbestandteilen und gegebenenfalls dem Mg-Depot definiert. Zusätzlich wird die eingebrachte MgCl₂-reiche Lösung in den Katalog der „extremen“ Lösungen aufgenommen.

Die Betrachtungen berücksichtigen die relativen Stoffmengenverhältnisse der Inventare an Metallen, Organika und Zementstein solcher ELK, die zu extremen geochemischen Milieus führen können. Bezüglich der geochemischen Bedingungen können im Rahmen dieser Studie nur prinzipielle, qualitative Aussagen zur zeitlichen Entwicklung gemacht werden.

2.1.1 Beschreibung der Prozesse, welche die Extrema der geochemischen Bedingungen potentiell bestimmen

Das geochemische Milieu in den ELK wird im chemischen Gleichgewicht durch die Zusammensetzungen und Mengenverhältnisse der festen, flüssigen und gasförmigen Kammerinhaltsstoffe definiert.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 12 von 43	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017	

Die Abfallprodukte sind bei Kontakt mit den eindringenden Salzlösungen thermodynamisch instabil und werden umgesetzt. Infolge der Reaktionen zwischen eindringender Lösung und den eingelagerten Kammerinhaltsstoffen kommt es zu:

- Veränderungen der Zusammensetzungen von Lösung, Feststoffen und Gasphase
- Veränderungen in den Mengen der einzelnen Phasen (z.B. Zunahme der Gasphase durch Bildung von Korrosionswasserstoff und / oder Abnahme von primären Festphasen durch Auflösung)
- Veränderungen der Dichte von Lösungen sowie weiterer physikochemischer Parameter, wodurch der dichte- und gasgetriebene Lösungstransport beeinflusst werden kann.

Neben der Stoffmenge an Lösung, die in eine Einlagerungskammer eindringen kann und deren initialer Zusammensetzung, sind für die Entwicklung der geo-/biochemischen Hauptprozesse folgende ELK-Stoffinventare von Bedeutung:

- Zementstein (zementhaltige Abfallmatrix und Beton);
- Metalle, insbesondere Eisen;
- organische Abfallkomponenten, die zu anorganischen Kohlenstoffverbindungen (total inorganic carbon, TIC) umgesetzt werden können; hierunter werden Kohlendioxidgas, feste Carbonatverbindungen und gelöste anorganische Kohlenstoffverbindungen verstanden (dissolved inorganic carbon, DIC);
- Mg(OH)₂-haltige Puffer- / Versatzmaterialien;
- Salzgrus-Versatz und anstehendes Salzgestein.

Degradation zementhaltiger Abfallprodukte

Zementhaltige Materialien machen ca. zwei Drittel des Gesamtinventars der Abfallgebinde der Schachanlage Asse II aus Buchheim (2006). Die meisten Abfälle der Schachanlage Asse II wurden vor der Einlagerung zementiert oder wurden als betonierte Abfallgebinde, wie die Verlorenen Betonabschirmungen (VBA), eingelagert. In MgCl₂-reichen Salzlösungen findet eine Degradation von Zementstein, das heißt hauptsächlich die Auflösung der Minerale Calciumsilicathydrate (CSH-Phasen) und Portlandit (Ca(OH)₂) statt. Der pH einer kontaktierenden Lösung wird je nach lokalen Zementstein/Lösungs-Verhältnis im schwach alkalischen bis alkalischen Milieu gepuffert. Die Anwesenheit von Portlandit oder CSH limitiert die Konzentration von DIC durch Fällung von Calcit und Einbau von Carbonat in andere Sekundärphasen auf relativ niedrige Konzentrationen.

Umsetzung von Metallen der Abfallgebinde

In den ELK der Schachanlage Asse II führt die Metallkorrosion, insbesondere die Korrosion von Eisen, langfristig zu einer erheblichen Bildung von Wasserstoffgas, zusätzlich zur Veränderung der Lösungszusammensetzung, Bildung von eisenhaltigen Sekundärphasen und der damit verbundenen Veränderung des Redoxmilieus. Es ist davon auszugehen, dass in einigen ELK die Lackbeschichtung der Abfallgebinde durch den Einlagerungsvorgang so stark beschädigt ist, dass



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 13 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

diese keine zeitliche Verzögerung der Korrosionsvorgänge bewirken kann. Die Gasbildung in Folge der Korrosionsprozesse wiederum ist eine bedeutende Triebkraft für den Transport von Salzlösungen aus bzw. zwischen den Einlagerungskammern. Der Einfluss der Eisenkorrosion auf die Lösungszusammensetzung beschränkt sich im Wesentlichen auf die Einstellung reduzierender Bedingungen, auch wenn ein gewisser Einfluss auf den pH nicht ausgeschlossen werden kann. Bezüglich der Eisenkorrosion kommt es vereinfacht betrachtet zu folgenden Entwicklungsschritten:

- **Aerobe Fe-Korrosion vor dem Einleiten einer $MgCl_2$ -reichen Lösung:** Seit Beginn der Einlagerung kam in einigen Einlagerungskammern ein Teil der Abfallgebinde in Kontakt mit migrierenden Lösungen, die z.B. aus feuchtem Versatzmaterial von benachbarten Kaliabbauen stammen (HMGU, 2008; NMU, 2008). Durch die Bewetterung in der derzeitigen Betriebsphase befinden sich die Abfallgebinde in Kontakt mit Sauerstoff (O_2) und Feuchte der Grubenluft. In der derzeitigen Betriebsphase herrschen somit vorwiegend oxidierende Bedingungen, unter denen Eisen und andere metallische Abfallkomponenten durch Reduktion von Sauerstoff korrodiert werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass aerobe Korrosion an den äußeren Oberflächen der Metallbehälter erfolgt sofern diese sich in feuchten Bereichen einer ELK befinden.
- **Aerobe Fe-Korrosion nach Zutritt von $MgCl_2$ -reicher Lösung:** Nach dem Zutritt von Salzlösung in eine Einlagerungskammer verbleibt Grubenluft in einem Teil des Porenraums vom Salzversatz. Zusätzlich befindet sich Grubenluft in den nach oben geschlossenen Volumina der Abfallgebinde und unter den Firsten der Einlagerungskammern (residuale Gassättigung). Es ist davon auszugehen, dass die zutretende Salzlösung O_2 -gesättigt ist und in der ersten Zeit nach Lösungszutritt ein oxidierendes Redoxpotential vorherrscht. Bei Kontakt mit O_2 -gesättigter Lösung kommt es zu aerober Korrosion des Stahls der Abfallbehälter ausgehend von Lackbeschädigungen bzw. Unterwanderung des Lackes. Durch die Korrosion in diesem aerob-feuchten Zeitintervall wird Sauerstoff verbraucht. Wasserstoff würde nur lokal an Stellen produziert werden, an denen Austauschprozesse verlangsamt sind (z.B. in lösungshaltigem, teilweise kompaktiertem Salzgrus). Das Zeitintervall mit einem oxidierenden Redoxmilieu besteht bis zum quantitativen Verbrauch des Sauerstoffs und wird Abschätzungen zu Folge relativ schnell abgeschlossen sein.
- **Anaerobe Fe-Korrosion:** Nach Verbrauch des Sauerstoffs in der Salzlösung stellt sich ein anaerobes Milieu ein. Die Fe-Korrosion setzt sich unter anaeroben Bedingungen mit einer deutlich geringeren Rate fort. Durch die zunächst aerobe und anschließend anaerobe Korrosion des metallischen Eisens werden Fe(II)- und Fe(III)- bzw. gemischte Fe(II)/Fe(III)-Festphasen gebildet. Im Verlauf der anaeroben Eisenkorrosion ergeben sich aufgrund der geringen Löslichkeit der Fe(III)-Festphasen relativ große Werte für das Fe^{2+}/Fe^{3+} -Verhältnis in Lösung. Die Eisenphasen stellen die stärksten Redox-kontrollierenden Reaktionspartner in den ELK dar und führen zu einem reduzierenden Redoxmilieu, in welchem Wasserstoffgas gebildet wird. Bei begrenztem Abtransport von Wasserstoffgas kann es zu einem beträchtlichen $H_2(g)$ -Druckaufbau und - strikt thermodynamisch betrachtet - zu stark reduzierenden Bedingungen kommen. Da jedoch Reaktionen von molekularem Wasserstoff mit Lösungsspezies kinetisch gehemmt sind, wird erwartet, dass über lange Zeiten ein metastabiles Redoxmilieu erhalten bleibt. Ein solches metastabiles Redoxmilieu wird in diesem Fall durch die Anwesenheit (bzw. durch die Löslichkeit) fester Eisenkorrosionsprodukte (u.a. $FeO(OH)$, Magnetit, Siderit, Grüner Rost) und nicht durch Wasserstoff kontrolliert.



Bundesamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	Seite: 14 von 43
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

Mikrobielle Degradation von organischen Abfallkomponenten

Durch mikrobielle Zersetzung der organischen Abfallkomponenten können signifikante Mengen an anorganischen Kohlenstoffverbindungen gebildet werden. Die organischen Abfallkomponenten bestehen hauptsächlich aus Papier, Zellulose sowie in geringerem Maße bituminierte Abfallprodukte. Daneben sind in den Abfällen bedeutende Mengen weiter Nährstoffe für den mikrobiellen Abbau enthalten, beispielsweise Nitrate in den Abfällen der Wiederaufbereitungsanlage Karlsruhe. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die kammer-spezifischen Prozesse zur mikrobiellen Degradation von eingelagertem C_{org} zu anorganischen Kohlenstoffverbindungen sowie den Reaktionen gelöster Carbonatspezies gegeben.

- **Aerobe C_{org} -Degradation:** Es ist davon auszugehen, dass mit Beginn des Abfüllens bzw. Konditionieren der Abfallprodukte ein Abbau von organischen Abfallkomponenten einsetzt. Bei Anwesenheit von Luftsauerstoff können durch die sogenannte „aerobe Atmung“ organische Abfallkomponenten über metastabile Zwischenprodukte zu anorganischem Kohlenstoff, u.a. $CO_2(g)$, abgebaut werden.
- **C_{org} -Degradation unter anaeroben Bedingungen:** Es kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, dass während der Zementdegradation in NaCl- oder $MgCl_2$ -reicher Salzlösung auch unter anaeroben Bedingungen organische Abfallkomponenten durch halophile Mikroorganismen zu anorganischen Kohlenstoffspezies sowie zu Methan ($CH_4(g)$) abgebaut werden können. Die mikrobiellen Prozesse der „anaeroben Atmung“ werden durch das Nährstoffangebot bestimmt und laufen mit unterschiedlichen Umsetzungsraten ab. Auch nach Verbrauch der Nährstoffe können Mikroorganismen Organika durch Gärung und Methanogenese weiter umsetzen.
- **Reaktionen mit gelösten Carbonatspezies:** In verschiedenen Bereichen der Einlagerungskammern sind signifikante Reservoirs an Calcium oder Magnesium vorhanden, z.B. im Zement, in einigen Gesteinsschichten, in der Porenlösung und in ggf. eingebrachten $Mg(OH)_2$ -haltigen Puffer-/Versatzmaterialien. Daher wird davon ausgegangen, dass nach Auffüllung der Einlagerungskammern mit Salzlösung, insbesondere bei Verwendung $MgCl_2$ -reicher Lösung, die gebildeten anorganischen Kohlenstoffspezies durch Umsetzung mit Ca^{2+} oder Mg^{2+} als thermodynamisch stabile Carbonatfestphasen ausgefällt werden. Dabei handelt es sich um Calcit ($CaCO_3(s)$) oder um metastabile Carbonat(chloro)hydroxophasen. Sollte die gebildete Stoffmenge an gebildetem anorganischen Kohlenstoff ausreichen, um die Inventare an Mg^{2+} und Ca^{2+} zu erschöpfen, könnte es zu einer „Versauerung“ der Lösung in der betroffenen ELK durch gelöste anorganische Kohlenstoffverbindungen kommen.

Der maximale mikrobielle Umsatz von C_{org} zu DIC bzw. TIC dient der Abgrenzung von Extremwerten. Aufgrund der hohen zu erwartenden Ionenstärken, damit verbundenen niedrigen Wasseraktivitäten und hohen Mg-Konzentrationen ist es jedoch wahrscheinlich, dass die Aktivität von Mikroorganismen in den ELK der Schachtanlage Asse deutlich eingeschränkt sein wird.

Anorganische Degradation von organischen Abfallkomponenten

Organische Komponenten der Abfälle in der Schachtanlage Asse II können abiotisch zu unterschiedlichen organischen Verbindungen degradiert werden. Die Bedeutung für Sicherheitsbetrachtungen bezüglich der Abbauprodukte liegt in diesem Fall bei der Entstehung



Bundesamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 15 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

Radionuklid-komplexierender Verbindungen, welche die Mobilität von Radionukliden erhöhen könnten. Da die Extrema der Konzentrationen anorganischen Kohlenstoffs und damit die Extrema des pH-Werts (der geochemischen Bedingungen) nicht durch die Produkte des abiotischen Abbaus organischen Materials dominiert werden, soll in dieser Studie nicht weiter darauf eingegangen werden.

Umsetzung $Mg(OH)_2$ -haltiger Puffer- / Versatzmaterialien

Die Reaktionen $Mg(OH)_2$ -haltiger Puffer- / Versatzmaterialien („Mg-Depot“) mit gelöstem CO_2 bzw. DIC führen zu geochemischen Bedingungen, die durch die ausgewählten Lösungszusammensetzungen abgedeckt werden. An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, dass die Anwesenheit $Mg(OH)_2$ -haltiger Puffer- / Versatzmaterialien in den ELK zu einer erheblichen Einschränkung der möglichen Lösungszusammensetzungen (d.h. eine Verringerung der Komplexität) führen wird. Daher wird hier nicht näher auf solche Prozesse eingegangen.

Nachlösung von Salzversatz und anstehendem Salzgestein

Durch Nachlösung von anstehendem Salzgestein oder von Salzversatz ergeben sich geochemische Bedingungen, die durch die ausgewählten Lösungszusammensetzungen abgedeckt werden. Daher wird hier nicht näher auf solche Prozesse eingegangen.

2.1.2 Definition von Lösungen, welche die zu erwartenden geochemischen Bedingungen beschreiben

Die Salzlösung in den Einlagerungskammern wird im Kontakt mit Salzversatz, anstehendem Salzgestein, Metallen, Zementstein, Bitumen, Radionukliden sowie weiteren Kammerinhaltsstoffen und ggf. $Mg(OH)_2$ -haltigen Puffer-/Versatzmaterialien in Kontakt stehen. Die verschiedenen Stoffe stehen initial nicht im Gleichgewicht miteinander, so dass es insbesondere zu Auflösungs-, Ausfällungs-, Degradations- und Korrosionsprozessen kommt. Die zu erwartenden salinaren Lösungen in der Schachanlage Asse II reagieren mit den unterschiedlichen Inhaltsstoffen der einzelnen ELK und verändern sich mit der Zeit. Weiterhin sind ein Teil der stickstoff- und schwefelhaltigen Kammerinhaltsstoffe (insbesondere Nitrat und Sulfat) von Bedeutung, da sie von Mikroorganismen als Elektronenakzeptoren benutzt werden können. Nitrat spielt eine Rolle, da dessen Inventar in einigen Gebinden/Einlagerungskammern relativ hoch ist. Im Grubengebäude der Asse II kommen neben sulfathaltigen Abfälle verschiedene Sulfatminerale im Salzversatz und teilweise im anstehenden Salzgestein vor (z.B. Anhydritbänder). Gelöster anorganischer Kohlenstoff, insbesondere die wässrige Carbonatspezies $CO_3^{2-}(aq)$, komplexiert diverse Radionuklide und kann so zur Erhöhung ihrer Löslichkeit führen. Die Quelle von DIC in den ELK der Schachanlage Asse II ist in erster Linie der Abbau organischen Materials, wobei die Bildung von $CO_2(g)$ durch anorganische, aber insbesondere durch mikrobielle Prozesse, geschehen kann. So entstandenes $CO_2(g)$ steht in Wechselwirkung mit der Salzlösung, und ein Teil wird gelöst. Potentiell kann dies zu einer Herabsetzung des pH-Werts der Lösung bis in den sauren Bereich hinein führen. Dieser Fall ist von besonderer Relevanz für Sicherheitsbetrachtungen, da sich ein niedriger pH ungünstig auf die Löslichkeit und Sorption vieler Radionuklide auswirkt. Darüber hinaus wirkt sich eine Änderung des pH-Werts auf die Kinetik der Metallkorrosion aus, die in der Schachanlage Asse II maßgeblich für die H_2 -Bildung verantwortlich ist.

				Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II			
Bundesamt für Strahlenschutz							
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 16 von 43	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017	

In diesem Abschnitt werden Parameter für die ausgewählten Lösungen angegeben. Diese vereinfachte Betrachtung wird für den vorliegenden Bericht angewendet und nicht als generell abdeckend für mögliche Entwicklungen in den ELK der Schachanlage Asse II angesehen. Teilweise sind diese Werte experimentell gestützt, teilweise durch thermodynamische Rechnungen. Die Rechnungen basieren auf der Datenbank THEREDA, Version r06 vom 07.01.2013 (Moog et al., 2015) für PHREEQC (Parkhurst und Appelo, 2013).

NaCl-dominierte Salzlösung

In die Schachanlage Asse II eindringende, natürliche Deckgebirgslösungen kommen auf ihrem Weg zu den Einlagerungskammern mit dem anstehenden Salzgestein in Kontakt. Hierbei ist davon auszugehen, dass die Lösungen auf ihrem Weg zu den Einlagerungskammern vorwiegend durch Steinsalzschiefer dringen, die das Grubengebäude in ungleichmäßiger Mächtigkeit umschließen. Aufgrund der raschen Auflösungskinetik der Hauptmineralphasen der Steinsalzschiefer (insbesondere Halit) ist damit zu rechnen, dass die Lösung rasch an Halit und anderen Salzmineralen gesättigt sein wird. Daher wird ein Kontakt von Halit-gesättigter Lösung mit Abfallgebänden im Fall des Eindringens von natürlicher Lösung als wahrscheinlich angenommen. Eine Sättigung der Lösung gegenüber Halit führt zu hohen Natrium- und Chloridkonzentrationen, während die Auflösung anderer Mineralphasen der Steinsalzschiefer, beispielsweise Anhydrit, lediglich zu geringen Lösungskonzentrationen an Calcium, Magnesium, Kalium und Sulfat führen⁽¹⁾. Diese NaCl-dominierte Salzlösung enthält neben den Hauptkomponenten Na⁺ und Cl⁻ sowie den Nebenkonzentrationen Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺ und SO₄²⁻ noch gelösten anorganischen Kohlenstoff, der durch Kontakt mit Kohlendioxidgas der Grubenluft bestimmt wird (Tab.1).

Tabelle 1: Für die ELK abgeschätzte Zusammensetzung einer natürlichen NaCl-dominierten Salzlösung.

Parameter	(Einheit)	Lösung
pH _m -Wert		7,3
Redoxmilieu		Oxidierend
Redoxmilieu kontrolliert durch		Luft
p(O ₂)	(atm)	0,21
p(H ₂)	(atm)	0
a _w		0,75
DIC-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	Begrenzt durch Luft-CO ₂
Ca ²⁺ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	Spuren
Mg ²⁺ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	Spuren
K ⁺ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	Spuren
Na ⁺ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	6,2
Cl ⁻ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	6,2
SO ₄ ²⁻ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	Spuren

⁽¹⁾ Geringe Lösungskonzentrationen (hier Konzentrationen an Calcium, Magnesium, Kalium und Sulfat) werden in dieser Studie nicht spezifiziert sondern als „Spuren“ bezeichnet. Auf die Spurenelemente, wie Bor, Brom, Lithium, Rubidium, Cäsium, Mangan, Zink oder Blei, wird in dieser Studie nicht eingegangen, da diese auf die behandelten Prozesse keinen signifikanten Einfluss haben.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 17 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

Einzuleitende MgCl₂-reiche Lösung

Im Fall des Eintretens eines Ereignisses, das Notfallmaßnahmen erforderlich macht, ist das rasche Einbringen einer MgCl₂-reichen Lösung vorgesehen. Die Lösungszusammensetzung dieser „technische Gegenflutungslösung“ soll möglichst nahe einer Lösungszusammensetzung sein, die durch ein Gleichgewicht mit den Mineralphasen Carnallit, Halit, Kainit und Kieserit bestimmt wird. Diese MgCl₂-reiche, Halit-gesättigte Lösung würde zur Stabilisierung des Grubengebäudes und zur Vermeidung der Auflösung anstehenden Gesteins verwendet werden. In den vergangenen Jahren wurden als „technische Gegenflutungslösung“ R- und Q-Lösung diskutiert und bereits in früheren Studien zum geochemischen Milieu betrachtet worden. Diese Lösungen sind mit Carnallit gesättigt, was den Vorteil hat, dass im Grubengebäude der Asse II anstehender Carnallit nicht oder – im Fall der „technische Gegenflutungslösung“ - nur in geringem Maße gelöst werden könnte. In dieser Studie wird sich für eine einzuleitende MgCl₂-reiche Lösung exemplarisch an der R-Lösung orientiert, da hierfür eine Vielzahl experimenteller Daten vorliegen.

Tabelle 2: Für die ELK abgeschätzte Zusammensetzung einer MgCl₂-reichen Lösung.

Parameter	(Einheit)	Lösung
pH _m -Wert		5,6
Redoxmilieu		Oxidierend
Redoxmilieu kontrolliert durch		Luft
p(O ₂)	(atm)	0,7
p(H ₂)	(atm)	0
a _w		0,47
DIC-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	Begrenzt durch Luft-CO ₂
Ca ²⁺ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	Spuren
Mg ²⁺ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	4,8
Na ⁺ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	0,3
K ⁺ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	0,1
Cl ⁻ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	9,3
SO ₄ ²⁻ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	0,3

NaCl-dominierte Salzlösung im Gleichgewicht mit Zementstein

Im Fall einer NaCl-dominierten Lösung bleiben die Natrium- und Chlorid-Konzentrationen in Lösung im Kontakt mit Zementstein hoch, jedoch steigt der pH-Wert der neutralen Lösung stark an (Tab. 3). Die konkreten pH-Werte sind abhängig vom Zementstein/Lösungs-Verhältnis. Im Auslaugversuchsfeld der Schachtanlage Asse II wurden Langzeitexperimente in realem Maßstab mit Simulat-beaufschlagtem, repräsentativem Zementstein durchgeführt, der mehrere Jahrzehnte bei realistischen Zementstein/Lösungs-Verhältnissen im Bereich 0,8 – 2,6 kg/L in Kontakt mit NaCl-dominierte Salzlösung stand. Innerhalb eines Jahres wurden pH_m-Werte im Bereich 12,5 – 13,5 und ein Zustand nahe des geochemischen Gleichgewichts erreicht (Kienzler et al., 2016).



Bundesamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 18 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00		Stand: 28.03.2017

Tabelle 3: Für die ELK abgeschätzte Zusammensetzung einer NaCl-dominierten Salzlösung im Gleichgewicht mit Zementstein.

Parameter	(Einheit)	Lösung
pH _m -Wert		13,5
Redoxmilieu		Oxidierend bis reduzierend
Redoxmilieu kontrolliert durch		Luftsauerstoff, im zeitlichen Verlauf kontrolliert durch aerobe bis anaerobe Eisenkorrosion
p(O ₂)	(atm)	0,7 bis 0
p(H ₂)	(atm)	>0, ansteigend durch Eisenkorrosion
a _w		0,75
DIC-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	Begrenzt durch (metastabile) Carbonate
Ca ²⁺ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	Begrenzt durch Portlandit (Ca(OH) ₂)
Mg ²⁺ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	Spuren
K ⁺ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	Spuren
Na ⁺ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	6,1
Cl ⁻ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	6,2
SO ₄ ²⁻ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	Spuren

MgCl₂-reiche Lösung im Gleichgewicht mit Zementstein

Mit konzentrierten, MgCl₂-reichen Lösungen kommt es zu einem Austausch des gelösten Magnesiums mit Calcium aus den Zementphasen, wobei Sekundärphasen entstehen und das Gefüge der Zementsteinmatrix zerstört wird. Vom KIT-INE betreute Experimente (Kienzler et al., 2016) haben gezeigt, dass zementierte Abfallgebinde mit realistischem W/Z-Wert bei Zementstein/Lösungs-Verhältnissen im Bereich 2,1 – 2,6 kg/L durch MgCl₂-reiche Lösung innerhalb von 15 – 25 Jahren nahezu vollständig degradiert werden. Der pH_m-Wert erreicht in diesem System Werte im Bereich 11,2 – 11,7. Mg-Konzentrationen sinken von etwa 3,6 mol/(kg H₂O) auf unter 0,1 mol/(kg H₂O) ab, während Ca-Konzentrationen von etwa 10⁻⁴ mol/(kg H₂O) auf Werte im Bereich 1,8 - 3,7 mol/(kg H₂O) ansteigen. Na-Konzentrationen steigen in diesen Experimenten ebenfalls stark an, von etwa 0,3 mol/(kg H₂O) auf 2,2 – 2,9 mol/(kg H₂O), wobei das Na in diesem Fall von etwa 10 Gew.% NaNO₃ stammt, welches als Simulat zementiert wurde. Ist dies nicht der Fall, bleibt die Na-Konzentration in etwa beim ursprünglichen Wert in der Lösung (Tab. 4).



Bundesamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 19 von 43 Stand: 28.03.2017
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	

Tabelle 4: Für die ELK abgeschätzte Zusammensetzung einer initial $MgCl_2$ -reichen Lösung im Gleichgewicht mit Zementstein.

Parameter	(Einheit)	Lösung
pH _m -Wert		11,7
Redoxmilieu		Oxidierend bis reduzierend
Redoxmilieu kontrolliert durch		Luftsauerstoff, im zeitlichen Verlauf kontrolliert durch aerobe bis anaerobe Eisenkorrosion
p(O ₂)	(atm)	0,7 bis 0
p(H ₂)	(atm)	>0, ansteigend durch Eisenkorrosion
a _w		0,62
DIC-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	Begrenzt durch (metastabile) Carbonatphasen
Ca ²⁺ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	3,7
Mg ²⁺ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	Spuren
Na ⁺ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	1 bis 3 (aus NaNO ₃ haltigen Abfällen)
K ⁺ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	0,1
Cl ⁻ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	7,9
SO ₄ ²⁻ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	Begrenzt durch sekundären Anhydrit

NaCl-dominierte Salzlösung mit maximalem CO₂(aq) Gehalt

CO₂(g) und andere anorganische Kohlenstoffverbindungen (DIC bzw. TIC) können in den ELK der Schachanlage Asse II hauptsächlich durch den Abbau von organischem Abfallinventar entstehen. Zur Abschätzung des maximalen Einflusses von CO₂(g) auf den pH und die Konzentration von gelöstem Kohlenstoff wurden thermodynamische Rechnungen für stark vereinfachte Bedingungen durchgeführt. Betrachtet wird der Zustand nach vollständiger Flutung der Schachanlage, sodass in einer Teufe von 750 m unter Geländeoberkante (GOK) ein hydrostatischer Druck von ca. 7,4 MPa wirkt². Es wird angenommen, dass die Lösung keine chemischen Reaktionen mit Abfallinventar oder anderen chemisch reaktiven Bestandteilen der Kammern oder des Gesteins eingegangen ist, durch die die Menge an CO₂(g) verringert wird (z.B. Reaktionen mit Zementstein und Bildung von festem Calciumcarbonat). Außerdem wird angenommen, dass die Gasphase neben CO₂(g) keine weiteren Gase enthält. Dieser vereinfachte Modellansatz führt zu extremen Bedingungen, deren Ausmaß für die Entwicklung der Schachanlage als nicht realistisch betrachtet werden können. Diverse, in den Einlagerungskammern zu erwartende Prozesse beeinträchtigen bzw. verhindern die Bildung von CO₂(g) bzw. führen zu einer Verminderung des Einflusses der CO₂(g)-Bildung auf die Absenkung des pH und zu einer Verminderung der DIC-Konzentration. Die Kinetik dieser Prozesse ist jedoch nicht einfach zu quantifizieren. Das betrifft im Besonderen folgende Prozesse: Degradation von Zement mit Bildung von Carbonatphasen und unter Verbrauch von Protonen, Bildung von H₂(g) durch Metallkorrosion, Verminderung der CO₂(g)-Produktion durch andere, kohlenstoffhaltige Abbauprodukte des organischen Materials, genereller oder lokaler Mangel an Nährstoffen für den mikrobiellen Umsatz von organischem Material sowie puffernde Reaktionen mit ggf. vorhandenen Mg(OH)₂-haltigen Puffer- / Versatzmaterialien.

Die Rechnungen führen unter Gleichgewichtsbedingungen in NaCl-dominierte Salzlösung im Kontakt mit einem CO₂(g) Druck von 7,4 MPa zu einem pH_m von 3,1 und einer DIC-Konzentration von 0,4 mol/(kg H₂O). Die oben gemachten Annahmen sind extremer Art, da hierbei ignoriert wird,

² Der konvergenzbedingte Druckanstieg nach dem Verschluss der Tagesschächte wird hier vernachlässigt.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 20 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

dass in allen ELK im unterschiedlichen Ausmaß Reaktionen ablaufen können, die potentiell gebildetes $\text{CO}_2(\text{g})$ abfangen, z.B. durch Carbonatisierung von Zementstein. Darüber hinaus ist eine vollständige Umsetzung der Organik zu $\text{CO}_2(\text{g})$ eine extreme Annahme. Daher sind diese Werte für einen theoretischen Extremfall errechnet. Die in den folgenden Kapiteln betrachteten Mechanismen werden nicht weiter für diese extremen geochemischen Bedingungen betrachtet. Die Untergrenze der pH_m -Werte wird auf einen Wert von ~ 5 gelegt (Tabelle 5:), der zumindest die Reaktion von kammer-spezifischen Zementstein-Inventaren mit einem maximalen CO_2 -Inventar berücksichtigt. Dieser Wert ist nicht endgültig, dient hier aber der Orientierung und Vereinfachung.

Tabelle 5: Für die ELK abgeschätzte Zusammensetzung einer NaCl-dominierten Salzlösung mit maximalem $\text{CO}_2(\text{aq})$ Gehalt (gebildet durch mikrobielle Degradation der organischen Abfallbestandteile).

Parameter	(Einheit)	Lösung
pH_m -Wert		~ 5 (3,1)
Redoxmilieu		Reduzierend
Redoxmilieu kontrolliert durch		Eisenkorrosion
$\text{p}(\text{O}_2)$	(atm)	0
$\text{p}(\text{H}_2)$	(atm)	Kontrolliert durch Eisenkorrosion
a_w		0,74
DIC-Konzentration	(mol/(kg H_2O))	<0,4
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -Konzentration	(mol/(kg H_2O))	Spuren
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ -Konzentration	(mol/(kg H_2O))	Spuren
$\text{Na}^+(\text{aq})$ -Konzentration	(mol/(kg H_2O))	5,9
$\text{K}^+(\text{aq})$ -Konzentration	(mol/(kg H_2O))	Spuren
$\text{Cl}^-(\text{aq})$ -Konzentration	(mol/(kg H_2O))	5,9
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ -Konzentration	(mol/(kg H_2O))	Spuren

MgCl₂-reiche Lösung mit maximalem $\text{CO}_2(\text{aq})$ Gehalt

Die oben für NaCl-reiche Lösung beschriebene Rechnung wurde auch für die einzuleitende MgCl₂-reiche Lösung durchgeführt, wobei zur Orientierung die Zusammensetzung einer R-Lösung gewählt wurde. Die für eine NaCl-reiche Lösung mit maximalem $\text{CO}_2(\text{aq})$ Gehalt aufgelisteten, in den Modellrechnungen unterstellten extremen Annahmen gelten dabei ebenso für diese Rechnungen. Unter Gleichgewichtsbedingungen stellt sich in einer initialen R-Lösung im Kontakt mit einer $\text{CO}_2(\text{g})$ Gasphase bei einem $\text{CO}_2(\text{g})$ Druck von 7,4 MPa ein pH_m von 3,4 ein.

Ebenso wie bei der NaCl-reichen Lösung mit maximalem $\text{CO}_2(\text{aq})$ Gehalt wird der für diese Studie als zu niedrig betrachtete pH_m -Wert aus den oben genannten Gründen auf einen Wert von ~ 5 festgelegt (Tab. 6).



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 21 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

Tabelle 6: Für die ELK abgeschätzte Zusammensetzung einer $MgCl_2$ -reichen Lösung mit maximalem $CO_2(aq)$ Gehalt (gebildet durch mikrobielle Degradation der organischen Abfallbestandteile).

Parameter	(Einheit)	Lösung
pH _m -Wert		~5 (3,4)
Redoxmilieu		Reduzierend
Redoxmilieu kontrolliert durch		Eisenkorrosion
p(O ₂)	(atm)	0
p(H ₂)	(atm)	Kontrolliert durch Eisenkorrosion
a _w		0,74
DIC-Konzentration in Lösung	(mol/(kg H ₂ O))	0,4
Ca ₂ ⁺ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	Spuren
Mg ²⁺ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	4,7
K ⁺ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	Spuren
Na ⁺ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	0,3
Cl ⁻ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	9,3
SO ₄ ²⁻ (aq)-Konzentration	(mol/(kg H ₂ O))	Spuren

2.2 QUALITATIVE EINORDNUNG RELEVANTER INVENTARE

Da in dieser Studie keine kammer-spezifischen Rechnungen durchgeführt werden sollen, sondern prinzipielle Beziehungen sich beeinflussender Parameter betrachtet werden, wird davon ausgegangen, dass sich die kammer-spezifischen Mengenverhältnisse an Metallen und organischem Kohlenstoff nicht grundlegend auf die beschriebenen Prozesse auswirken. Auch sei darauf hingewiesen, dass in dieser Studie nicht die Mobilisierung von Radionukliden behandelt wird, sondern nur die Parameter, die das geochemische Milieu und die Gasbildung beeinflussen.

2.3 BEDEUTUNG VON LÖSUNGSFLÜSSEN UND LÖSUNGS-AUSTAUSCH

Der im Rahmen dieser Studie gewählte Ansatz zur Abgrenzung möglicher geochemischer Bedingungen in den ELK der Schachanlage Asse II soll auf möglichst wenigen Annahmen über potentielle Entwicklungen basieren. Mit der Betrachtung extremer Lösungszusammensetzungen wird davon ausgegangen, dass Advektions-, Konvektions- und Diffusionsprozesse nicht betrachtet werden müssen, da daraus resultierende Lösungszusammensetzungen im Bereich der abgedeckten geochemischen Bedingungen liegen würden.

2.4 BEDEUTUNG LOKALER GEOCHEMISCHER MILIEUS

Es können lokal Reaktionsbedingungen bestehen bzw. sich entwickeln, die von der pauschalen Entwicklung einer ELK deutlich abweichen:

- aufgrund von Artengemeinschaften und symbiotischen und syntrophischen Beziehungen beim mikrobiellen Abbau
- aufgrund von unvollständiger Durchmischung von Lösungen in den ELK.

 Bundesamt für Strahlenschutz			Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II			
			Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	Stand: 28.03.2017
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	

Die Bedeutung lokaler geochemischer Milieus ist im Einzelfall zu diskutieren. Eine Einschränkung der zu erwartenden geochemischen Bedingungen soll nicht aufgegeben werden, da die Verhältnisse in den ELK von den abgedeckten geochemischen Bedingungen dominiert werden.

2.5 DISKUSSION DER GEOCHEMISCHEN BEDINGUNGEN

Im Abschnitt 2.1 wurden sechs Lösungen zur vereinfachten Abgrenzung der Bandbreiten geochemischer Parameter definiert. Für jeden dieser Parameter ergibt sich daraus ein Wertebereich, der im Falle einer nicht abgeschlossenen Rückholung der Abfälle und eines Eintretens eines Notfalls für grundlegende Erwägungen, ohne Bezug auf bestimmte Szenarien, in Betracht gezogen werden sollte. Die Gesamtheit der Lösungszusammensetzungen definiert allerdings noch nicht die Bandbreiten der geochemischen Verhältnisse, da bestimmte Parameter durch Reaktionen und Prozesse miteinander verknüpft sind und sich teilweise bedingen oder bestimmte Kombinationen sich gegenseitig ausschließen. Für realistische Bandbreiten müssen somit die Prozesse, die die Parameter steuern, mit in Betracht gezogen werden. Zu diesem Zweck werden im Folgenden die wichtigsten Prozesse mit Auswirkungen auf das geochemische Milieu und die Gasbildung diskutiert.

Während des voraussichtlich kurzen aeroben Zeitintervalls nach Zutritt von Salzlösung, das heißt unter vornehmlich oxidierenden Bedingungen, ist der mikrobielle Abbau von Organik am effizientesten, allerdings ist die Verfügbarkeit wässriger Lösung in den Abfallgebänden in dieser Zeit teilweise durch umliegendes Behältermaterial begrenzt. Dies erschwert Rechnungen zur Bildung von $\text{CO}_2(\text{g})$ als Abbauprodukt des organischen Inventars in diesem Zeitintervall. Wie auf Fotografien vom Einlagerungsbetrieb dokumentiert, wurden in einigen ELK die Behälter diverser Fässer bereits beim Abkippen beschädigt. Daher kann davon ausgegangen werden, dass Lösung im Kontakt mit Abfallgebänden zeitgleich sowohl den Fassstahl korrodiert als auch schon mit Zementstein reagiert. Beide Prozesse, Metallkorrosion und Zementsteindegradation, kontrollieren wichtige Parameter für das geochemische Milieu sowie die Gasbildung (und indirekt für den kammer-spezifischen Radionuklid-Quellterm). Der korrodierende Zementstein kontrolliert insbesondere den pH (puffert ihn im alkalischen Bereich), sowie die Ca- und Mg-Konzentrationen in Lösung. Die Degradation durch MgCl_2 -reiche Lösung führt zur Ausfällung Mg-reicher Festphasen, wodurch die Konzentration in Lösung absinkt, während die Ca-Konzentration ansteigt.

$\text{CO}_2(\text{g})$ löst sich so lange, bis ein Gleichgewicht mit $\text{CO}_2(\text{aq})$ hergestellt ist. Kommt eine mit Zementstein äquilibrierte, alkalische Lösung in Kontakt mit $\text{CO}_2(\text{g})$, so wird sehr viel Kohlenstoff in der Flüssigphase gelöst. Bei hohem pH wird ein Großteil des gelösten $\text{CO}_2(\text{aq})$ zu CO_3^{2-} konvertiert. Bei gleichzeitig hohem Gehalt an Ca und Mg fallen Carbonatfestphasen aus. Solange Zementstein anwesend ist, führt dies somit zur Fällung von Calcit und Einbau von CO_3^{2-} in andere Festphasen. Aus diesem Grund schließen sich hohe DIC-Konzentrationen und ein hoher, durch Zementstein konditionierter pH gegenseitig aus. Erst wenn keine alkalischen Zementphasen mehr vorhanden sind, kann der pH auf neutrale Werte oder noch darunter absinken. Dies könnte der Fall sein, wenn ausreichend $\text{CO}_2(\text{g})$ durch anaeroben, mikrobiellen Abbau produziert werden sollte. Wenn im Rahmen der Notfallvorsorge $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -haltige Puffer- / Versatzmaterialien in die ELK eingebracht worden sind, gilt allerdings das gleiche, wie beim Zementstein – nur, dass in diesem Fall Mg-Carbonate ausgefällt würden, die den pH bei (schwächer) alkalischen Werten und die Konzentration an gelöstem anorganischen Kohlenstoff (DIC) in Lösung puffern. Zementstein und Mg-Depot puffern den pH und stellen Mg und Ca zur Bildung von Carbonatphasen bereit, wodurch die CO_3^{2-} Konzentrationen begrenzt wird.



Bundesamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 23 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

Sollten sich die beschriebenen Prozesse in einzelnen Einlagerungskammern oder generell an verschiedenen Orten unterschiedlich entwickeln (davon ist aufgrund unterschiedlicher Inventare auszugehen), könnte es zu Mischungen unterschiedlicher Lösungen kommen. Extreme geochemische Parameter würden sich dabei tendenziell kompensieren, jedoch wäre es auch in diesem Fall von Bedeutung, in Kontakt mit welchen Festphasen die Mischung abläuft und ob dies im Bereich von Abfallgebänden geschieht. Generell wird davon ausgegangen, dass sich weniger extreme Lösungszusammensetzungen einstellen werden, als diejenigen, die oben beschrieben wurden.



Bundesamt für Strahlenschutz

Kennnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	Seite: 24 von 43
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

3 KORROSIONSPROZESSE

Die Korrosion metallischer Kammerinhaltsstoffe wird durch verschiedene komplexe Prozesse kontrolliert. Die Art der Korrosionsprozesse und ihre Reaktionsgeschwindigkeit hängen von den lokalen geochemischen Bedingungen in den Einlagerungskammern ab. Neben den Konzentrationen der Hauptkomponenten der Salzlösungen, insbesondere Chlorid, spielen der pH und das sich einstellende Redoxpotential eine wesentliche Rolle hinsichtlich der zu erwartenden Korrosionsraten, der Neigung zu lokalen Korrosionsvorgängen und zur Bildung von thermodynamisch stabilen Korrosionsprodukten. Für die Bewertung der kammer-spezifischen Korrosionsprozesse und deren Auswirkung auf das geochemische Milieu und die Gasbildung sind eisenhaltige Metalle (u.a. unlegierter Stahl / Baustahl und Edelstahl) aufgrund ihres hohen Anteils am Metallinventar in den ELK von hervorgehobener Bedeutung. Die Masse an Fe-Metallen übersteigt die Masse an Nichteisenmetallen nahezu um das zwanzigfache (Buchheim et al., 2004). Das Inventar der Nichteisenmetalle enthält geringe Massenanteile an Aluminium, gefolgt von Zirkonium, Kupfer und sehr geringe Mengen an Zink und Blei. Aufgrund der Massenbilanz ist die Korrosion von Eisen (Fe) für die Entwicklung des geochemischen Milieus und die Gasbildung sehr wichtig. Daher wird im Folgenden hauptsächlich die Korrosion von Eisen behandelt.

3.1 AEROBE UND ANAEROBE KORROSION

Der Begriff Metallkorrosion umfasst generell (elektro-)chemische Reaktionen eines Metalls mit den Stoffen seiner Umgebung. In der Technik werden unterschiedliche Arten der Korrosion anhand ihres Auftretens oder ihrer Ausprägung unterschieden, wie z.B. Lochfraßkorrosion, Spannungsrisskorrosion, Spaltkorrosion. Relevant für das geochemische Milieu und die Wasserstoffgasbildung sind vor allem die Flächenkorrosion, da diese den Hauptbeitrag zur Umsetzung von Eisen und zur Wasserstoffproduktion liefert. Die wichtigsten Einflussgrößen der Korrosion in wässrigen Medien sind für die meisten Metalle der Sauerstoffgehalt (bzw. die Menge an verfügbarem Oxidationsmittel), der pH-Wert, die Konzentration an gelöstem Chlorid sowie die Temperatur. Im Folgenden sollen die chemischen Prinzipien und die Verknüpfung der Metallkorrosion mit dem Sauerstoffverbrauch und der Bildung von Wasserstoff anhand der Korrosion von metallischem Eisen erklärt werden.

Enthält eine neutrale bis schwach alkalische, wässrige Lösung Sauerstoff, wird die Eisenkorrosion durch folgende Reaktion bestimmt:



Durch aerobe Korrosion wird metallisches Eisen ($\text{Fe}(\text{s})$) primär zu zweiwertigem Eisen, $\text{Fe}(\text{II})$, oxidiert, welches in neutraler bis alkalischer Lösung u.a. als Eisen(II)hydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$) vorliegen kann. Bei ausreichendem Sauerstoffangebot kann $\text{Fe}(\text{II})$ weiter zu dreiwertigem Eisen, $\text{Fe}(\text{III})$, oxidiert werden. Steht kein Sauerstoff zur Verfügung, kann metallisches Eisen auch direkt durch Wasser unter Freisetzung von $\text{H}_2(\text{g})$ oxidiert werden (sogenannte anaerobe Korrosion):





Bundesamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 25 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00		Stand: 28.03.2017

Aus der Reaktionsgleichung geht hervor, dass infolge der anaeroben Korrosion von metallischem Eisen Wasserstoff gebildet wird. Die dargestellten Reaktionsgleichungen zeigen Eisen(II)hydroxid beispielhaft als ein mögliches Korrosionsprodukt. Bei der Oxidation von Eisen bilden sich je nach den geochemischen Bedingungen unterschiedliche Reaktionsprodukte des Eisens (auch Eisen-Sekundärphasen genannt), wie Eisen(II)oxid (FeO(s)), Eisen(III)hydroxid / Ferrihydrit (Fe(OH)₃(am)), Eisen(III)oxid / Hämatit (Fe₂O₃(s)) oder gemischtvalentes Eisen(II,III)oxid / Magnetit (Fe₃O₄(s) bzw. Fe(II)Fe(III)₂O₄(s)). Im schwach sauren bis alkalischen pH-Bereich unter anaeroben Bedingungen ist zumindest in verdünnten Lösungen und Lösungen mit niedrigem Salzgehalt Magnetit thermodynamisch stabil. Daher ist für die im Kapitel 2 betrachteten geochemischen Bedingungen die Korrosion von metallischem Eisen zu Magnetit relevant. Generell wird die Bildung von Magnetit durch höhere Temperaturen begünstigt.

Hinsichtlich der Bildung von Magnetit durch Oxidation von Eisen(II)hydroxid ist auf die Schikorr-Reaktion hinzuweisen, in deren Verlauf Wasserstoff gebildet wird:

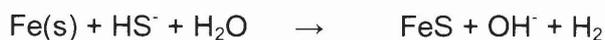


Aufgrund der zu betrachtenden hohen Chlorid-Lösungskonzentrationen ist neben der Bildung von Magnetit auch mit der Bildung von sogenanntem „grünem Rost“ ([Fe(II)₃Fe(III)(OH)₈]Cl·~2H₂O) zu rechnen.

Aufgrund der Möglichkeit, dass in der Salzlösung vorhandenes Sulfat durch Mikroorganismen reduziert werden kann (AF/KIT-INE, 2017), ist der mögliche Einfluss von Schwefelwasserstoff (H₂S) auf die Eisenkorrosion zu betrachten. Schwefelwasserstoff löst sich in wässriger Lösung und reagiert nach Schenk (1988) mit metallischem Eisen unter Bildung von Wasserstoff:



und weiter zu:



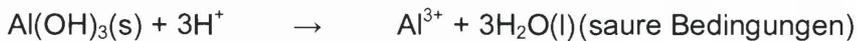
Neben der Wasserstoffproduktion wird durch die Reaktion von metallischem Eisen mit Schwefelwasserstoff Eisen(II)sulfid (FeS) als Sekundärphase gebildet. Es ist davon auszugehen, dass durch mikrobielle Sulfatreduktion gebildeter Schwefelwasserstoff durch Auflösung von Eisen und Fällung von Eisen(II)sulfid gebunden wird und nicht als H₂S-Gaskomponente auftritt.

Wie bereits oben erwähnt, ist der Anteil an Nichteisenmetallen in den ELK im Vergleich zu eisenhaltigen Metallen sehr gering. Als ein Beispiel für die Korrosion eines Nichteisenmetalls wird im Folgenden die Korrosion von metallischem Aluminium, Al, behandelt. Aus Experimenten in verdünnten Lösungen ist bekannt, dass bei Anwesenheit von Sauerstoff die Korrosion von Aluminium im schwach sauren bis schwach alkalischen pH-Bereich sehr langsam erfolgt, obwohl es sich um eine thermodynamisch stark exergonische Reaktion handelt. Ursache für die kinetische Hemmung der Aluminiumkorrosion ist die Ausbildung inerte Oberflächenschichten (Passivierungsschichten) aus Aluminiumoxid (Al₂O₃(s)) oder Aluminiumhydroxiden (Al(OH)₃(s) oder AlOOH(s)). In konzentrierten Salzlösungen können diese Deckschichten durch gelöste Chloridionen lokal angegriffen und die Schutzwirkung damit aufgehoben werden. In der Folge kann metallisches Aluminium unter Ausbildung von Aluminium-Chloridkomplexen und Wasserstoffproduktion zu dreiwertigem Al(III) oxidiert werden:



 Bundesamt für Strahlenschutz				Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 26 von 43	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017	

Im stark alkalischen (wie auch im stark sauren) pH-Bereich kann Aluminium auch ohne Ausbildung von Chloridkomplexen korrodiert werden, da die Schutzschichten durch direkte Reaktion mit OH⁻ bzw. H⁺ aufgelöst werden. Dies soll schematisch am Beispiel einer Deckschicht aus Aluminiumhydroxid erläutert werden:



Infolge der Zerstörung der Deckschichten löst sich metallisches Aluminium unter Bildung von Wasserstoff rasch auf:



3.2 KORROSIONSMECHANISMEN

In den ELK der Schachanlage Asse II befinden sich sowohl aktiv korrodierende Eisenmetalle, wie Baustahl, als auch passivierte Eisenmetalle, wie Edelstahl. Der Einfluss der Passivierung auf die Eisenkorrosion wird im Abschnitt 4.3 *Passivierung* erläutert. In den vergangenen Jahren wurde eine Vielzahl von experimentellen und theoretischen Studien zur Korrosion verschiedener aktiv korrodierender Eisenmetalle und Edelstähle veröffentlicht. Die meisten Untersuchungen zur Korrosion von Eisenmetallen in Salzlösungen wurden von der Arbeitsgruppe von Dr. Emmanuel Smailos in den Jahren 1978 bis 2004 im Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Entsorgung (INE) durchgeführt. Diese Studien dienten zur Quantifizierung der gleichförmig wirkenden und lokalen Korrosionsprozesse (Grambow et al., 1998).

Darüber hinaus wurde das Korrosionsverhalten unlegierter Stähle bei 90°C und 170°C in feuchtem Steinsalz bestimmt (Hauser und Köster, 1985). Als Korrosionsmedien dienten Steinsalz und Salzlösungen aus der Schachanlage Asse II (Asse-Steinsalz mit Asse-Steinsalzlösung, Asse-Steinsalz mit einer MgCl₂-reichen Lösung). Die untersuchten Stähle zeigten in beiden Medien eine ungleichmäßige Flächenkorrosion unter Bildung von flachen Mulden und ihre Korrosionsraten unterschieden sich untereinander maximal nur um etwa 40%. Lochfraß- oder Spaltkorrosion traten bei keinem der untersuchten Stähle auf. In den Experimenten mit Asse-Steinsalz und der MgCl₂-reichen Lösung lagen die maximalen Korrosionsraten bei 60 bis 70 µm/a bei 90°C bzw. 170 - 300 µm/a bei 170°C. Die Korrosionsraten in den Experimenten mit Steinsalz-Salzlösungs-Systemen war etwa 50 bis 100% höher als in den reinen NaCl- und MgCl₂-reichen Salzlösungen (Kienzler, 2017). Bei aktiv korrodierenden Werkstoffen, die den Hauptanteil des Metallinventars in den ELK ausmachen, erfolgt vorwiegend Flächenkorrosion, welche durch einen mikroskopisch relativ gleichmäßigen Korrosionsfortschritt charakterisiert ist. Aktiv korrodierende Eisenmetalle weisen höhere Massenabtragsraten und Wasserstoffproduktionsraten auf als passivierte Eisenmetalle, und ihre Korrosionsraten sind im Rahmen gewisser Streuungen prognostizierbar. Passivierte Eisenmetalle zeigen insbesondere bei hohen Chlorid-Lösungskonzentrationen lokale Korrosionsprozesse an Fehlstellen einer Passivschicht aus Eisenoxiden, ähnlich der oben beschriebenen Korrosion von metallischem Aluminium in Salzlösungen (Abschnitt 3.1 *Aerobe und anaerobe Korrosion*). Derartige Fehlstellen werden häufig durch eine Anlagerung von Chloridionen gebildet, die Sauerstoff aus der Eisenoxidschicht verdrängen. Durch weitere Anlagerung von Chloridionen entsteht ein Bereich auf der Oberfläche des Eisenmetalls, der nicht mehr durch eine oxidische



Bundesamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 27 von 43
NAAAN	NNNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00		Stand: 28.03.2017

Passivschicht geschützt ist. Diese Stelle bietet nun einen Angriffspunkt für eine lokale Korrosion, die sogenannte Lochfraßkorrosion. In den ELK ist unter anaeroben Bedingungen nicht genügend Sauerstoff verfügbar, um zu einer Repassivierung beitragen zu können. Aufgrund von Diffusionsprozessen im Loch bildet sich ein Korrosionselement aus: Die freie Metalloberfläche im Loch bildet die Anode, die umgebende Oberfläche des Metalls die Kathode. An der Anode entstehen Protonen durch Hydrolyse, welche eine lokale Versauerung im Loch verursachen. Der niedrigere pH-Wert erhöht das freie Korrosionspotential und beschleunigt damit die Korrosion im Loch. Experimentelle Ergebnisse zur Korrosion in Salzlösungen zeigen, dass bei passiv korrodierenden Stählen das Auftreten von Lochfraßkorrosion erst nach einer gewissen Inkubationszeit stattfindet. Bisher gibt es keine Methode, die Dauer der Inkubationszeit vorherzusagen.

Mikroorganismen können die Korrosion von metallischem Eisen beeinflussen. Die relevanten mikrobiellen Prozesse unterliegen den Gesetzen der Thermodynamik, jedoch kann durch mikrobielle Prozesse die Metallkorrosion beschleunigt („katalysiert“) werden. Darüber hinaus können Mikroorganismen lokale Kolonien auf Metalloberflächen bilden, in denen sie das lokale geochemische Milieu verändern. Beispielsweise kann unter eigentlich aeroben Bedingungen die Diffusion von Sauerstoff zum Metall an dieser Stelle verhindert werden, so dass die Mikroorganismen an dieser Stelle unter Verwendung anderer Elektronenakzeptoren zur Korrosion des Metalls beitragen (AF/KIT-INE, 2017). Eine Übersicht zu den für die mikrobielle Metallkorrosionsprozesse erforderlichen Elektronentransport- und Protontranslokationsprozessen wird von DiChristina et al. (2005) und Kappler und Straub (2005) gegeben. Je nach pH-Bedingungen und Stoffwechselmechanismus fungieren Fe(III)-Spezies (neben Nitrat und $\text{CO}_2(\text{aq})$) als Elektronenakzeptoren, während Fe(II)-Spezies und organische Verbindungen als Elektronendonoren dienen.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 28 von 43	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017	

4 WESENTLICHE EINFLUSSGRÖSSEN, DIE KORROSIONSPROZESSE BZW. -RATEN BESTIMMEN

Generell sind die in den ELK eingelagerten Metalle, ebenso wie alle anderen chemischen Elemente, in die lokalen Stoffkreisläufe eingebunden, die die Zusammensetzungen von Lösungen, Feststoffen und Gasen bestimmen. Die vielfältigen miteinander gekoppelten (elektro-)chemischen Prozesse, die für die Korrosion maßgeblich sind, sind im Detail sehr komplex. Dennoch lassen sich die ablaufenden Prozesse auf Grundlage chemischer Gesetzmäßigkeiten auf wenige, grundlegende Prinzipien zurückführen. Das Zusammenwirken der simultan ablaufenden Prozesse der Metallauflösung und der Ausfällung von Sekundärphasen beeinflusst das geochemische Milieu und dadurch die weitere Korrosionskinetik. In der Nettobilanz wandelt sich das ursprüngliche Metall unter Freisetzung von gelösten Spezies und Aufnahme geeigneter Lösungsinhaltsstoffe in thermodynamisch stabilere Sekundärphasen um. Im Folgenden werden Einflussgrößen beschrieben, die Einfluss auf die Korrosion und die damit verbundene Gasbildung haben.

4.1 pH-WERT

Der pH ist ein wesentlicher Parameter⁽³⁾ für die Metallkorrosion und die Umsetzung zementhaltiger Abfallprodukte in den Einlagerungskammern. Aufgrund anzunehmender alkalischer Bedingungen infolge der Umsetzung von Zementstein in Salzlösungen und, andererseits, einer potentiellen Versauerung durch CO₂-Bildung ist der pH u.a. bei der Modellierung der Metallkorrosion und der davon abhängigen Wasserstoffproduktion zu berücksichtigen. So sind für ELK mit hohem Zementsteininventar alkalische Bedingungen zu erwarten, die eine Verlangsamung („Inhibierung“) der Metallkorrosion im Vergleich zur Korrosion unter neutralen bis sauren pH-Bedingungen verursachen.

Experimentelle Arbeiten zur Korrosionsrate von metallischem Eisen zeigten, dass die Korrosionsrate auch in Lösungen mit erhöhtem Salzgehalt durch den pH beeinflusst wird (z.B. Schenk (1988)). Jedoch sind den Autoren der vorliegenden Studie keine experimentelle Daten zur Korrosion von Eisenmetallen in konzentrierten Salzlösungen bei alkalischem pH-Wert bekannt. Messungen der Korrosionsraten von Eisenmetallen in Zementstein-konditionierten Lösungen wurden zumeist in verdünnten Lösungen durchgeführt (z.B. Hauser et al., 1986).

Neben dem direkten Einfluss des pH-Werts auf das Verhalten der Radionuklide, auf die Reaktionen von Zementstein und anderen Kammerinhaltsstoffen, beeinflusst der pH-Wert indirekt über die Metallkorrosion die Bildung von Wasserstoff und somit auch die Gasbildung. Während die Umsetzung von Zementstein zu alkalischen Bedingungen und dadurch zu einer Inhibierung der Metallkorrosion und der davon abhängigen Wasserstoffproduktion führen kann, bewirkt eine pH-Absenkung, welche durch vermehrte CO₂-Bildung infolge mikrobieller Degradation organischer Kammerinhaltsstoffe formal stattfinden kann, eine Verstärkung der Metallkorrosion und damit der Wasserstoffproduktion. Die Degradation organischer Abfallbestandteile in den ELK und deren Relevanz für das geochemische Milieu und die Gasbildung wird in AF/KIT-INE (2017) behandelt. Im Folgenden soll lediglich auf die gegenseitige Abhängigkeit von pH-Änderung durch CO₂-Produktion und Metallkorrosion bzw. Gasbildung eingegangen werden.

In einer ELK kann mikrobiell gebildeter anorganischer Kohlenstoff u.a. durch Ausfällung als Calcium-, Magnesium- und Eisencarbonaten aus der Lösung entfernt werden (siehe Abschnitt 4.6

⁽³⁾ Definitionen verschiedener pH-Skalen werden im Anhang des Berichts gegeben.



Bundesamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 29 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

zum spezifischen Einfluss von gelöstem anorganischen Kohlenstoff). Ist die Kapazität zur Ausfällung in einer ELK erschöpft, kann theoretisch der Anteil an Kohlensäure, $\text{CO}_2(\text{aq})$ und $\text{CO}_2(\text{g})$ in Lösung steigen, wodurch der pH abnimmt und die Korrosionsrate der Metalle ansteigt. Der bei anaeroben Eisenkorrosion entstehende Wasserstoff hemmt jedoch die Gärung (AF/KIT-INE, 2017). Wenn die Produktion von Wasserstoff zum Erliegen kommt und der Wasserstoffpartialdruck abnimmt, könnten Gärungsprozesse wieder einsetzen und den Abbau des organischen Materials beschleunigen. Diese Beziehungen zwischen Metallkorrosion und Organik-Degradation machen die Relevanz des pH-Werts deutlich und veranschaulichen, warum die pH-Berechnung möglichst belastbar und nachvollziehbar dargestellt werden soll.

4.2 REDOXMILIEU

Als wesentlicher Aspekt der Koppelung des geochemischen Milieus mit der Gasbildung / Wasserstoffproduktion ist die Abschätzung der kammer-spezifischen Redoxbedingungen infolge der Metallkorrosion zu berücksichtigen. Eine Definition der Einflussgrößen Redox-Potential (E_h) / Redoxmilieu wird im Anhang des Berichts gegeben. In erster Näherung wird das Redoxmilieu als aerob oder anaerob charakterisiert. Einerseits ist das Redoxmilieu ein entscheidender Parameter für die Korrosionsmechanismen und Korrosionsraten, andererseits wird das Redoxmilieu durch die Metallkorrosion und dem damit verbundenen Verbrauch an Sauerstoff und anderen Oxidationsmitteln verändert (siehe Abschnitt 3.1).

4.3 PASSIVIERUNG

Unter dem Begriff „Passivierung“ von Metallen versteht man allgemein eine deutliche Herabsetzung der Korrosionskinetik. Sowohl bei der Herstellung von Stählen und anderen Metallen als auch bei der Reaktion von Metallen während der Konditionierung von Abfallprodukten (z.B. Überzementierung aktivierter Stähle) und bei der Reaktion von Metallen mit Salzlösung in den ELK können Metalloberflächen durch Ausbildung oberflächlicher Oxid- oder Hydroxidschichten passiviert werden. Unter kammer-spezifischen Bedingungen kann es durch die Reaktion von zementkonditionierten, alkalischen Lösungen zur Passivierung von Metalloberflächen kommen. Im Detail wird die Ausprägung von Passivschichten auch noch durch die Leitfähigkeit der Lösung und die Temperatur beeinflusst. Die Passivschichten müssen fest mit dem Metall verbunden und impermeabel für eine mit dem Metall reagierende Spezies sein (Talbot und Talbot, 2007). Eine exemplarische Darstellung zur Gegenüberstellung der Korrosion und Passivierung von metallischem Eisen ist in Abb. 1 dargestellt. In NaCl-dominierten, hochkonzentrierten Salzlösungen wurde beobachtet, dass ähnlich wie in verdünnten Lösungen oberhalb von $\text{pH}_{\text{exp}} \approx 9$ eine Passivierung der Oberfläche von unlegiertem Feinstahlblech einsetzt und bis $\text{pH}_{\text{exp}} 12$ noch weiter zunimmt (Schenk, 1998). Im MgCl_2 -System ist das Einstellen stark alkalischer Bedingungen aufgrund der Ausfällung von Mg-Hydroxiden nicht möglich.

4.4 IONENSTÄRKE UND CHLORIDIONENKONZENTRATION

Für die Metallkorrosion in den ELK der Schachtanlage Asse II sind konzentrierte Salzlösungen mit erhöhter Ionenstärke und Chloridkonzentration zu berücksichtigen. Grundsätzlich geht eine höhere



Bundesamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 30 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00		Stand: 28.03.2017

Ionenstärke mit einer erhöhten Leitfähigkeit einher. Dies wiederum erhöht die Korrosionsrate von Metallen (Schenk, 1988). Das Zusammenspiel unterschiedlicher Einflussfaktoren ist jedoch komplex – beispielsweise wirkt eine Passivierung der Metalloberfläche bei alkalischem pH-Wert dem Leitfähigkeitseffekt entgegen.

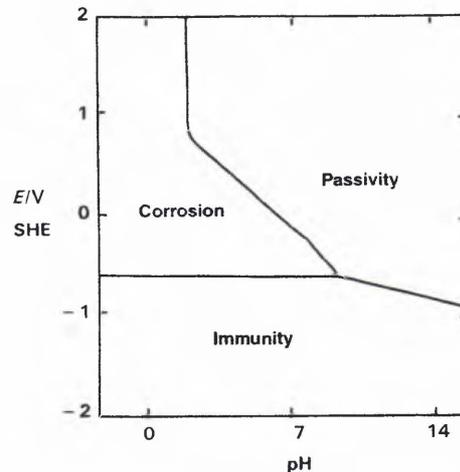


Abbildung 1: Darstellung der aktiven Korrosion, Passivität und Immunität von metallischem Eisen im Eisen-Wasser-System bei 25°C (aus Talbot und Talbot, 2007).

Eisenkonzentration von $2 \cdot 10^{-6}$ mol/(kg H₂O), Verhältnis von $Fe^{2+} / Fe^{3+} = 1$ und Abwesenheit von Salzen / Elektrolyten. In diesem stark verdünnten Lösungs-Feststoffsystem wird das Redoxpotential durch den thermodynamischen pH-Wert und den E_h -Wert (in Volt für Standard-Wasserstoff-Elektrode, SHE) definiert.

Wie bereits im Abschnitt 3.2 *Korrosionsmechanismen* dargelegt, führen hohe Chlorid-Lösungskonzentrationen zur Korrosion passivierter Eisenmetalle. Die korrosionsfördernde Wirkung von Chloridionen, Cl^- , auf Stähle unter alkalischen Bedingungen ist Thema diverser Studien. Die zugrundeliegenden Mechanismen sind nicht abschließend geklärt, generell wird aber davon ausgegangen, dass Cl^- leichter als andere Ionen in die Passivschicht von passivierten Eisenmetallen eindringen und diese somit lokal aufheben können. Dies initiiert in der Folge räumlich gebundene Korrosionsvorgänge (siehe Abschnitt 3.2). Gemäß Schenk (1988) sowie einer Zusammenstellung von Literaturdaten durch King (2010) ist bei einer Cl^- -Lösungskonzentration von $\leq 0,2$ mol/L keine eindeutige funktionale Abhängigkeit der Korrosionsrate von der Chloridkonzentration erkennbar. Kaneko et al. (2004) untersuchten den Einfluss Cl^- -Lösungskonzentration auf die Korrosion von Kohlenstoffstahl in stark alkalischen Salzlösungen mit einer Cl^- -Lösungskonzentration von $\leq 0,56$ mol/L. Ähnlich wie Schenk (1988) beobachteten Kaneko et al. (2004) bei einer Chloridkonzentration bis zu 0,14 mol/L keine funktionale Abhängigkeit der Korrosionsrate von der Cl^- -Lösungskonzentration, jedoch wurde bei 0,56 mol/L eine zwei- bis dreifach höhere Korrosionsrate als in der verdünnteren Lösung gemessen. Für Lösungen mit deutlich höheren Chloridkonzentrationen, ähnlich denjenigen, die für die ELK erwartet werden (Cl^- -Lösungskonzentration $\geq 5,9$ mol/L), sind den Autoren der vorliegenden Studie keine experimentellen Serien zur Abhängigkeit der Korrosionsrate von Eisenmetallen von der Chlorid-Lösungskonzentration bekannt. Andererseits können aus verschiedenen Untersuchungen der Arbeitsgruppe von Dr. Emmanuel Smailos zur Metallkorrosion in reiner gesättigter NaCl-Lösung und in $MgCl_2$ -reicher Q-Lösung (Grambow et al., 1998) einige Schlussfolgerungen



Bundesamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 31 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

abgeleitet werden. Sie untersuchten die Korrosionsraten von Baustahl in diesen Salzlösungen zwischen 35°C, wie sie für die Schachanlage Asse II relevant sind, und 200°C bei Laufzeiten über 6 Monaten. Diese Experimente wurden in Autoklaven durchgeführt, so dass der ursprüngliche Rest-Sauerstoff durch die Korrosion rasch verbraucht und Korrosionsraten unter anaeroben Bedingungen gemessen wurden. In Halit-gesättigter Salzlösung wurde bei 35°C die gleiche Korrosionsrate wie in Q-Lösung ($7\pm 3 \mu\text{m/a}$) gemessen. Auch bei etwa 25°C bilden sich feste Eisenhydroxochloride (Nemer et al., 2011). Eine Temperaturerhöhung auf 90°C bewirkt eine etwa dreifach höhere Korrosionsrate in gesättigter NaCl-Lösung, in Q-Lösung steigt die Korrosionsrate etwa um den Faktor sieben an. Eine weitere Temperaturerhöhung bewirkt in Q-Lösung wiederum eine Zunahme der Korrosionsrate, während die Korrosionsrate in Halit-gesättigter Lösung etwa gleich bleibt. Generell ist die Streuung der Messergebnisse bei Temperaturen ab 90°C relativ groß, der Unterschied zwischen Q-Lösung und Halit-gesättigter Lösung bei höherer Temperatur ist jedoch eindeutig.

Schenk (1988) untersuchte die Metallkorrosion und die damit verbundene Wasserstoffbildung durch anaerobe Korrosion von unlegiertem Feinstahlblech in NaCl- und CaCl_2 -Salzlösungen im (schwach) alkalischen Bereich. Bei gemessenen pH-Werten zwischen pH_{exp} 8 und 10 wurde eine starke Abnahme der Korrosionsrate mit steigendem pH beobachtet. Schenk (1988) versuchte zudem, den Einfluss des Chlorids im Konzentrationsbereich von nahezu 0 bis 0,22 mol/L zu quantifizieren. Allerdings zeigen die Werte so starke Streuung, dass keine funktionale Abhängigkeit aus den Werten ableitbar ist. Es ist allerdings zu bedenken, dass die maximale Cl^- -Konzentration von Schenk damit immer noch um deutlich mehr als eine Größenordnung unterhalb derer liegt, die in ELK der Schachanlage Asse II erwartet wird (unabhängig davon, welche Lösung betrachtet wird – NaCl- oder CaCl_2 -Lösung). Die Interpretation der Ergebnisse der grundlegenden Arbeit von Schenk (1998) wird jedoch dadurch erschwert, dass die pH-Werte dieser Lösungen nicht mittels Hydroxidzugabe eingestellt, sondern durch unterschiedliche Mischungsverhältnisse von $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ und $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ eingestellt wurden. Da keine mikroskopischen oder spektroskopischen Analysen durchgeführt wurden, kann nicht geschlussfolgert werden, was für einen Einfluss die Carbonatspezies/Carbonatfällung in diesen Experimenten hatte. Die Schlussfolgerung, dass eine hohe Chloridkonzentration keinen Effekt auf die Korrosions-/Wasserstoffbildungsrate hätte, ist dadurch nicht belastbar.

4.5 TEMPERATUR

In Deutschland wurde die Korrosion von Eisenmetallen in hochkonzentrierten Salzlösungen im besonderen Maße hinsichtlich der Behältereigenschaften für wärmeerzeugende radioaktive Abfälle untersucht. Daher wurden die meisten Experimente bei Temperaturen im Bereich von etwa 90-200°C durchgeführt. Eine Ableitung von Korrosionsdaten für die deutlich niedrigeren Temperaturen in der Schachanlage Asse II aus diesen existierenden Daten wird durch teilweise gegenläufige Temperaturabhängigkeiten der Einzelprozesse erschwert. So läuft bei Erhöhung der Temperatur einerseits die Oxidation von Eisen schneller ab (bei ausreichendem Sauerstoffangebot), andererseits verringert sich mit steigender Temperatur die Sauerstofflöslichkeit in Wasser und verlangsamt die aerobe Korrosion. Mit steigender Temperatur wird die Bildung von Magnetit auf der Eisenoberfläche verstärkt, wodurch die Korrosion beeinträchtigt wird. Schenk (1988) misst den Deckschichten aus Magnetit bei Temperaturen um 100°C ebenfalls eine Bedeutung für niedrigere Korrosionsraten bei. Canadillas et al. (1983) zeigten, dass Feinkornbaustahl in MgCl_2 -reicher Q-Lösung bei 35°C und 55°C mit ähnlicher Rate korrodiert, die Rate bei 90°C jedoch um den Faktor 2-3 ansteigt. Entsprechend ist eine belastbare Übertragung bzw. Extrapolation der bei 90-200°C



Bundesamt für Strahlenschutz

Kennnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	Seite: 32 von 43
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

erzielten Ergebnisse auf den Temperaturbereich in den ELK nicht durch lineare Extrapolation möglich.

4.6 GELÖSTER ANORGANISCHER KOHLENSTOFF

In der Schachanlage Asse II ist das Auftreten hoher CO_2 -Partialdrücke und dementsprechend hoher Konzentrationen an H_2CO_3 und HCO_3^- theoretisch möglich (siehe Kapitel 2). Eine Erhöhung der DIC-Konzentration hat indirekt über die Absenkung des pH-Werts einen Einfluss auf die Metallkorrosion (siehe Abschnitt 4.1 *pH-Wert*). Die Datenlage zu einem direkten DIC-Einfluss auf die Eisenkorrosion ist jedoch nicht eindeutig. Davies und Burstein (1980) beobachteten, dass gelöste anorganische Kohlenstoffverbindungen bzw. Hydrogencarbonat (HCO_3^-) die Korrosion von Eisen unter Bedingungen, bei denen Fe^{2+} die stabile Redoxspezies ist, beschleunigen kann. Diese Beobachtung ist für den sauren bis neutralen pH-Bereich relevant, wenn Eisen aktiv korrodiert und sich Passivierungsschichten nicht ausbilden können. Davies und Burstein (1980) interpretierten ihre Ergebnisse dahingehend, dass eine Komplexierung des gelösten zweiwertigen Eisens durch Hydrogencarbonat die Korrosionskinetik beeinflusst. Unter alkalischen Bedingungen, in denen Eisen eine stabile Passivschicht ausbildet, wurde hingegen kein Einfluss von DIC auf die Korrosionskinetik festgestellt. Unter Bedingungen, in denen Siderit ($\text{FeCO}_3(\text{s})$) ausfällt, wurde hingegen beobachtet, dass die Eisenkorrosionsrate deutlich absinkt. Dieser Effekt wird darauf zurückgeführt, dass eine Sideritschicht die Eisenoberfläche vor weiterer Korrosion schützen kann. Aufgrund des großen Inventars an Eisen in den ELK ist die Bildung von Siderit möglich. Beispielsweise stehen in der ELK 2/750(Na2) eine Stoffmenge von $1,17 \cdot 10^8$ mol Eisen lediglich $7,53 \cdot 10^7$ mol Kohlenstoff gegenüber (Förster und Marggraf, 2006). Im Fall einer vollständigen Umsetzung des kammer-spezifischen Kohlenstoffinventars zu CO_2 kann die Bildung von Siderit einem Anstieg des Anteils von Kohlensäure, sowie gelöstem $\text{CO}_2(\text{aq})$ und gasförmigen Kohlendioxid ($\text{CO}_2(\text{g})$) entgegenwirken – in diesem Fall wäre eine potentielle Versauerung der Lösung in der ELK verhindert.



Bundesamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 33 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00		Stand: 28.03.2017

5 ASPEKTE DER KORROSION MIT EINFLUSS AUF GASBILDUNG UND GEOCHEMISCHES MILIEU

5.1 SEKUNDÄRPHASEN

Infolge der Reaktion metallischer Kammerinhaltsstoffe mit Salzlösung bilden sich verschiedene feste Korrosionsprodukte bzw. sekundäre Festphasen (sogenannte „Sekundärphasen“). Unter den kammer-spezifischen Bedingungen ist die Bildung von Magnetit (Fe_3O_4) und – im Fall einer erhöhten DIC-Konzentration – die Bildung von Siderit (FeCO_3) von hervorgehobener Bedeutung. Ein wichtiger Aspekt für die Bildung der Sekundärphasen sind die molaren Volumina von metallischen Ausgangsmaterial und Sekundärphasen. Die Sekundärphasen der Eisenkorrosion haben ein deutlich größeres molares Volumen als das metallische Eisen (z.B. Eisen $7,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$, Magnetit $44,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ oder Siderit $29,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$). Die Zunahme des molaren Volumens beim Übergang von Eisen zu Sekundärphasen hat einen Einfluss auf die Porosität der Festphasen und somit auf die Verfügbarkeit von Lösung für den Fortgang des Korrosionsprozesses.

Durch die Bildung von Sekundärphasen können sich auf Metallen mehr oder minder dichte Deckschichten bilden. Generell führt die Ablagerung von Schichten aus Korrosionsprodukten zur Verlangsamung von Diffusionsprozessen, was die Kinetik der Metallkorrosion verlangsamen kann. Eine Verminderung der Korrosionskinetik hängt jedoch maßgeblich von der Struktur bzw. der Porosität der Sekundärphasen ab. Für Feststoff-Lösungssysteme mit verdünnten Lösungen bestehen bereits parametrisierte Korrosionsmodelle, in denen die Änderung molarer Volumina und die Ausbildung von Schichten aus Sekundärphasen berücksichtigt werden (z.B. King und Kolar (2012)). Für die hochsalinaren Bedingungen der ELK in der Schachanlage Asse II konnte bisher noch kein derartiges Korrosionsmodell entwickelt werden.

5.2 EINFLUSS AUF DAS REDOXMILIEU

Bei der Analyse von Redoxprozessen muss generell berücksichtigt werden, dass gasförmiger wie auch gelöster Wasserstoff bzw. Sauerstoff oftmals nicht direkt Gleichgewichtsprozesse in aquatischen Medien (wie z.B. den kammer-spezifischen Salzlösungen) eingehen. Ohne katalytisch wirkende Oberflächen treten sehr große kinetische Hemmungen auf, wodurch die – vom thermodynamischen Standpunkt – prinzipiell redoxaktiven Gase nicht direkt mit der Redoxchemie in Lösung koppeln. Dieses ändert natürlich nichts an der Tatsache, dass sich in den ELK der Schachanlage Asse II aufgrund der Eisenkorrosion stark reduzierende Bedingungen einstellen werden, da diese z.B. auch durch Fe(II) Spezies vermittelt werden können.

Als illustrierendes Beispiel sollen zunächst die Redoxbedingungen in einem generischen Oberflächengewässer erläutert werden, bevor Bedingungen in den ELK der Schachanlage Asse II diskutiert werden. Während im Pourbaix-Diagramm (Abbildung 2) aufgrund des Sauerstoffgehalts in der Atmosphäre (21 % O_2) Redoxpotentiale nahe der oberen Zersetzungslinie von Wasser berechnet werden, werden experimentell durchgehend deutlich niedrigere Redoxpotentiale⁽⁴⁾ gefunden, die sich im Bereich redox-neutraler Bedingungen ($\text{pe} + \text{pH} \approx 14$) befinden. Das bedeutet, dass der vorhandene Sauerstoff nicht für Redoxprozesse voll zu Verfügung steht und

⁽⁴⁾ Die Potentialdifferenz eines Redoxsystems wird häufig durch den Eh-Wert angegeben. Bezugsgröße ist das sogenannte Normal-Redoxpotential, das relativ zu einer Standardwasserstoffelektrode festgelegt wird. Neben der Angabe eines Eh-Wertes wird auch der pe-Wert verwendet, der ein Maß der nicht messbaren Elektronenaktivität ist. Eh- und pe-Wert stehen in folgender Beziehung zueinander $E_h = 2.303 \cdot R \cdot T \cdot F^{-1} \cdot \text{pe}$ (R = Gaskonstante, T = absoluter Temperatur und F = Faraday-Konstante).



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 34 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

sich auch das Verhalten von redoxaktiven Stoffen in Lösung nicht entsprechend eines hypothetischen Gleichgewichts mit dem realen O_2 -Partialdruck entwickelt. In Abb. 2 soll dieses anhand von Plutonium, Pu, exemplifiziert werden. Plutonium kann in wässriger Lösung potentiell in vier Oxidationsstufen vorliegen und ist somit sehr gut geeignet, Redoxeffekte aufzuzeigen. Entsprechend dem 21 % O_2 -Partialdruck werden Pu(V)- oder Pu(VI)-Spezies erwartet (direkt unterhalb der oberen Zersetzungslinie von Wasser, in Abbildung 2 die obere rote Linie bei 1 bar O_2), während in offenen Systemen Pu(IV) als stabile Spezies gefunden wird und deutlich niedrigere Redoxpotentiale gemessen werden.

In den ELK der Schachtanlage Asse II wird aufgrund der (irreversiblen) Eisenkorrosion eine signifikante Wasserstoffproduktion erwartet. Entsprechend werden durch geochemische Modellierung und bei Unterstellung von kinetisch nicht gehemmten Gleichgewichtsprozessen, E_h -Werte unterhalb der unteren Zersetzungslinie des Wassers (in Abbildung 2 untere rote Linie bei 1 bar H_2) berechnet. Entsprechend Abb. 2 wären also ausschließlich dreiwertige Pu-Lösungsspezies und Pu-Festphasen prognostiziert. Dieses wird experimentell nicht gefunden, sondern für viele Systeme Pu(IV) als relevante Oxidationsstufe identifiziert (Neck et al., 2007). Die hier anhand von Plutonium aufgezeigten Einschränkungen bei der Beschreibung von Redoxprozessen sind grundsätzlich für alle redoxsensitiven Elemente potentiell relevant. Redoxprozesse sollten vielmehr durch experimentell gemessene Redoxpotentiale (das gelingt in der Regel aber nur für wohldefinierte, einfache Laborsysteme) oder anhand berechneter E_h -Werte abgebildet werden, welche die relevanten Redoxgleichgewichte eines Gesamtsystems beinhalten (d.h. zwischen mengenmäßig dominierenden *und* reaktiven aquatischen Spezies, etwa Fe(II)-Fe(III)).

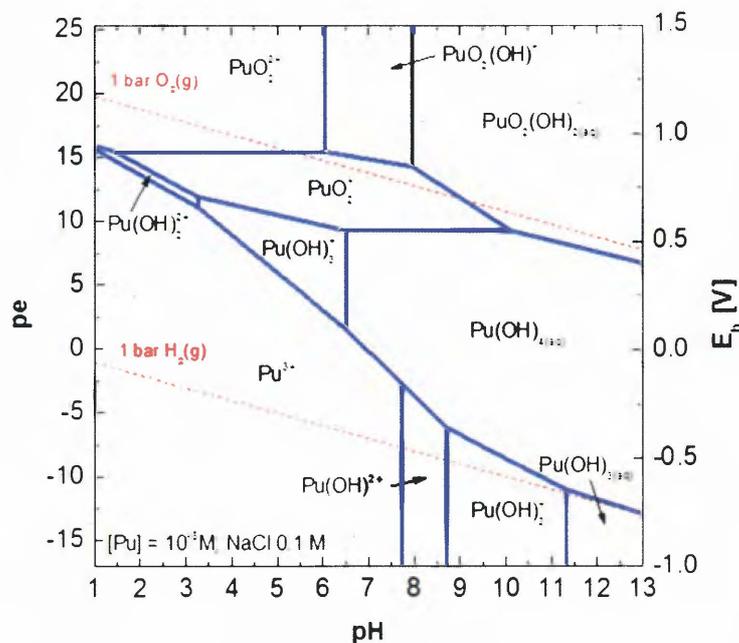


Abbildung 2: Pourbaix-Diagramm von Plutonium für 25°C (aus Altmaier und Vercouter, 2012).

Plutoniumkonzentration von $1 \cdot 10^{-8}$ mol/(kg H_2O) und NaCl-Konzentration von 0.1 mol/(kg H_2O). In diesem stark verdünnten Lösungs-Feststoffsystem wird das Redoxpotential durch den thermodynamischen pH-Wert und den E_h -Wert (in Volt für Standard-Wasserstoff-Elektrode, SHE) bzw. pe-Wert definiert. Siehe Text zur Erläuterung der Stabilitätsfelder von Wasser, $O_2(g)$, $H_2(g)$ und Plutonium.



Bundesamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 35 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00		Stand: 28.03.2017

Als Fazit ist festzustellen, dass die geochemische Modellierung und Quantifizierung von Redoxprozessen in wässrigen Systemen nicht über eine direkte Kopplung mit den erwarteten H₂- bzw. O₂-Partialdrücken entsprechend weitgehend hypothetischer Gleichgewichtsreaktionen erfolgen darf. Dieses trifft entsprechend auch für die Analyse geochemischer Bedingungen in den ELK der Schachtanlage Asse II zu.



Bundesamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 36 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

6 SCHLUSSFOLGERUNGEN

In den ELK der Schachanlage Asse II werden das geochemische Milieu und die davon abhängige Gasbildung und Radionuklidmobilisierung in erheblichen Maße durch die Korrosion von metallischen Kammerinhaltsstoffen beeinflusst. Hierbei spielen eisenhaltige Metalle (u.a. unlegierter Stahl / Baustahl und Edelstahl) aufgrund ihres hohen Anteils am Metallinventar in den ELK eine hervorgehobene Rolle. Der vorliegende Bericht gibt eine Übersicht über Korrosionsprozesse eisenhaltiger Metalle, sowie über Einflussgrößen, die die Korrosion unter den speziellen geochemischen Bedingungen in den ELK wesentlich beeinflussen. Darauf aufbauend werden Aspekte zum Einfluss der Metallkorrosion auf das geochemische Milieu (insbesondere auf das Redoxmilieu) und auf die Bildung von Wasserstoffgas diskutiert sowie der Einfluss der Metallkorrosion auf die Mobilität von Radionukliden behandelt.

Die Korrosion von metallischen Abfallbestandteilen und metallischen Behältermaterialien wird durch verschiedene komplexe Prozesse kontrolliert. Die Art der Korrosionsprozesse und ihre Reaktionsgeschwindigkeit hängen von den geochemischen Bedingungen in den ELK ab. Neben den Konzentrationen der Hauptkomponenten in den Lösungen, insbesondere Chlorid, spielen der Sauerstoffgehalt, der pH-Wert und das sich einstellende Redoxpotential eine wesentliche Rolle hinsichtlich der zu erwartenden Korrosionsraten und der Bildung von thermodynamisch stabilen Korrosionsprodukten.

Obwohl die Korrosion eisenhaltiger Metalle in konzentrierten Salzlösungen und in verdünnten Lösungen unterschiedlich schnell und teilweise über unterschiedliche Reaktionspfade ablaufen, sind grundlegende Prozesse der Eisenkorrosion in hochsalinaren und verdünnten Lösungen prinzipiell ähnlich. Dementsprechend wird angestrebt, hinsichtlich des Stands von W+T für die Auswirkung der Eisenkorrosion auf die Wasserstoffgasbildung, das geochemische Milieu und den davon abhängigen Radionuklidquellterm, eine Methodik und Systematik anzuwenden, wie sie in vergleichbaren Analysen für niedrig-salinare Bedingungen etabliert wurden. Es ist im Sinne einer nachvollziehbaren und wissenschaftlich überzeugenden Darstellung ebenfalls sinnvoll, diese Prozesse zukünftig thermodynamisch präziser beschreiben und geochemisch modellieren zu können.



Bundesamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	Seite: 37 von 43
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

LITERATURVERZEICHNIS

AF/GRS, 2017, POPPEI, J., RESELE, G., BUHMANN, D. UND FÖRSTER, B.: Iststandsbewertung für die Auswirkungsanalyse 2015ff zur Schachtanlage Asse II. AF-Consult Switzerland AG, Baden (Schweiz), Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH, Braunschweig, Report AF 1764/70/GRS-A-3822. BfS-KLZ 9A/24200000/EG/RZ/005/00.

AF/GRS, 2015, RESELE, G., POPPEI, J., BUHMANN, D. UND KINDLEIN, J.: Leitfaden für die Ausarbeitung der Auswirkungsanalyse Asse 2015ff (AuAn15ff). AF-Consult Switzerland AG, Baden (Schweiz), Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH, Braunschweig, Report AF 1764/72, GRS 550800-71.

AF/KIT-INE, 2017, WISSMEIER, L., POPPEI, J., NIEMEYER, M., FELLHAUER, D., BORKEL, C., METZ, V. UND ALTMAIER, M.: Kenntnisstand zu Reaktionen organischer Abfallbestandteile in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II mit Relevanz für das geochemische Milieu und die Gasbildung. AF-Consult Switzerland AG, Baden, (Schweiz), Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Institut für Nukleare Entsorgung (INE), Eggenstein-Leopoldshafen, Report AF 1764/93; KIT-INE 001/17. BfS-KLZ 9A/24250000/EGB/RZ/001/00.

ALTMAIER, M. UND GAONA, X., FANGHÄNEL, TH., 2013: Recent advances in aqueous actinide chemistry and thermodynamics, Chemical Reviews 113, 901–943.

ALTMAIER, M. UND VERCOUTER, T., 2012: Aquatic chemistry of the actinides: aspects relevant to their environmental behavior. In: Poinssot, C. und Geckeis, H. (Hrsg.), Radionuclide Behaviour in the Natural Environment: Science, Implications and Lessons for the Nuclear Industry Book Series. Woodhead Publishing Series in Energy, 44-69.

BfS, 2010, RANFT, U., WEISER, A. UND REGENAUER, U.: Notfallplanung für das Endlager Asse. Bundesamt für Strahlenschutz (BfS), Salzgitter, Report BfS-KZL: 9A/34000000/EBM/RB/0002/01.

BUCHHEIM, B., MEYER, H. UND THOLEN, M., 2004: Bestimmung des Inventars an chemischen und chemotoxischen Stoffen in den eingelagerten radioaktiven Abfällen der Schachtanlage Asse - Abschlussbericht. GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit; Forschungsbergwerk Asse, BfS-KZL 9A/25100000/HE/RB/0003/00.

CANADILLAS, F., SMAILOS, E. UND KÖSTER, R., 1983: Korrosionsuntersuchungen zur Eignung eines Baustahls für die Auslegung von Behältern zur Endlagerung hochradioaktiver Abfallprodukte: Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, Kernforschungszentrum Karlsruhe.

DAVIES, D.H., & BURSTEIN, G.T., 1980: The Effects of Bicarbonate on the Corrosion and Passivation of Iron: Corrosion, 36, 416-422.

DICHRISTINA, T. J., FREDRICKSON, J. K. UND ZACHARA, J. M., 2005: Enzymology of electron transport: Energy generation with geochemical consequences: Reviews in Mineralogy & Geochemistry: Molecular Geobiology. (Hrsg. J. J. Rosso), Mineralogical Society of America, 59, 27-52.

EJAZ, A., LU, Z., CHEN, J., XIAO, Q., RU, X., HAN, G. UND SHOJI, T., 2015: The effects of hydrogen on anodic dissolution and passivation of iron in alkaline solutions: Corrosion Science, 101, 165-181.



Bundesamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 38 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

FÖRSTER, B., & MARGGRAF, G., 2006: Konzeptionelles Modell für die Verfüllung der Einlagerungsbereiche. GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Forschungsbergwerk Asse, Projekt Langzeitsicherheit, Remlingen. (75 Seiten; Version März 2016).

GRAMBOW, B., LOIDA, A., & SMAILOS, E., 1998: Long-term stability of spent nuclear fuel waste packages in Gorleben salt repository environments. Nuclear Technology, 174-188.

HAN, J., CAREY, J.W., & ZHANG, J., 2011: Effect of sodium chloride on corrosion of mild steel in CO₂-saturated brines: Journal of Applied Electrochemistry, 41, 741-749.

HAUSER, W., & KÖSTER, R., 1985: Corrosion Behaviour of Nodular Cast Iron Casks for Low and Intermediate Level Wastes, in Werne, L. (Hrsg.), Mat. Res. Soc. Symp., Materials Research Society, 50, 437-444.

HAUSER, W., RUDOLPH, G., FIEHN, B., GARF, M., & LEINGANG, F., 1986: Untersuchungen zu Abfallprodukt und Behälterkorrosion für zementierte Tritiumabwässer: Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH.

KANEKO, M., MIURA, N., FUJIWARA, A., & YAMAMOTO, M., 2004: Evaluation of Gas Generation Rate by Metal Corrosion in the Reducing Environment RWMC Engineering Report. The Radioactive Waste Management Funding and Research Center. RWMC-TRE-03003.

KAPPLER, A., & STRAUB, K.L., 2005: Geomicrobiological cycling of iron: Reviews in Mineralogy & Geochemistry: Molecular Geobiology. (Hrsg. J. J. Rosso), Mineralogical Society of America, Band 59, 85-108.

KIENZLER, B., 2017: F&E-Arbeiten zur Korrosion von Endlager-Behälterwerkstoffen im INE. Karlsruher Institut für Technologie, KIT SR 7729, 2017.

KING, F., 2010: Corrosion of carbon steel under anaerobic conditions in a repository for SF and HLW in Opalinus Clay: Nagra NAGRA-NTB-08-12.

KING, F., & KOLAR, M., 2012: Simulation of the Anaerobic Corrosion of Carbon Steel Used Fuel Containers Using the Steel Corrosion Model Version 1.0: NWMO.

METZ, V., ALTMAIER, M., FELLHAUER, D., BORKEL, C., KIENZLER, B., 2017: Iststandsanalyse zum geochemischen Milieu und dem Radionuklidverhalten in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II. Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Institut für Nukleare Entsorgung (INE), Eggenstein-Leopoldshafen. BfS-KLZ 9A/24200000/EG/RZ/0003/00.

NECK, V., ALTMAIER, M. UND FANGHÄNEL, TH., 2007: Solubility of plutonium hydroxides/hydrous oxides under reducing conditions and in the presence of oxygen, Comptes Rendus Chimie, 10, 959-977.

NEMER, M. B., XIONG, Y., ISMAIL, A. E. UND JANG, J.-H., 2011: Solubility of Fe₂(OH)₃Cl (pure-iron end-member of hibbingite) in NaCl and Na₂SO₄ brines, Chemical Geology, 280, 26-32.

SCHENK, R., 1988: Untersuchungen über die Wasserstoffbildung durch Eisenkorrosion unter Endlagerbedingungen: Nagra.



Bundesamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 39 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

SCHENK, R., 1998: Untersuchungen über die Wasserstoffbildung durch Eisenkorrosion unter Endlagerbedingungen - Morsleben.

SCHMITT, H.G. UND BAKALLI, M., 2010: Flow Assisted Corrosion. In B. Cottis, M. Graham et al. (Hrsg), Shreir's Corrosion: Oxford, Elsevier, 954-987 S.

SMAILOS, E., SCHWARZKOPF, W., KÖSTER, R., FIEHN, B. UND HALM, G., 1990: Corrosion Testing of Selected Packaging Materials for Disposal High-Level Waste Glass in Rock salt Formations. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 4723.

TALBOT, D.E.J., & TALBOT, J.D.R., 2007: Corrosion science and technology: CRC Press, London, New York, (2. Auflage).



Bundesamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 40 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

ANHANG

Anhang 1: Definitionen geochemischer Parameter

- pH-Wert

Der pH-Wert ist ein quantitativer Ausdruck der Acidität bzw. der Basizität einer wässrigen Lösung. Als zentraler geochemischer Parameter beeinflusst er bei vielen geochemischen Reaktionen sowohl die Lage der Gleichgewichte (Thermodynamik) als auch die Umsatzrate (Kinetik). Als direkt davon abhängige Prozesse im Kontext der ELK der Schachtanlage Asse II sind insbesondere die Metallkorrosion und die damit verbundene Gasbildung, Auflösungs- und Ausfällungsreaktionen von Mineralphasen sowie Radionuklidlöslichkeit und Radionuklidadsorption zu nennen. Bei der Verwendung des pH-Begriffes (u.a. bei der Interpretation entsprechender pH-Messergebnisse, bzw. deren Anwendung in Modellrechnungen) in Bezug auf *konzentrierte* Elektrolytlösungen, wie sie in den ELK der Schachtanlage Asse II relevant sein können, müssen verschiedene Gegebenheiten berücksichtigt werden um belastbare Aussagen und konsistente Analysen zu ermöglichen. Insbesondere ist eine triviale Gleichsetzung von „pH“ in Lösungen niedriger und hoher Ionenstärke (*I*) falsch.

Der pH-Wert ist über den gesamten Konzentrationsbereich als negativ dekadischer Logarithmus der H^+ - (Einzel)Ionenaktivität definiert. Seine experimentelle Bestimmung gelingt aber exakt nur in verdünnten Lösungen, d.h. ungefähr bis Ionenstärke $I = 0.1$ (mol/(kg H_2O)). Nur für verdünnte Lösungen ist die zugrundeliegende international akzeptierte Festlegung (Bates-Guggenheim Konvention) zu Bestimmung des pH-Werts gültig, vgl. IUPAC (2002). Für konzentriertere Systeme hat sich hingegen keine vergleichbare Konvention durchgesetzt. Zur Angabe der Acidität wässriger Lösungen über den gesamten Konzentrationsbereich ist es daher zielführender, die eindeutige Messgröße H^+ -Ionenkonzentration (molar c_{H^+} , molal m_{H^+}) zu verwenden bzw. $pH_c = -\log c_{H^+}$ bzw. $pH_m = -\log m_{H^+}$, vgl. u.a. Marcus (1989).

Die Bestimmung von pH_m (pH_c) erfolgt sehr häufig mit mittels pH-Standardpufferlösungen kalibrierten pH-Einstabmessketten mit Überführung. Hierbei ist zu beachten, dass die primär erhaltenen Werte, pH_{exp} , weder dem eigentlichen pH entsprechen (Ausnahme: Ionenstärke $I < 0.1$ (mol/(kg H_2O))) noch pH_m (pH_c). Letztere sind allerdings direkt unter Anwendung für das jeweilige Salzsystem spezifischer Korrekturfaktoren zugänglich, welche in Altmaier (2003) für NaCl und $MgCl_2$ bzw. Altmaier (2008) für $CaCl_2$ dominierte Lösungen gegeben sind. Dieser Ansatz wird direkt (oder ggf. in leicht abgewandelter Form) generell in Arbeiten verwendet, die eine Analyse der aquatischen Chemie in Systemen hoher Ionenstärke im Kontext der Endlagerung radioaktiver Abfälle in Salzformationen durchführen (siehe WIPP Projekt, z.B. Borkowski (2003)).

Zur Vermeidung von Fehlern und Ungenauigkeiten bei der Beschreibung von pH-Wert abhängigen Größen ist eine konsistente Verwendung der unterschiedlich definierten „pH-Skalen“ (pH , pH_m , pH_c , pH_{exp} , sowie dem hier nicht näher erwähnten, per Aktivitätsmodell-berechneten pH_{calc}) notwendig, da die Werte im extremen Fall bis zu drei Größenordnungen voneinander abweichen können. Eine detaillierte Diskussion zu diesem Thema ist in Neck (2003) gegeben. Es muss explizit darauf hingewiesen werden, dass eine ungenaue Definition und Verwendung der verschiedenen „pH-Skalen“ zu sehr hohen Fehlern führt, und zu eindeutig falschen Aussagen zu geochemischen Prozessen in den ELK der Schachtanlage Asse II führen kann. Das Insistieren auf einer eindeutig und konsistent verwendeten „pH-Skala“ (d.h.: molale oder molare Protonenkonzentration pH_m bzw. pH_c) ist somit ein unverzichtbares Element anwendungsorientierter Qualitätssicherung im Kontext sämtlicher (geo)chemisch basierten Arbeiten für die Schachtanlage Asse II.



Bundesamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 41 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

- Redox-Potential (E_h) / Redoxmilieu

Das Redoxpotential E_h bezieht sich im ursprünglichen Sinn auf die experimentell ermittelte Spannung, die sich zwischen zwei elektrochemisch gekoppelten Redoxpaaren (Redoxhalbzellen) einstellt. Im idealen Fall bildet das gemessene Redoxpotential letztlich die thermodynamische Gleichgewichtslage (die entsprechende Gleichgewichtskonstante K bzw. der Gleichgewichtskonzentration der redoxaktiven Spezies) dieser Redoxreaktion ab, wobei der Zusammenhang zwischen E_h und K durch die Nernst-Gleichung gegeben ist. Letztere ist ebenfalls die Grundlage zur Berechnung von E_h -Werten eines Systems anhand bekannter Stoffkonzentrationen der redoxaktiven Spezies und der entsprechenden thermodynamischen Daten. Für wohldefinierte, einfache Redoxpaare ohne kinetische Reaktionsbarrieren können experimentelle und berechnete E_h -Werte sehr nahe beieinander liegen (unter idealen experimentellen Bedingungen wären die gemessenen und berechneten E_h -Werte identisch). Der E_h -Wert beschreibt in diesen Fällen die Redox Eigenschaften des System praktisch vollständig.

Prinzipiell kann auch der E_h -Wert (der Redoxzustand, das Redoxmilieu) von Multikomponenten-Systemen (wie die Lösungs-Gas- Feststoff-Systeme der ELK) mit zahlreichen redoxaktiven Spezies auf Grundlage thermodynamischer Modellrechnungen berechnet werden. Konkret erlaubt dies u.a. Oxidationsstufenverteilungen redoxaktiver Spurenelemente (z.B. Radionuklide) anhand des bekannten Redoxzustandes der mengenmäßig dominierenden Komponenten zu bestimmen. Das wiederum ermöglicht eine realistischere Prognostizierbarkeit der davon abhängigen Prozesse wie Löslichkeit und Sorptionsverhalten. Die Verwendung eines einzigen E_h -Wertes für eine konkrete ELK setzt allerdings voraus, dass sich sämtliche Redoxreaktionen miteinander im (dynamischen) Gleichgewicht befinden. Für Multikomponenten-Systeme trifft dies auf Grund nicht hinreichender Dynamik (Kinetik) einiger Prozesse häufig jedoch nicht zu, obwohl einzelne Redoxkomponenten in einem partiellen Gleichgewicht stehen können. In diesen Fällen ist es entsprechend auch nicht möglich, das Redoxmilieu des Systems durch experimentelle Potentialmessung zu ermitteln bzw. abzubilden.

Grundsätzlich sind verlässliche Abschätzungen des Redoxmilieus auf Grundlage thermodynamischer Rechnungen nur möglich, sofern chemische, thermodynamische und kinetische Modelle, sowie entsprechende, qualitative hochwertige Daten für die relevanten Redoxprozesse und -spezies des Systems vorhanden sind. Zur Beurteilung der mittel- und langfristigen Entwicklungen des Redoxmilieus in den ELK der Schachtanlage Asse II betrifft dies insbesondere die Umsetzung des vorhandenen metallischen (Eisen) Inventars sowie in untergeordnetem Maße mikrobielle (Redox)prozesse unter salinaren Lösungsbedingungen (u.a. konzentrierte NaCl-, MgCl₂- bzw. CaCl₂-dominierte Lösungen).

- Sauerstoffgehalt/-partialdruck und Wasserstoffgehalt/-partialdruck

Der Partialdruck p dient in gasförmigen Mischphasen als Konzentrationsmaß. Bis zu Drücken von einigen bar sind die Abweichungen des Zustands der für Metallkorrosion, Degradation von Organika und Radionuklidverhalten hauptsächlich interessierenden Gase Wasserstoff und Sauerstoff vom idealen Gaszustand klein und vernachlässigbar (Kaesche, 2011). In den ELK der Schachtanlage Asse II wird sich im Fall eines vollständigen Lösungszutritts ein Gesamtdruck von mehreren Zehner bar einstellen. Daher müssen auch nicht-ideales Verhalten der Gasphase und gegebenenfalls veränderte Korrosionsmechanismen aufgrund veränderter Konzentrationen berücksichtigt werden. Der Sauerstoffgehalt der Gasphase bzw. der Lösung, die eine

 Bundesamt für Strahlenschutz				Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II				
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 42 von 43		
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN			
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017		

korrodierende Metalloberfläche benetzt oder in Kontakt mit organischem Material steht, beeinflusst maßgeblich die Korrosions- und Degradationsmechanismen. Er ist daher von großer Bedeutung für das geochemische Milieu im Allgemeinen und die Gasbildung im Besonderen.

Freier Wasserstoff H_2 wird in den Einlagerungskammern nach Verbrauch des Sauerstoffs in der Lösung und in der Grubenluft bei der Korrosion vorhandener Metalle gebildet. Mit zunehmendem Wasserstoffpartialdruck nimmt die Korrosionsrate von Metallen jedoch ab. Wasserstoff kann zusätzlich durch Fermentationsprozesse von organischem Material entstehen. Der Wasserstoffpartialdruck beeinflusst unter anderem die Reaktionsprodukte sowie die Umsetzungsrate von organischem Material.

- Temperatur

Die Temperatur in den ELK der Schachanlage passt sich nach deren Verschluss nach und nach dem lokalen Temperaturgradienten des ungestörten Gebirges an. Die Temperatur beeinflusst generell die thermodynamische Stabilität der Festphasen als auch die Reaktionskinetik. Mikroorganismen können zu einem lokalen Anstieg der Temperatur führen. Anders herum beeinflusst die Temperatur das Wachstum von Mikroorganismen und die Löslichkeit von Gasen, sowie andere bio-/geochemische Prozesse. Generell sinkt die Gaslöslichkeit mit steigender Temperatur.

- Aktivität des Wassers (a_w)

Die Wasseraktivität a_w einer wässrigen Elektrolytlösung ist definiert als $a_w = f / f^\circ$, wobei f die Fugazität der Lösung und f° die von reinem Wasser sind; für reines H_2O (bei $25^\circ C$) gilt entsprechend $a_w = 1$. Wasseraktivitäten können entsprechend u.a. durch Messung des Gleichgewichts-Dampfdruckes bestimmt werden. Die Wasseraktivität kann qualitativ als Maß für die „frei verfügbare“ Menge an H_2O verstanden werden. Mit zunehmendem Salzgehalt nimmt a_w kontinuierlich ab, was insbesondere damit zu erklären ist, dass ein größerer Anteil des „frei verfügbaren“ Wassers durch Hydratisierung der gelösten Elektrolytionen gebunden ist. Die Wasseraktivität hat einen wichtigen Einfluss auf die Entwicklung und Aktivität von Mikroorganismen, welche zur Aufrechterhaltung ihres Metabolismus eine gewisse Menge an „freiem“ Wasser benötigen, d.h. eine tendenziell höhere Wasseraktivität a_w bevorzugen.

Anhang 2: Kurze Stellungnahme zur Mobilität relevanter Radionuklide in unterschiedlichen Redoxmilieus

Das Redoxmilieu in Lösung hat eine wesentliche Auswirkung auf die Chemie von Radionukliden und insbesondere von Actiniden und muss für eine belastbare Einschätzung von Radionuklidlöslichkeit, Radionuklidspeziation, Radionuklidsorption und Radionuklidquelltermen zuverlässig beschrieben werden. Die in diesem Bericht analysierte oxische bzw. anoxische Korrosion von Eisen steht somit nicht nur im Zusammenhang mit der Wasserstoffbildung, sondern ist auch direkt mit dem potentiellen Verhalten der Radionuklide in den ELK der Schachanlage Asse II korreliert. Eine falsche Einschätzung der in einer kammer-spezifischen Salzlösung dominant vorliegenden Elementoxidationsstufen wird allgemein zu einer völlig falschen Einschätzung der Radionuklidgeochemie führen.

Actiniden können in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen. Wie in Abbildung 3 veranschaulicht, sind in wässrigen Lösungen unter stark reduzierenden bis hin zu stark



Bundesamt für Strahlenschutz

Kenntnisstand zu Metallkorrosion in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 43 von 43
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGB	RZ	0002	00	Stand: 28.03.2017

oxidierenden Bedingungen Actiniden prinzipiell in den Oxidationsstufen (III), (IV), (V) und (VI) relevant, wobei nicht alle Actiniden in allen Oxidationsstufen auftreten können. Unter stark reduzierenden Bedingungen werden nur drei- und vierwertige Actiniden erwartet, höhere Oxidationsstufen sind in redox-neutralen oder oxidierenden Bedingungen relevant. Dieses Verhalten wird qualitativ auch für hochsalinare Lösungen gefunden.

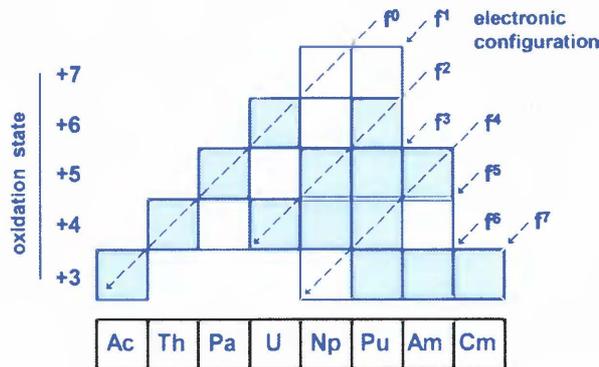


Abbildung 3: Oxidationsstufen von Actiniden in wässriger Lösung (aus Altmaier et al., 2013).

Actiniden der gleichen Oxidationsstufe zeigen in erster Näherung ein analoges chemisches Verhalten. Wie in Abbildung 4 für Systeme bei Abwesenheit komplexbildender Liganden gezeigt, ist die Löslichkeit von Radionukliden ganz entscheidend von ihrer Oxidationsstufe abhängig. Die unter redox-neutralen Bedingungen hauptsächlich vierwertigen Actiniden (z.B. Th(IV), Pu(IV)) zeigen über einen sehr großen pH-Bereich sehr niedrige Löslichkeiten. Dreiwertige Actiniden, die bei stark reduzierenden Bedingungen dominieren, sind in alkalischen Bedingungen ebenfalls sehr schwer löslich, die Löslichkeit steigt bei pH-Werten kleiner ca. pH 9 jedoch sehr stark an. Actiniden in fünf- und sechswertiger Oxidationsstufe (hauptsächlich oxidierende Bedingungen) besitzen allgemein eine deutlich höhere Löslichkeit als die niedrigen Oxidationsstufen (hauptsächlich reduzierende Bedingungen).

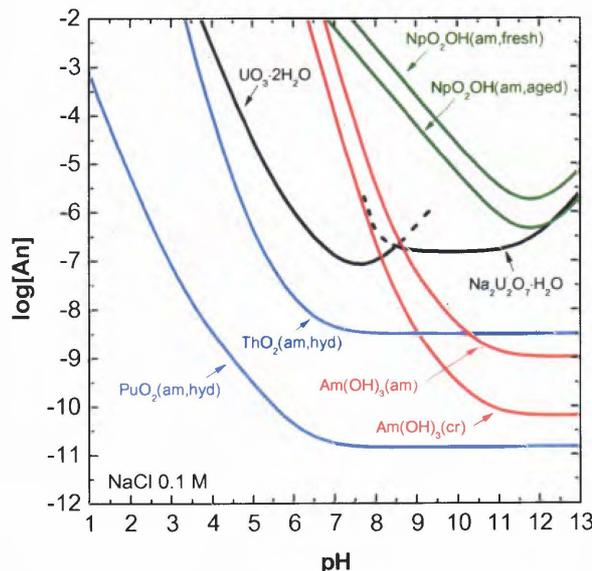


Abbildung 4: Typisches Löslichkeitsverhalten von Actiniden (aus Altmaier und Vercouter, 2012).