



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

Forschungsvorhaben

Chemisch-toxische Stoffe in einem Endlager für hochradioaktive Abfälle

Kurztitel: CHEMOTOX

**AP V: Methoden der Stoffbewertung und
Identifizierung relevanter Stoffe**

Braunschweig, 31.08.2009

Autoren dieses Berichts:

Horst-Jürgen Herbert (GRS mbH)

Helge Moog (GRS mbH)

Mingliang Xie (GRS mbH)

GRS mbH

Theodor-Heuss-Str. 4

38122 Braunschweig

Telefon +49 (0) 531 – 8012 – 0

Fax +49 (0) 531 – 80 12 - 200

Federführung des Arbeitspakets AP V:

GRS mbH

Koordinator des Forschungsprojekts:

Öko-Institut e.V.

Kooperationspartner des Verbundprojekts:

DBE TECHNOLOGY GmbH

GRS mbH

Öko-Institut e.V.

AP V: Methoden der Stoffbewertung und Identifizierung
relevanter Stoffe

Das diesem Bericht zugrunde liegende FE-Vorhaben wurde im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie unter den Kennzeichen 02E10387, 02E10397 und 02E10407 durchgeführt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Vorgehensweise	2
3	Betrachtete Abläufe.....	3
3.1	Tonstein.....	3
3.2	Salz	3
4	Randbedingungen der Modellrechnungen.....	5
4.1	Randbedingungen der geochemischen Modellierungen.....	5
4.2	Randbedingungen der Transportmodellierungen.....	7
4.3	1D, 2D oder 3D? – Welche Modellierung für welche Informationen?	8
4.3.1	Beispiele für erlaubte Dimensionsreduzierungen	9
4.3.2	1D-Modellierung	10
4.3.2.1	Geometrie und Modellaufbau	10
4.3.3	2D-Modellierung	11
5	Ergebnisse	14
5.1	Mobilisierung chemisch-toxischer Stoffe	14
5.1.1	Reaktiver Stofftransport.....	27
5.2	Transport mobiler Schadstoffe	28
5.2.1	1D-Transportmodellierung.....	28
5.2.1.1	1D-Transport durch Bentonit	28
5.2.1.2	1D-Transport durch Opalinuston	33
5.2.2	2D-Transportmodellierung.....	35
5.2.2.1	Vergleich zwischen 1D- und 2D-Transportmodellierung	35
5.2.2.2	2D-Transport durch den Opalinuston	36
6	Zusammenfassung.....	49
7	Literaturverzeichnis	52

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Fluidtransport bei achsensymmetrischer Geometrie.....	9
Abb. 2	Modellaufbau für die 1D-Transportmodellierung (liegend dargestellt) ...	10
Abb. 3	Modellkonzept für den 2D-Transport, links Vertikalschnitt, rechts Draufsicht.	12
Abb. 4	Symmetrischer Modellaufbau und Diskretisierung für die 2D-Transportmodellierung im Opalinuston	12
Abb. 5	Wasserverbrauch und Entwicklung von pH und Eh bei der vollständigen Auflösung von drei BSK3-Behältern in OPW	22
Abb. 6	Entwicklung der Lösungszusammensetzung bei der vollständigen Auflösung von drei BSK3-Behältern in OPW	22
Abb. 7	Entwicklung der Lösungszusammensetzung bei der vollständigen Auflösung von drei BSK3-Behältern in OPW	23
Abb. 8	Entwicklung der Bodenkörper bei der vollständigen Auflösung von drei BSK3-Behältern in OPW	24
Abb. 9	Wasserverbrauch und Entwicklung von pH und Eh bei der vollständigen Auflösung von drei BSK3-Behältern in IP21-Lösung	24
Abb. 10	Entwicklung der Lösungszusammensetzung bei der vollständigen Auflösung von drei BSK3-Behältern in IP21-Lösung	25
Abb. 11	Entwicklung der Lösungszusammensetzung bei der vollständigen Auflösung von drei BSK3-Behältern in IP21-Lösung	26
Abb. 12	Entwicklung der Bodenkörper bei der vollständigen Auflösung von drei BSK3-Behältern in IP21-Lösung	27
Abb. 13	Normalisierte Konzentrationsprofile von Ni, U, Sn und V nach 1 Mio. Jahren	31
Abb. 14	Einfluss der K_D -Werte von Kationen auf die Konzentrationsprofile nach 1 Mio. Jahren.....	32
Abb. 15	Einfluss der K_D -Werte von Anionen auf die Konzentrationsprofile nach 1 Mio. Jahren.....	33
Abb. 16	Zeitlicher Verlauf der Vanadium-Ausbreitung durch Opalinuston in Abhängigkeit von der Art der Transportmodellierung.....	36
Abb. 17	V-Konzentrationsprofile in OPW nach 1 Mio. a: (a) - isotrop (links), (b) - anisotrop (rechts).....	37
Abb. 18	Sr-Konzentrationsprofil in OPW nach 1.000.000 a	39
Abb. 19	As-Konzentrationsprofile in OPW: (a) - 1.000 a, (b) - 10.000 a, (c) - 100.000 a, (d) – 1.000.000 a, Beurteilungswert: 0,01 mg/kg H ₂ O.....	40
Abb. 20	B-Konzentrationsprofile in OPW: (a) - 1.000 a, (b) - 10.000 a, (c) - 100.000 a, (d) – 1.000.000 a, Beurteilungswert 0,74 mg/kg H ₂ O.....	41

Abb. 21	Mo-Konzentrationsprofile in OPW: (a) 100.000 a und (b) 1.000.000 a .	42
Abb. 22	V-Konzentrationsprofile in NaCl-Lösung: (a) - 1.000 a, (b) - 10.000 a, (c) – 100.000 a, (d) – 1.000.000 a, Beurteilungswert: 0,004 mg/kg H ₂ O	44
Abb. 23	Cr-Konzentrationsprofile in NaCl-Lösung: (a) - 1.000 a, (b) - 10.000 a, (c) - 100.000 a, (d) – 1.000.000 a, Beurteilungswert: 0.007 mg/kg H ₂ O.	45
Abb. 24	As-Konzentrationsprofile in NaCl-Lösung: (a) - 1.000 a, (b) - 10.000 a, (c) - 100.000 a, (d) – 1.000.000 a, Beurteilungswert: 0.01 mg/kg H ₂ O.	46
Abb. 25	B-Konzentrationsprofile in NaCl-Lösung: (a) - 1.000 a, (b) - 10.000 a, (c) - 100.000 a, (d) – 1.000.000 a, Beurteilungswert: 0.74 mg/kg H ₂ O..	47
Abb. 26	Mo-Konzentrationsprofile in NaCl-Lösung: (a) 100.000 a (links) und (b) 1.000.000 b (rechts)	48

Tabellenverzeichnis

Tab. 1	Chemische Zusammensetzung eines BSK3-Behälters mit den Brennstäben von je drei abgebrannten DWR-Brennelementen	6
Tab. 2	Zusammensetzungen der in den Modellierungen eingesetzten Lösungen (in [mol/kg H ₂ O])	7
Tab. 3	Effektive Diffusionskoeffizienten D_e und Sorptionskonstanten K_D von Opalinuston und Bentonit, aus <NAGRA 2002>	8
Tab. 4	Materialeigenschaften von Bentonit und Opalinuston, aus <NAGRA 2002>	10
Tab. 5	Lösungszusammensetzungen nach der vollständigen Auflösung von drei BSK3-Behältern in OPW, NaCl- und IP21-Lösung und der Bildung von 1,5 m ³ Schadstoff-Lösung - Vergleich mit Beurteilungswerten.....	16
Tab. 6	Ausgeschiedene Bodenkörper und wässrigen Spezies in Lösung (nur die $>10^{-14}$ Mol/kg H ₂ O) nach der Auflösung von drei BSK3-Behältern in OPW, NaCl- und IP21-Lösung und der Bildung von 1,5 m ³ Schadstoff-Lösung	17
Tab. 7	Chemisches Inventar von drei BSK3-Behältern, und Menge der, nach der vollständigen Auflösung in OPW, NaCl- und IP21-Lösung, und der Bildung von in 1,5 m ³ Schadstoff-Lösung, in den ausgeschiedenen Bodenkörpern fixierten Elemente	18
Tab. 8	Chemisches Inventar von drei BSK3-Behältern und mobiler Anteil in 1,5 m ³ Schadstoff-Lösung nach der vollständigen Auflösung in OPW, NaCl- und IP21-Lösung	19

Braunschweig

Tab. 9	Vergleich der entstehenden Lösungsmengen und Zusammensetzungen der resultierenden Schadstoff-Lösungen nach der vollständigen Auflösung von drei BSK3-Behältern in OPW bei unterschiedlichem Lösungsangebot; Variante A: Wassergehalt reicht gerade aus, um das gesamte Eisen zu korrodieren, Variante B: Wassergehalt ist um ca. 1,5 m ³ größer als die, für die vollständige Korrosion, benötigte Mindestmenge	20
Tab. 10	Vergleich der Konzentrationen der als Kationen in Lösung vorliegenden Elemente nach vollständiger Auflösung von drei BSK3-Behältern in OPW im Einlagerungsbohrloch nach Durchgang durch 30 m Bentonit (z=0 m: im Bohrloch, z=30 m: am Ende der Transportstrecke)	29
Tab. 11	Vergleich der Konzentrationen der als Anionen in Lösung vorliegenden Elemente nach vollständiger Auflösung von drei BSK3-Behältern in OPW im Einlagerungsbohrloch und nach Durchgang durch 30 m Bentonit (z=0 m: im Bohrloch, z=30 m: am Ende der Transportstrecke)	29
Tab. 12	Vergleich der Schadstoffkonzentrationen mit Beurteilungswerten [in mg/kg H ₂ O] nach Durchgang durch 30 m Bentonit nach 1 Mio. Jahren	30
Tab. 13	Vergleich der Kationenkonzentrationen in Lösung nach vollständiger Auflösung von drei BSK3-Behältern in OPW im Einlagerungsbohrloch und nach Durchgang durch 30 m Opalinuston (z=0 m: im Bohrloch, z=30 m: am Ende der Transportstrecke)	33
Tab. 14	Vergleich der Anionenkonzentrationen in Lösung nach vollständiger Auflösung von drei BSK3-Behältern in OPW im Einlagerungsbohrloch und nach Durchgang durch 30 m Opalinuston (z=0 m: im Bohrloch, z=30 m: am Ende der Transportstrecke)	34
Tab. 15	Vergleich der Schadstoffkonzentration mit Beurteilungswerten am Ende von 30 m Opalinuston nach 1 Mio. Jahren [in mg/kg H ₂ O]	34
Tab. 16	Vergleich von Schadstoffkonzentrationen [mg/kg H ₂ O] mit Beurteilungswerten am Ende von 30 m Opalinuston nach 1 Mio. Jahren (OPW-Fall)	38
Tab. 17	Vergleich von Schadstoffkonzentrationen [mg/kg H ₂ O] mit Beurteilungswerten am Ende von 30 m Opalinuston nach 1 Mio. Jahren (NaCl-Fall).....	43

Anlagen

Dokumentation der verwendeten Datenbasis und der Outputdateien in separatem Anlagenband

1 Einleitung

Die in APIII vorgestellten Werkzeuge zur Modellierung der Mobilisierung und des Transports chemisch-toxischer Stoffe in einem Endlager für hochradioaktive Abfälle sollten im AP V in exemplarischen Modellrechnungen eingesetzt und ihre Anwendbarkeit demonstriert werden. Ausgehend von Inventarangaben wurden geochemische Modellrechnungen zur Mobilisierung chemisch-toxischer Stoffe in Ton- und Salzformationen durchgeführt. Der diffusive Transport der mobilen Schadstoffe durch eine Tonsteinformation wurde mit den spezifischen Ton-Werkzeugen, in ein- und zweidimensionalen Rechnungen demonstriert. Der Transport durch Salzformationen wurde in dieser Arbeit nicht betrachtet.

Über den Vergleich der berechneten Schadstoffmengen am Ende der Transportstrecke durch die Tonformation mit Beurteilungswerten wurden relevante Schadstoffe identifiziert. Die Ableitung und Begründung der herangezogenen Beurteilungswerte erfolgte in AP IV. Aus dem Vergleich ergaben sich die Schadstoffe, die nach heutigem Kenntnisstand und unter den in dieser Arbeit gewählten Randbedingungen (Inventar, Feststoff-Lösungs-Verhältnis, Szenario) relevant sind, bzw. bei denen eine Vertiefung des Wissensstandes notwendig ist. Die Ergebnisse dieser Modellrechnungen und ihre Belastbarkeit wurden diskutiert.

Die in diesem Bericht dargestellten Ergebnisse zum AP V dienen dem Zweck, die Leistungsfähigkeit vorhandener Werkzeuge und Daten zu demonstrieren. Es handelt sich um Modellrechnungen, mit denen die Auswirkungen relevanter Effekte auf die erhaltenen Ergebnisse demonstriert werden. Die Ergebnisse sollten daher unter sorgfältiger Berücksichtigung der Modellbedingungen interpretiert und nicht verallgemeinert werden. Ausdrücklich wird darauf hingewiesen, dass das o. g. Ziel im Vordergrund stand und nicht die Angabe belastbarer Schadstoffmengen für ausgesuchte Szenarien, für ein bestimmtes Wirtsgestein, oder für einen konkreten Standort, angestrebt wurde.

2 Vorgehensweise

Für vergleichende Betrachtungen der Mobilisierbarkeit von Schadstoffen beim Zutritt von Lösungen in Ton und Salzgesteinen musste zunächst das Verhältnis Feststoff zu Lösungsmenge definiert werden (s. Kapitel Randbedingungen der geochemischen Modellierungen 4.1). Danach wurde in einem ersten Schritt angenommen, dass das gesamte Schadstoffinventar im angenommenen Lösungsvolumen vollständig lösbar sei und in der Lösung verbleibt. Diese Konzentrationen wurden mit Beurteilungswerten verglichen. Die Stoffe, die bei dieser überschlägigen Betrachtung den Beurteilungswert nicht überschreiten, können bereits in diesem ersten Schritt als nicht relevant angesehen werden, weil ihre Konzentration beim Transport nur noch weiter absinken können. Dies trifft jedoch für die wenigsten Schadstoffe zu, da das Inventar dafür in der Regel zu groß ist.

In einem zweiten Schritt wurden nur die tatsächlich mobilen Anteile der Schadstoffe durch geochemische Modellrechnungen ermittelt und mit den Beurteilungswerten verglichen. Es wurde angenommen, dass das gesamte Lösungsvolumen instantan zur Verfügung steht und die Auflösung wie in einem idealen Rührkessel erfolgt. Bei der Auflösung der Behälter fällt der überwiegende Teil des ursprünglichen Inventars sofort wieder aus. Schadstoffe werden in Bodenkörpern, die aus den übersättigten Lösungen ausfallen, eingebaut und somit immobilisiert. In der Lösung verbleiben meist nur geringe Mengen von diesen Stoffen, die das Nahfeld verlassen können. Gelöste Schadstoffe, die im Nahfeld die Beurteilungswerte nicht überschreiten, sind nicht relevant, weil ihre Konzentrationen durch den Transport noch weiter reduziert werden.

In einem dritten Schritt wurden die jetzt noch relevanten gelösten Schadstoffe bis an den Rand einer Tonformation transportiert, wo sie in die darüber liegenden Grundwasserschichten übertreten können. Um die resultierenden Effekte besser demonstrieren zu können, wurde der ewG mit einer Schichtdicke von nur 30 m oberhalb des Einlagerungsbohrlochs als sehr geringmächtig angenommen. Die Schadstoffe werden infolge des Konzentrationsgefälles durch den Versatz und die Tonformation transportiert. Es wurde ausschließlich diffusionskontrollierter Transport betrachtet. Die zeitabhängige Ausbreitung der Schadstoffkonzentrationen nach 1.000 a, 10.000 a, 100.000 a und 1.000.000 a wurde dokumentiert. Die Schadstoffkonzentrationen, die am Ende der Transportstrecke die Beurteilungswerte überschreiten, sind als relevant anzusehen und einer vertiefteren Betrachtung zu unterziehen.

3 Betrachtete Abläufe

3.1 Tonstein

Das Konzept, das in Deutschland der Endlagerung hochradioaktiver Abfälle in Tonsteinformationen zugrunde liegt, wurde in den Projekten GEIST <Filbert 2004> und GENESIS <Jobmann 2007> entwickelt. Die zu betrachtenden Szenarien bei einem Endlager im Ton wurden im AP IV kurz beschrieben. Vereinfachte Modellrechnungen zur Mobilisierung und zum Transport chemisch-toxischer Stoffe wurden im Rahmen dieses Vorhabens für die Normalentwicklung durchgeführt.

Die Normalentwicklung geht von einer Aufsättigung der versetzten Einlagerungsbe-
reiche, Strecken und Schächte mit Porenwasser aus der Tonformation aus. Das Porenwasser kann je nach Standort niedrig- bis hochsalinar sein. Im Opalinuston in Süddeutschland weisen die Porenlösungen niedrige Salzgehalte auf. Die Tonsteine Norddeutschlands können wegen der weiten Verbreitung von Zechsteinsalzen, je nach Tiefenlage, auch hohe NaCl-Gehalte, bis hin zur NaCl-Sättigung, aufweisen. Für die in diesem Vorhaben durchgeführten geochemischen Modellrechnungen wurde die Korrosion von BSK3-Behältern durch eine Opalinustonporenlösung (OPW) und eine gesättigte NaCl-Lösung betrachtet.

Nach Einbringung der Abfallbehälter in die 50 m tiefen Einlagerungsbohrlöcher werden diese mit Bentonit verfüllt. Angenommen wurde, dass das Versatzmaterial eine Anfangsporosität von 50 % aufweist. Der verbleibende Hohlraum im Bohrloch kann durch die aus dem umgebenden Gebirge zutretende Porenlösung gefüllt werden. Eine Reduzierung des Porenraums durch Quellvorgänge im Versatzmaterial bei Wasserkontakt wurde nicht berücksichtigt.

Als Transportmechanismus für die mobilen Schadstoffe durch den Versatz und das Wirtsgestein wird bei der Normalentwicklung eines Endlagers im Ton allgemein nur Diffusion angenommen. Entsprechend wurde in diesem Vorhaben der 1D- und 2D-diffusive Transport modelliert.

3.2 Salz

Bei der Normalentwicklung eines Endlagers im Salz kommen die eingelagerten Abfälle nicht mit Lösungen in Kontakt. Entsprechend findet auch keine Mobilisierung und kein Austrag von Schadstoffen aus der Salzformation statt. Es wird vom „vollständigen Einschluss“ ausgegangen.

In diesem Vorhaben wurde jedoch, um auch für den Fall der Endlagerung im Salz Rechnungen durchführen zu können, ein Störfall „Laugenzutritt“ unterstellt und ebenfalls die Mobilisierbarkeit der chemisch-toxischen Stoffen aus drei, mit abgebrannten Brennelementen beladenen, drei BSK3-Kokillen in einem 50 m tiefen Bohrloch, im Kontakt mit salzrelevanten Lösungen, modelliert. In die Rechnungen eingesetzt wurden eine NaCl- und eine IP21-Lösung.

Wie schon gezeigt, wurde auch für die Modellierungen im Ton mit einer NaCl-Lösung gerechnet. In beiden Fällen handelt es sich um die gleiche Lösung, eine Halit-gesättigte NaCl-Lösung. Die Rechnungen mit NaCl-Lösung für Ton und Salz gehen von gleichen Randbedingungen aus und sind daher identisch. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Mobilisierungsrechnungen mit den drei unterschiedlichen Lösungen (OPW und NaCl-Lösung für Ton und NaCl- und IP21-Lösung für Salz) zu erreichen, wurden in allen Rechnungen die gleichen Randbedingungen gewählt und nur die Lösungszusammensetzung variiert. Um die unterschiedliche Mobilisierbarkeit der Schadstoffe in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Ausgangslösung besser vergleichen zu können, wurden die Ergebnisse der Modellierungen mit den drei Lösungen auf die Basis von 1,5 m³ resultierender Reaktionslösung normiert. Diese Annahme dient allein der Vergleichbarkeit der Ergebnisse und hat keine reale Entsprechung in wahrscheinlichen oder zu erwartenden Abläufen.

Diese Rechnungen mit den hochsalinaren Lösungen (NaCl- und IP21-Lösung) sollten zeigen, dass auch für unterstellte, nicht bestimmungsgemäße Abläufe eines Endlagers in Salzformationen die Werkzeuge zur Modellierung der Schadstofffreisetzung vorhanden sind.

Auf eine Transportrechnung im Salz wurde verzichtet. Angemerkt sei jedoch, dass die Werkzeuge für die Berechnung des Transports im Salz ebenso existieren wie für den Transport im Ton. Ausführliche Transportrechnungen für radioaktive Schadstoffe bei unterschiedlichen Szenarien im Salz wurden im Rahmen des Projekts ISIBEL <Buhmann 2008> durchgeführt.

4 Randbedingungen der Modellrechnungen

4.1 Randbedingungen der geochemischen Modellierungen

Ein 50 m tiefes Bohrloch mit einem Durchmesser von 0,46 m ist im gewählten Modell mit drei BSK3-Behältern bestückt. Tab. 1 zeigt die chemische Zusammensetzung dieser Behälter. Der Resthohlraum ist mit einem Buffermaterial mit einer Porosität von 50% versetzt. Ein BSK3-Behälter ist 4,98 m hoch und hat einen Durchmesser von 0,43 m. Aus den Abmessungen der Behälter, des Bohrlochs und der Porosität des Versatzes ergibt sich ein freies Hohlraumvolumen von $3,068 \text{ m}^3$, das sich mit Lösung füllt. Diese Lösung reagiert mit den Behältern. Bei der anaeroben Korrosion wird Wasser verbraucht. Das verbrauchte Wasser kann aus dem Gebirge nachgeliefert werden. Während der Korrosion bilden sich Korrosionsprodukte mit größerem Volumen, die einen Teil des ursprünglichen Hohlraums im Bohrloch ausfüllen. Es wird angenommen, dass am Ende der Korrosion die drei BSK3-Behälter vollkommen aufgelöst sind und sich große Mengen Korrosionsprodukte gebildet haben, die einen Großteil der Schadstoffe gleich wieder fixieren. Der im Bohrloch verbleibende Hohlraum ist am Ende nur noch halb so groß wie zu Beginn der Korrosion und entsprechend mit $1,5 \text{ m}^3$ Lösung gefüllt, die die mobilen Schadstoffe enthält und mit den neugebildeten Bodenkörpern im Gleichgewicht steht. Diese $1,5 \text{ m}^3$ Lösung bilden den Quellterm für die anschließende Transportmodellierung.

Nicht berücksichtigt wurde bei diesen Annahmen, dass die Korrosion der Behälter eine gewisse Zeit dauert (mehrere Tausend Jahre) und dass sich das Volumen des Bentonitbuffers während dieser Zeit durch Quellung und Kompaktion verringern kann. Auch Temperaturänderungen im Einlagerungsbereich wurden nicht berücksichtigt. Die geochemischen Modellierungen wurden für eine Temperatur von 25°C durchgeführt. Für andere, insbesondere höhere Temperaturen, sind die derzeit vorliegenden Datenbasen nur eingeschränkt geeignet, da für viele relevante Systemkomponenten (Elemente, Lösungsspezies, Phasen) nur unzureichend Daten vorliegen. Hier besteht weiterhin Forschungsbedarf. Die Ergebnisse der geochemischen Modellierung gelten für 25°C . Bei den Temperaturen im HAW-Bohrloch von ca. 100°C im Tonstein bzw. ca. 150°C im Salz ist von deutlich höheren Schadstoffgehalten in Lösung auszugehen. Die Lösungen werden jedoch durch den Transport mit zunehmender Entfernung vom Bohrloch bald Gebirgstemperatur annehmen. Sie kühlen also ab und scheiden schadstoffhaltige Bodenkörper aus, bis sich bei Umgebungstemperatur ein neues Gleichgewicht einstellt. Dies liegt zwar auch über 25°C , aber die Unterschiede sind nicht so groß, als dass die Ergebnisse der Modellrechnungen bei 25°C völlig unbrauchbar wären.

Wie in den Kapiteln 3.1 und 3.2 gezeigt, wurden die geochemischen Modellierungen mit OPW, mit gesättigter NaCl-Lösung und mit IP21-Lösung durchgeführt. Die Ergebnisse beziehen sich auf die Konzentrationen in $1,5 \text{ m}^3$ Reaktionslösung. Die Ergebnisse sind direkt vergleichbar. Der Einfluss unterschiedlicher Salzgehalte der Ausgangslösungen wird damit klar ersichtlich.

Die Korrosion der Behälter führt zur Bildung großer Mengen Wasserstoffs. Es wird angenommen, dass dieser Wasserstoff entweichen kann und zu keinem Druckaufbau führt. Diese Annahme beeinflusst das chemische Milieu und damit die Löslichkeit der Schadstoffe.

Die chemische Zusammensetzung eines BSK3-Behälters ist in Tab. 1 dargestellt. In Tab. 2 finden sich die Zusammensetzungen der Ausgangslösungen.

Tab. 1 Chemische Zusammensetzung eines BSK3-Behälters mit den Brennstäben von je drei abgebrannten DWR-Brennelementen

Element	Gehalt [mol]
C	340,44
Si	356,32
Mn	790,94
P	14,04
S	7,26
Ni	694,25
Al	42,93
As	5,39
Cr	1395,86
Cu	27,83
Mo	13,16
N	28,86
Nb	1,09
Sn	62,56
Ti	63,18
V	9,92
B	332,84
Zr	5091,48
UO ₂	6840,63
Al ₂ O ₃	20,89
Fe	48220,16

Tab. 2 Zusammensetzungen der in den Modellierungen eingesetzten Lösungen
 (in [mol/kg H₂O])

Ion	OPW <Pearson 2002> <PTKA-WTE 2006>	NaCl-Lösung <Herbert 2000>	IP21-Lösung <Herbert 2000>
Na ⁺	0,10489	6,099	0,463
K ⁺	0,00080	–	0,557
Mg ²⁺	0,00494	–	4,253
Ca ²⁺	0,00694	–	0,001
Cl ⁻	0,00032	6,099	8,895
SO ₄ ²⁻	0,01148	–	0,314
HCO ₃ ⁻	0,00060	–	–
pH	7,9	6,8	5,8

4.2 Randbedingungen der Transportmodellierungen

Aufgrund ihrer Entstehung in sedimentären Becken sind Tonformationen geschichtet. Die sich daraus ergebenden anisotropen Eigenschaften sind zu berücksichtigen. Parallel zur Schichtung ist der Diffusionskoeffizient größer als senkrecht dazu. Für den Anisotropiefaktor des Opalinustons in Benken wird ein Wert von 2-6 <NAGRA 2002, De Cannière 1996> angegeben.

Für die weiter unten vorgestellten Transportrechnungen wurden Diffusionskoeffizienten und Sorptionskonstanten (K_D-Werte) aus der Literatur verwendet (Tab. 3).

Auffällig ist, dass für Diffusionsgeschwindigkeiten der kationisch auftretenden Elemente einheitlich 5*10⁻¹¹ m²/s parallel zur Schichtung und 1*10⁻¹¹ m²/s senkrecht zur Schichtung angenommen werden. Die Diffusionsgeschwindigkeiten der Anionen sind kleiner. Sie liegen bei 5*10⁻¹² m²/s parallel bzw. bei 1*10⁻¹² m²/s senkrecht zur Schichtung (Tab. 3). Die Diffusionsgeschwindigkeiten der Kationen in kompaktiertem Bentonit sind um eine Zehnerpotenz größer als im Tonstein, während sie für Anionen in der gleichen Größenordnung liegen.

K_D-Werte gibt es nur wenige. Eine Differenzierung nach Spezies findet nicht statt. Zu beachten ist, dass einige Elemente je nach geochemischem Milieu sowohl anionisch, als Neutralteilchen oder auch kationisch auftreten können (z.B. Al: Al³⁺, Al(OH)₃, Al(OH)₄⁻) und damit je nach Milieu gänzlich andere Diffusionseigenschaften aufweisen. Dies wird in Transportmodellen derzeit nicht berücksichtigt. In welchem Ausmaß die Modellierungsergebnisse hiervon beeinflusst werden ließe sich über eine Unsicherheitsanalyse feststellen, die aber außerhalb des Rahmens dieses Vorhabens läge.

Tab. 3 Effektive Diffusionskoeffizienten D_e und Sorptionskonstanten K_D von Opalinuston und Bentonit, aus <NAGRA 2002>

Element	Opalinuston			Bentonit	
	K_D (m^3/kg)	D_e (m^2/s)		K_D (m^3/kg)	D_e (m^2/s)
		horizontal	senkrecht		
Al	0	$5,0 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-11}$	0	$2,0 \times 10^{-10}$
As	0	$5,0 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-12}$	0	$3,0 \times 10^{-12}$
B	0	$5,0 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-12}$	0	$3,0 \times 10^{-12}$
C	0,001	$5,0 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-12}$	6×10^{-5}	$3,0 \times 10^{-12}$
Ca	0,001	$5,0 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-11}$	0,003	$2,0 \times 10^{-10}$
Cl	0	$5,0 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-12}$	0	$3,0 \times 10^{-12}$
Cr	0	$5,0 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-11}$	0	$2,0 \times 10^{-10}$
Cu	0	$5,0 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-11}$	0	$2,0 \times 10^{-10}$
Fe	0	$5,0 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-11}$	0	$2,0 \times 10^{-10}$
H	0	$5,0 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-11}$	0	$2,0 \times 10^{-10}$
K	0	$5,0 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-11}$	0	$2,0 \times 10^{-10}$
Mg	0	$5,0 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-11}$	0	$2,0 \times 10^{-10}$
Mn	0	$5,0 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-11}$	0	$2,0 \times 10^{-10}$
Mo	0,01	$5,0 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-12}$	0	$3,0 \times 10^{-12}$
N	0	$5,0 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-12}$	0	$3,0 \times 10^{-12}$
Na	0	$5,0 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-11}$	0	$2,0 \times 10^{-10}$
Ni	0,9	$5,0 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-11}$	0,2	$2,0 \times 10^{-10}$
O	0	$5,0 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-12}$	0	$3,0 \times 10^{-12}$
P	0	$5,0 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-12}$	0	$3,0 \times 10^{-12}$
S	0	$5,0 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-12}$	0	$3,0 \times 10^{-12}$
Si	0	$5,0 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-12}$	0	$3,0 \times 10^{-12}$
Sn	100	$5,0 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-11}$	800	$2,0 \times 10^{-10}$
Ti	0	$5,0 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-11}$	0	$2,0 \times 10^{-10}$
U	20*	$5,0 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-11}$	40	$2,0 \times 10^{-10}$
V	0	$5,0 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-11}$	0	$2,0 \times 10^{-10}$

Für die Zukunft ist zu überlegen, wie die Elementspeziation bei der Berücksichtigung von Diffusionsprozessen besser berücksichtigt werden kann.

4.3 1D, 2D oder 3D? – Welche Modellierung für welche Informationen?

Die wahre Welt ist dreidimensional mit inhomogenen Materialeigenschaften und Eingangsrandbedingungen. Daher liefern 3D-Modelle prinzipiell die der Realität am nächsten kommende Abbildung der tatsächlich ablaufenden Prozesse. Ob eine Reduzierung der Dimensionalität erlaubt oder gar erforderlich ist, kann nur durch eine tiefgehende Analyse des jeweiligen Anwendungsfalls beantwortet werden.

Reduzierungen sind vor allem in Fällen von räumlichen Symmetrien entlang der Transportrichtung erlaubt, bei denen die Hinzunahme einer weiteren Dimension nur

eine vernachlässigbare Änderung am modellierten Gesamtgeschehen verursacht. Eine Reduzierung kann hingegen erforderlich sein, wenn die für die 3D-Modellierung benötigten Ausgangsdaten nicht verfügbar sind oder das Rechenproblem (noch) zu umfangreich ist (also nicht vertretbar hohe Rechenzeiten erfordert), um es als 3D-Modell zu behandeln.

4.3.1 Beispiele für erlaubte Dimensionsreduzierungen

Für manche Problemanalysen reichen in der Praxis vereinfachte Modelle aus (Abb. 1). Schächte und Strecken eines Endlagers werden mit homogenen Versatzmaterialien auf der Basis von Ton oder Salz verschlossen. Die Transportparameter dieser Materialien sind derart, dass der Transport durch den Versatz schneller abläuft als durch das Wirtsgestein. Für die Analyse des Schadstofftransports durch einzelne Strecken, Schächte oder Bohrlöcher ist eine 1D-Modellierung völlig ausreichend und mit Hilfe analytischer Lösungen der zugrundeliegenden Transportgleichungen einfach, effizient und präzise.

Eine 2D-Modellierung wird benötigt, wenn der Transport senkrecht zur interessierenden Haupttransportrichtung nicht mehr vernachlässigbar bzw. inhomogen ist. Dies kann in anisotropen Medien, wie geschichteten Tonformationen, der Fall sein. Die Anisotropie führt zu einer deutlich schnelleren Schadstoffausbreitung in horizontaler Richtung.

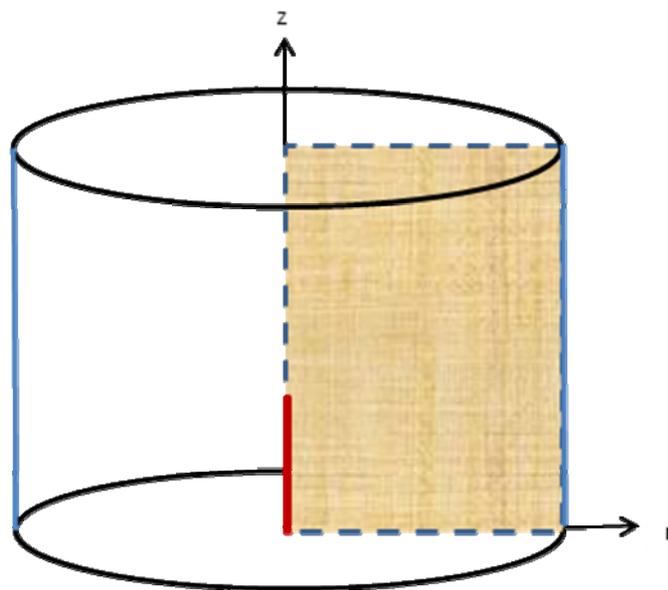


Abb. 1 Fluidtransport bei achsensymmetrischer Geometrie

In der vorliegenden Untersuchung wird die 1D-Modellierung für die Simulation des Schadstofftransports durch den Versatz und durch das Wirtsgestein eingesetzt. Damit werden die Auswirkungen unterschiedlicher Diffusionskoeffizienten und K_D -

Werte des Versatzmaterials Bentonit und des Wirtsgesteins Ton aufgezeigt. 1D-Modellierungen bilden immer den Ausgangspunkt für die komplexeren 2D- und 3D-Modellierungen. 2D-Modellierungen wurden für die Beschreibung des Transports durch das anisotrope Wirtsgestein durchgeführt.

4.3.2 1D-Modellierung

Eine 1D-Modellierung dient der Überprüfung, ob, wann und welche Schadstoffe in diesem vereinfachten Modell innerhalb eines Zeitraumes von 1 Mio. Jahren eine vorgegebenen Schichtdicke überwinden. Da in diesem Modell keine Diffusion in seitlicher Richtung berücksichtigt wird, ergeben sich Überschätzungen der Konzentrationen. Überwinden einzelne oder viele Schadstoffe diese Strecke, dann ist es sinnvoll, mit einer aufwändigeren 2D-Modellierung den seitlichen Ausbreitungseffekt einzubeziehen.

4.3.2.1 Geometrie und Modellaufbau

Abb. 2 zeigt das Modell für den eindimensionalen Transport. In rot ist der Behälter (Kanister), d.h. die Quelle, dargestellt und in gelb der Transportweg durch 30 m Bentonit bzw. Opalinuston oberhalb des Einlagerungsbohrlochs. Der rechte Rand des Modells ist frei eingesetzt, d.h. ohne Schadstoffaustritt aus dem Rand.

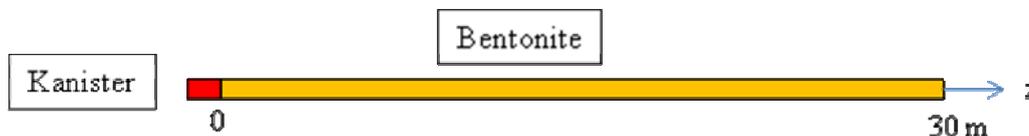


Abb. 2 Modellaufbau für die 1D-Transportmodellierung (liegend dargestellt)

Die Materialeigenschaften für Bentonit und Opalinuston sind in Tab. 4 aufgelistet. Die Konzentrationen am Kanister (c_0) bleiben konstant. Infolge des Transportes durch die Bentonit-/Tonsäule ändern sich die Konzentrationen (c) mit der Zeit und dem Ort (z).

Tab. 4 Materialeigenschaften von Bentonit und Opalinuston, aus <NAGRA 2002>

Parameter		Bentonit	Opalinuston
Trockendichte	kg/m ³	1600	2394
Effektive Porosität für Kationen	-	0,36	0,12
Effektive Porosität für Anionen	-	0,05	0,06

4.3.3 2D-Modellierung

Die analytischen Rechenergebnisse mit dem 1D-Modell zeigen zwar, dass Bentonit und Opalinuston die Schadstoffausbreitung sehr effektiv verzögern. Da jedoch unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten parallel und senkrecht zur Schichtung des Tonsteins in der 1D-Modellierung nicht betrachtet werden können, erreichen einige Schadstoffe nach einer Transportzeit von 1 Mio. Jahren das Ende der Transportstrecke, obwohl sie dies bei einer realitätsnäheren Betrachtung möglicherweise nicht täten. Mit einer 2D-Rechnung lässt sich berücksichtigen, welchen Effekt die Ausbreitung der Schadstoffe in horizontaler Richtung hat, also senkrecht zur mit der im 1D-Modell betrachteten vertikalen Ausbreitungsrichtung.

Würde die Diffusion durch den Opalinuston isotrop verlaufen, wäre die Ausbreitung nach oben über dem Einlagerungsbohrloch äquivalent zur 1D-Modellierung, weil der Konzentrationsgradient entlang dieser vertikalen Zentrallinie der Gleiche ist. Der Transport senkrecht zur Schichtung verläuft aber deutlich langsamer als parallel dazu. Als Konsequenz wird die Konzentration entlang der Zentrallinie über dem Bohrloch verdünnt. Dieser Effekt ist am Anfang sehr ausgeprägt, wird aber schwächer, sobald die horizontale Schadstoffausbreitung die seitliche Begrenzung erreicht. Dies führt zu geringeren Konzentrationen am Ende der Transportstrecke.

Geometrie und Modellaufbau

Die geometrischen Daten für die 2D-Modellierung wurden aus dem von der DBE entwickelten Endlagerkonzept übernommen, wie es in <Rübel 2007, PTKA-WTE 2006> beschrieben wurde. Der Abstand zwischen den Einlagerungsbohrlöchern und die maximale Behälterzahl pro Bohrloch wurden in Abhängigkeit von den thermischen Eigenschaften der Tonformationen ermittelt. Eine Temperaturobergrenze von 100°C im Bentonit wurde dabei zugrunde gelegt. Danach können im Opalinuston drei und in norddeutschen Tonen fünf BSK3-Behälter in ein Bohrloch eingelagert werden. Die so ermittelten Entfernungen zwischen den hexagonal angeordneten Bohrlöchern führt zu einer Grundfläche der Referenzzelle von 2.165,1 m² <Rübel 2007>. Bei einem zylindrischen Modell ergibt sich hieraus ein Radius von 26,25 m (Abb. 3).

Geht man davon aus, dass die Entfernung zwischen zwei Bohrlöchern 26,25 m beträgt und oberhalb des Bohrlochs noch 30 m (niedrigster denkbarer Abstand, kleiner als Mindestabstand gemäß <AkEnd 2002>) bis an das Ende der Transportstrecke liegen, ergibt sich für ein Einlagerungsbohrloch ein (zylinderförmiges) Gebirgsvolumen von

$$26,25^2 \times 3,14 \times 30 = 64.910 \text{ m}^3$$

Basierend auf dieser symmetrischen Geometrie und den Materialeigenschaften wurde ein 2D-Modell für den Schadstofftransport im Opalinuston aufgestellt (Abb. 4).

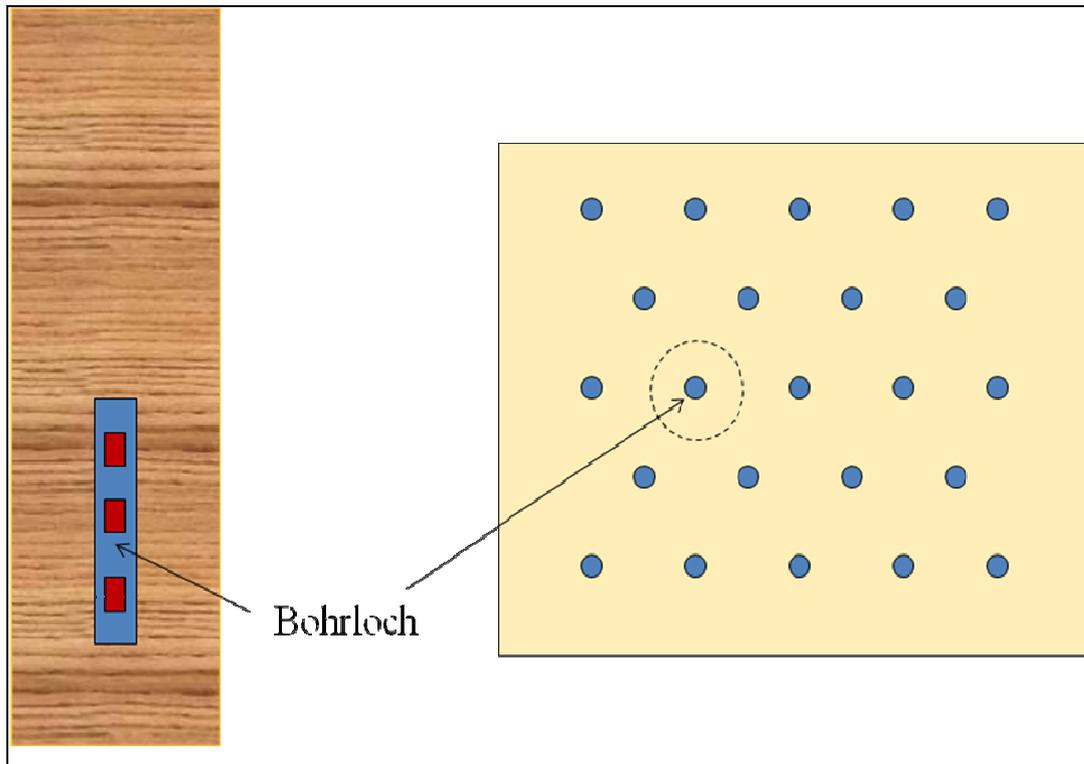


Abb. 3 Modellkonzept für den 2D-Transport, links Vertikalschnitt, rechts Draufsicht.

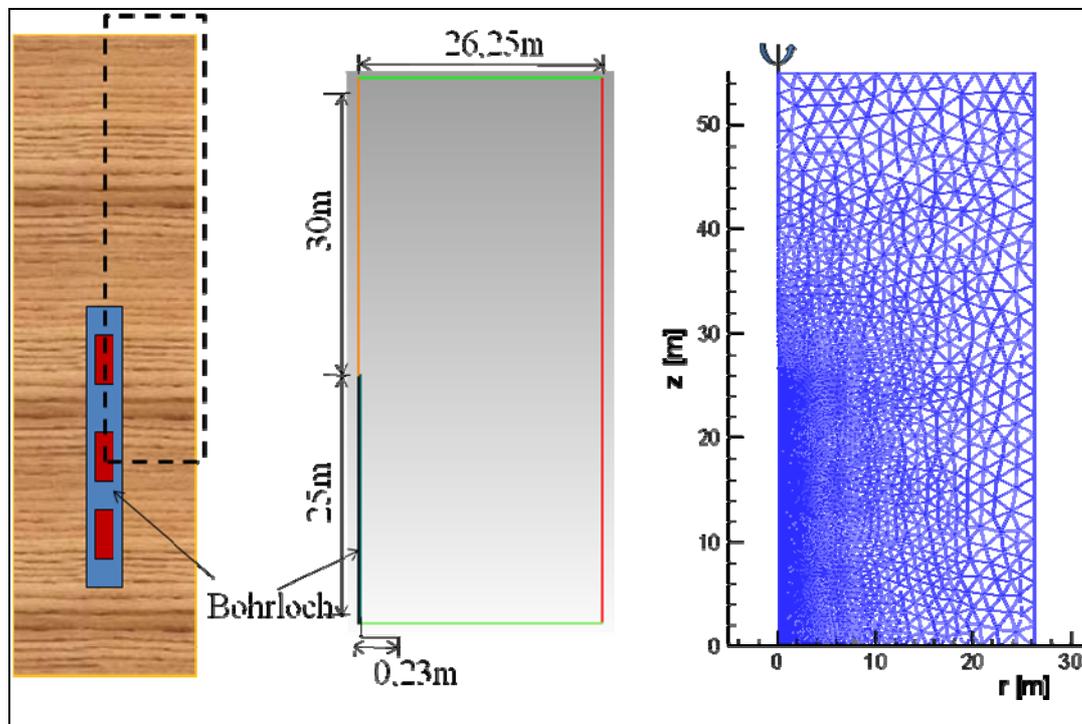


Abb. 4 Symmetrischer Modellaufbau und Diskretisierung für die 2D-Transportmodellierung im Opalinuston

In der Mitte des Modells befindet sich das 50 m tiefe vertikale Einlagerungsbohrloch mit einem Durchmesser von 0,46 m. Darin sind drei Behälter gleichmäßig verteilt. Aufgrund der symmetrischen Geometrie wurde ein Viertel des Modells berechnet. Beim unterstellten Eindringen des Porenwassers aus dem umgebenden Gebirge setzt die Auflösung der Behälter ein und die resultierende schadstoffhaltige Lösung kann den Rand des Bohrlochs unbehindert erreichen. Die Konzentration aller Schadstoffe bleibt nach Beendigung der Reaktionen und Einstellung des Gleichgewichtes über die Zeit konstant. Es wird ausschließlich diffusiver Transport betrachtet. Die Materialeigenschaften des Opalinustons sind in Tab. 4 aufgelistet.

5 Ergebnisse

5.1 Mobilisierung chemisch-toxischer Stoffe

Die geochemischen Modellrechnungen wurden mit dem Programm ChemApp und mit den in Anlage 1 aufgelisteten und im Arbeitspaket III „Wissenschaftliche Grundlagen“ beschriebenen und thermodynamischen Daten durchgeführt (siehe APIII in Anhang 3 des Forschungsberichts). In Tab. 5 sind die Zusammensetzungen der Lösungen angegeben, die sich nach der vollständigen Auflösung von drei mit je drei Brennelementen beladenen BSK3-Behältern ergeben. Die Reaktionen mit OPW-, NaCl- und IP21-Lösung wurden dabei so modelliert, dass nach der vollständigen Auflösung der Behälter jeweils 1,5 m³ Restlösung entstand. Für eine solche Menge Schadstofflösung steht den Annahmen zufolge im Einlagerungsbohrloch nach Auflösung der Behälter und Bildung von Korrosionsprodukten noch ein entsprechendes Resthohlraumvolumen zur Verfügung.

Die rechen-technische Realisierung erfolgte aus praktischen Gründen durch schrittweise Zugabe kleiner Feststoffmengen zur vorgegebenen Gesamtmasse Lösung. Dies führt im Endeffekt zur gleichen Lösungs- und Feststoffkomposition wie bei einer rechnerisch schwierigeren schrittweisen Zugabe der eindringenden Lösung zur Gesamt-Feststoffmasse.

Die Konzentrationen in den drei resultierenden Lösungen wurden in mol/kg H₂O und in mg/l angegeben und mit den Beurteilungswerten verglichen, die sich aus Geringfügigkeits-Schwellenwerten ergeben (Tab. 5). Überschreitungen der Beurteilungswerte wurden durch Fettdruck hervorgehoben.

In der ersten Zeile der Tab. 5 wird angegeben, welche Menge Ausgangslösung reagiert, um am Ende der Reaktion 1,5 m³ Restlösung zu ergeben. Da OPW mehr Wasser pro Liter Lösung enthält als NaCl- und IP21-Lösung, wird von dieser Lösung weniger verbraucht als von den höher salinaren Lösungen. Die NaCl-Lösung enthält mehr Wasser als die IP21-Lösung; entsprechend weniger NaCl-Lösung wird gebraucht als IP21-Lösung, um auf die gleiche Restlösungsmenge zu kommen.

In Tab. 6 wurden die bei den betrachteten Reaktionen gebildeten Bodenkörper und die in Lösung verbliebenen wässrigen Spezies zusammengestellt. Tab. 7 zeigt das chemische Inventar der aufgelösten drei BSK3-Behälter und der gebildeten Bodenkörper mit den darin fixierten Schadstoffmengen. In Tab. 8 wurde das Inventar mit den mobilen (in Lösung verbleibenden) Schadstoffmengen verglichen. Aus Tab. 7 und Tab. 8 wird deutlich, dass der überwiegende Teil der Schadstoffe in Bodenkörpern fixiert wird und nur ein kleiner Teil mobil ist. Dabei ist darauf hinzuweisen, dass 100,00% gefällter Stoff nicht wirklich vollständige Fällung des Inventars bedeutet, sondern nur durch die Rundung auf zwei angezeigte Nachkommastellen zustande kommt. In Wirklichkeit verbleibt auch in solchen Fällen noch ein, wenn auch sehr geringer, Teil in Lösung. Für den interessierten Leser lassen sich diese nicht ange-

zeigten Nachkommastellen aus den Ausgabedateien der Rechnungen (siehe Anlagen 2 – 4 zu diesem Bericht) rekonstruieren.

Bei geringem Lösungsangebot wird die zutretende Lösung durch die Korrosion relativ schnell verbraucht. Ohne einen ausreichenden Nachschub an Lösung kommt es zu einer Reduzierung der Lösungsmenge und gleichzeitig zu einem starken Anstieg der Ionenstärke, also des Salzgehaltes in der Restlösung. Dieser Prozess setzt sich fort, bis das gesamte Wasser verbraucht ist. Bei diesem Schritt des Prozesses hat eine teilweise Umverteilung der Schadstoffe stattgefunden. Ein Teil der Schadstoffe befindet sich im noch unkorrodierten Bereich des Behälters, ein anderer Teil in den neugebildeten Bodenkörpern. Ohne weiteren Lösungszufluss kann eine schadstoffbeladene Lösung nur dann dauerhaft existieren, wenn das Lösungsangebot größer ist als für die vollständige Korrosion der Behälter erforderlich. Solange die Korrosion aber nicht aufgrund vollständigen Wasserverbrauchs abgeschlossen ist, und auch wenn der Lösungszufluss schneller ist als der Verbrauch durch Metallkorrosion, ist von schadstoffhaltigen Lösungen im Nahfeld auszugehen. Tab. 9 zeigt beispielhaft, wie unterschiedlich die Lösungszusammensetzungen sein können, die sich bei unterschiedlichem Angebot von Ausgangslösung ergeben.

Abb. 5 bis Abb. 12 zeigen die Lösungsentwicklung bei der Reaktion von OPW und IP21-Lösung mit drei BSK3-Behältern. Das Lösungsangebot reicht aus, um die Behälter vollständig zu korrodieren und $1,5 \text{ m}^3$ Restlösung zu bilden. Die Abbildungen zeigen den Reaktionsweg beim instantanen Kontakt von $6,6 \text{ m}^3$ OPW bis zur Bildung von $1,5 \text{ m}^3$ Schadstofflösung (vergl. Variante B in Tab. 9). Ein solches Szenario ist nicht wahrscheinlich, da der Lösungszutritt advektionskontrolliert ist und daher nur langsam erfolgt.

Die berechneten Lösungskonzentrationen in Tab. 5 spiegeln den Wissensstand wider, wie er sich in der verwendeten Datenbasis niedergeschlagen hat. In der Regel wurde davon ausgegangen, dass die für ein Element jeweils berechneten schwerstlöslichen Phasen auch tatsächlich auftreten. Diese Annahme ist für sehr lange Zeiträume zwar sicher richtig, kann aber bei kinetisch kontrollierten Korrosions-, Fällungs- und Umwandlungsprozessen zu einer massiven Unterbewertung der möglichen Lösungskonzentrationen führen. So sind Magnetit (Fe_3O_4), Eskolait (Cr_2O_3) oder Heazlewoodit (Ni_3S_2) zweifelsfrei stabile Minerale, ob sie sich aber direkt bei der Korrosion von BSK3 in OPW oder IP21-Lösung bilden, ist mehr als zweifelhaft. In den meisten Fällen werden zunächst nicht die stabilsten Phasen gebildet, sondern jene Verbindungen, deren Bildungskinetik am günstigsten ist. Die Löslichkeit dieser Verbindungen ist zum Teil erheblich höher, und sie bestimmen die Lösungskonzentration eines Elements so lange, wie noch keine vollständige Umwandlung in eine stabilere Phase stattgefunden hat. Die Erfahrung zeigt zudem, dass die Anzahl der diskreten Phasen in Vielelementsystemen häufig wesentlich kleiner ist, als es die Modellierung vermuten lässt <Grauer 1997>. Gerade Nebenelemente, die in kleinerem Umfang in den Reaktanden vorliegen, bilden keine eigenen Phasen, sondern werden häufig in andere, in viel größerem Umfang vorliegende, Phasen eingebaut oder auf ihnen sorbiert.

Tab. 5 Lösungszusammensetzungen nach der vollständigen Auflösung von drei BSK3-Behältern in OPW, NaCl- und IP21-Lösung und der Bildung von 1,5 m³ Schadstoff-Lösung - Vergleich mit Beurteilungswerten

	OPW		NaCl-Lösung		IP21-Lösung		Beurteilungswert
Anfangslösungsmenge	6,60000 m ³		7,17085 m ³		10,26073 m ³		
BSK3 mit 3 Brennelementen	3		3		3		
Restlösung	1,50690 m ³		1,50013 m ³		1,50011 m ³		
pH	7,347		6,755		7,771		
Eh	-0,482 V		-0,447 V		-0,507 V		
Ionic strength	0,7251 V		6,6848 V		22,835 V		
Density	1,04908 g/cm ³		1,23546 g/cm ³		1,31271 g/cm ³		
	[mol/kg H ₂ O]	[mg/l]	[mol/kg H ₂ O]	[mg/l]	[mol/kg H ₂ O]	[mg/l]	[mg/l]
H	112,5222		112,0187		114,0581		*
O	56,8761		56,4916		61,2700		*
Na	4,3877E-01	9.947,01	5,9931E+00	122.261	3,9605E-02	679,870	**200
K	3,5562E-03	1,3711E+02			1,3306E-02	3,8846E+02	*
Mg	2,1812E-02	522,778			6,6184E+00	120115	*
Ca	4,1662E-03	164,655			5,2167E-03	156,117	*
Cl	5,7474E-01	20.093,3	6,2476E+00	196.546	1,2106E+01	320.481	250
SO ₄ ²⁻	4,7967E-12	1,5167E-07	2,7469E-12	2,3415E-07	2,7527E-09	6,5908E-05	240
C (Carbonatsystem)	9,3936E-06	0,11126	2,8924E-06	0,0308	9,1412E-01	8198,19	*
Fe	3,7196E-02	2.048,36	1,2258E-01	6074,24	3,0929E-03	128,973	200
Si	2,8672E-10	7,9408E-06	1,6766E-10	4,1785E-06	2,8442E-11	5,9647E-07	*
Al	4,7779E-09	1,2713E-04	1,5833E-09	3,7908E-05	2,8297E-13	5,7011E-09	0,05
U	3,2040E-09	7,5204E-04	3,9099E-09	8,2585E-04	1,8282E-01	3,2494E+04	0,015
P	2,8340E-02	865,609	3,1708E-02	871,483	3,7692E-02	871,7475	*
As	1,0891E-02	804,618	1,2185E-02	810,077	1,4485E-02	810,3237	0,010
N (als Nitrat)	5,8255E-02	804,618	6,5176E-02	810,077	7,7478E-02	810,3237	44,3
Ni	7,8060E-08	4,5180E-03	4,1824E-08	2,1783E-03	1,4958E-12	6,5556E-08	0,014
B	4,1099E-01	4.381,52	2,4289E-01	2330,12	8,9370E-01	7214,44	0,740
Zr	6,4854E-10	5,8340E-05	3,8096E-10	3,0838E-05	6,4678E-11	4,4056E-06	***
Mn	1,5954E-11	8,6429E-07	1,0574E-10	5,1546E-06	1,4947E-12	6,1314E-08	0,05
Sr	1,3937E-03	120,416					***
Mo	8,7730E-05	8.29985	2,9736E-02	2531,49	3,5348E-02	2532,26	0,035
Cu	5,9978E-13	3,7584E-08	7,1702E-12	4,0432E-07	6,9872E-12	3,3154E-07	0,014
Cr (als Cr ^(III))	7,2870E-12	3,7363E-07	3,4679E-06	0,16001	5,4441E-09	2,1137E-04	0,007
Sn	1,9360E-14	2,2663E-09	4,3220E-13	4,5528E-08	2,4508E-13	2,1724E-08	***
Ti	2,2737E-10	1,0732E-05	1,3356E-10	5,6730E-06	2,2675E-11	8,1047E-07	***
V	1,0714E-06	0,05382	2,2401E-02	1012,60	3,6009E-04	13,6973	0,004

* Stoffart aus Gründen der Bilanzierungsvollständigkeit aufgeführt, kein Schadstoff, Beurteilungswert nicht erforderlich

** Stoffart in Ausgangslösung enthalten, keine wesentliche Erhöhung durch Abfall- oder Verpackungsbestandteile, Vergleichswert nur zur Information

*** Kein Beurteilungswert definiert, Erfordernis ist zu überprüfen

Tab. 6 Ausgeschiedene Bodenkörper und wässrigen Spezies in Lösung (nur die $>10^{-14}$ Mol/kg H_2O) nach der Auflösung von drei BSK3-Behältern in OPW, NaCl- und IP21-Lösung und der Bildung von 1,5 m³ Schadstoff-Lösung

	OPW + 3 BSK3 + 3 SF			NaCl-Lsg. + 3 BSK3 + 3 SF			IP21-Lsg. + 3 BSK3 + 3 SF		
	Minerale	Formel	Wässr. Spezies	Minerale	Formel	Wässr. Spezies	Minerale	Formel	Wässr. Spezies
Fe	Magnetit, Siderit	Fe ₃ O ₄ , FeCO ₃	Fe ²⁺	Siderite Magnetit	FeCO ₃ Fe ₃ O ₄	Fe ²⁺	Magnetit Troilit	Fe ₃ O ₄ FeS	Fe ²⁺
Si	Coffinit	U ^(+IV) (SiO ₄)(c)		Coffinit	U ^(+IV) (SiO ₄)(c)		Coffinit	U ^(+IV) (SiO ₄)(c)	SiO ₂ (aq)
Al	Hercynit	FeAl ₂ O ₄	Al(OH) ₄ ⁻	Hercynit	FeAl ₂ O ₄	Al(OH) ₄ ⁻ , Al ³⁺	Hydrotalcit	Mg ₄ Al ₂ O ₇ ·10H ₂ O	Al(OH) ₄ ⁻
U	Uraninit Coffinit	U ^(+IV) (OH) ₄ (am), U ^(+IV) (SiO ₄)(c)	U(OH) ₂ ²⁺ U ^(+IV) (OH) ₄ ⁰ U ^(+IV) (OH) ₃ ⁺ UO ₂ ⁺	Uraninit Coffinit	U ^(+IV) (OH) ₄ (am) U ^(+IV) (SiO ₄)(c)	U(OH) ₂ ²⁺ U ^(+IV) (OH) ₄ ⁰ (U ^(+V) O ₂)(CO ₃) ₃ ⁵⁻ U ^(+IV) (OH) ₃ ⁺	Coffinit Uraninit	U ^(+IV) (SiO ₄)(c) U ^(+IV) (OH) ₄ (am)	U ^(+IV) (CO ₃) ₃ ⁶⁻ U ^(+IV) (OH) ₄ ⁰ (U ^(+V) O ₂)(CO ₃) ₃ ⁵⁻ U ^(+IV) (OH) ₃ ⁺ , UO ₂ ⁺
P			Phosphat-, Oligophosphat- Spezies, Ni(HPO ₄) ⁰ Ni(P ₂ O ₇) ²⁻ HNi(P ₂ O ₇) ⁻			Phosphat-, Oligophosphat- Spezies Ni(HPO ₄) ⁰ Ni(P ₂ O ₇) ²⁻			Phosphat-, Oligophosphat- Spezies
As			H ₂ AsO ₃ ⁻ HAsO ₂ ⁰			HAsO ₂ ⁰ H ₂ AsO ₃ ⁻			H ₂ AsO ₃ ⁻ HAsO ₂ ⁰
Ni	Heazle- woodit Nickel	Ni ₃ S ₂ (cr) Ni(cr)	Ni ²⁺ Ni(HPO ₄) ⁰ Ni(P ₂ O ₇) ²⁻ HNi(P ₂ O ₇) ⁻	Heazlewoodit Nickel	Ni ₃ S ₂ (cr) Ni(cr)	Ni ²⁺ Ni(HPO ₄) ⁰ Ni(P ₂ O ₇) ²⁻		Ni ₃ S ₂ (cr)	Ni ²⁺
B	Borax	Na ₂ [B ₄ O ₅ (OH) ₄]·8H ₂ O	B(OH) ₃ <0>	Borax	Na ₂ [B ₄ O ₅ (OH) ₄]·8H ₂ O	B(OH) ₃ ⁰			B(OH) ₃ ⁰
Zr	Badeleyit	ZrO ₂ (monoclin)		Badeleyit	ZrO ₂ (monoclin)	Zr(OH) ₄ ⁰	Badeleyit	ZrO ₂ (monoclin)	Zr(OH) ₄ ⁰

Tab. 7 Chemisches Inventar von drei BSK3-Behältern, und Menge der, nach der vollständigen Auflösung in OPW, NaCl- und IP21-Lösung, und der Bildung von in 1,5 m³ Schadstoff-Lösung, in den ausgeschiedenen Bodenkörpern fixierten Elemente

Element	Mineral			OPW				NaCl- Lösung				IP21-Lösung					
				Mineral	Element			Mineral	Element			Mineral	Element				
	Mol	Name	Formel	Mol	Mol	% _{gef ält}	Σ% _{gef ält}	Mol	Mol	% _{gef ält}	Σ% _{gef ält}	Mol	Mol	% _{gef ält}	Σ% _{gef ält}		
Fe	144.660,49	Magnetite	Fe ₃ O ₄	47.817,68	143.453,03	99,17	99,96	47.783,13	143.349,39	99,09	99,89	47.714,47	143.143,41	98,95	100,00		
		Troilit	FeS	-	-	-		-	-	-		-	-	1.513,63		1.513,63	1,05
		Siderit	FeCO ₃	1.025,13	1.025,13	0,71		1.021,24	1.021,24	0,71		-	-	-		-	
		Hercynite	FeAl ₂ O ₄	127,06	127,06	0,09		127,06	127,06	0,09		-	-	-		-	
Al	254,12	Hydrotalcit	Mg ₄ Al ₂ O ₇ ·10H ₂ O	-	-	-	100,00	-	-	-	100,00	127,06	254,12	100,00	100,00		
		Hercynite	FeAl ₂ O ₄	127,06	254,12	100,00		127,06	254,12	100,00		-	-	-			
U	20.521,89	Uraninit	U(OH) ₄ (am)	19.452,94	19.452,94	94,79	100,00	19.452,94	19.452,94	94,79	100,00	19.248,67	19.248,67	93,80	99,00		
		Coffinit	USiO ₄ (cr)	1.068,96	1.068,96	5,21		1.068,96	1.068,96	5,21		1.068,96	1.068,96	5,21			
P	42,11	-	-	-	-	-	0,00	-	-	-	0,00	-	-	-	0,00		
As	16,18	-	-	-	-	-	0,00	-	-	-	0,00	-	-	-	0,00		
Ni	2.082,75	Heazlewoodit	Ni ₃ S ₂ (cr)	48,56	145,69	7,00	100,00	10,89	32,67	1,57	100,00	694,25	2.082,75	100,00	100,00		
		Nickel	Ni	1.937,06	1.937,06	93,00		1.937,06	2.050,08	98,43		-	-	-			
Zr	15.274,45	Badeleyit	ZrO ₂ (mc)	15.274,45	15.274,45	100,00	100,00	15.274,45	15.274,45	100,00	100,00	15.274,45	15.274,45	100,00	100,00		
Mn	2.372,83	-	Mn(OH) ₂	2.372,83	2.372,83	100,00	100,00	2.372,83	2.372,83	100,00	100,00	2.372,83	2.372,83	100,00	100,00		
Mo	39,49	Powellite	CaMoO ₄	39,36	39,36	99,67	99,67	39,36	39,36	99,67	99,67	-	-	-	0,00		
Cu	83,48	-	Cu(OH) ₂ (s)	83,48	83,48	100,00	100,00	83,48	83,48	83,48	83,48	83,48	83,48	100,00	100,00		
Cr	4.187,59	Eskolaite	Cr ₂ O ₃	2.093,79	4.187,59	100,00	100,00	2.093,79	4.187,58	100,00	100,00	2.093,79	4.187,59	100,00	100,00		
Sn	187,68	Cassiterite	SnO ₂	187,68	187,68	100,00	100,00	187,68	187,68	100,00	100,00	187,68	187,68	100,00	100,00		
Ti	189,53	Rutile	TiO ₂	189,53	189,53	100,00	100,00	189,53	189,53	100,00	100,00	189,53	189,53	100,00	100,00		
V	29,75	-	V ₂ O ₄	14,88	29,75	99,99	99,99	14,88	29,75	99,99	99,99	14,67	29,35	98,65	98,65		

Tab. 8 Chemisches Inventar von drei BSK3-Behältern und mobiler Anteil in 1,5 m³ Schadstoff-Lösung nach der vollständigen Auflösung in OPW, NaCl- und IP21-Lösung

Gesamtinventar			OPW		NaCl- Lösung		IP21-Lösung	
			gelöster/mobiler Anteil		gelöster/mobiler Anteil		gelöster/mobiler Anteil	
	Mol	g	Mol	g	Mol	g	Mol	g
Fe	144.660,49	8.078.565,06	55,27	3.086,68	162,80	9.091,60	3,46	192,98
Al	254,12	6.856,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
U	20.521,89	4.884.804,02	0,00	0,00	0,00	0,00	204,27	48.620,98
P	42,11	1.304,39	42,11	1.304,39	42,11	1.304,39	42,11	1.304,39
As	16,18	1.212,48	16,18	1.212,48	16,18	1.212,48	16,18	1.212,48
Ni	2.082,75	122.243,76	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Zr	15.274,45	1.393.396,29	0,00	0,00	0,00	0,00	998,51	91.088,15
Mn	2.372,83	130.358,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mo	39,49	3.789,00	0,13	12,51	39,49	3.789,00	39,49	3.789,00
Cu	83,48	5.304,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	4.187,59	217.738,26	0,00	0,00	0,00	0,24	0,00	0,00
Sn	187,68	22.280,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	189,53	9.072,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
V	29,75	176,79	0,00	0,01	29,75	176,79	0,40	2,39

Tab. 9 Vergleich der entstehenden Lösungsmengen und Zusammensetzungen der resultierenden Schadstoff-Lösungen nach der vollständigen Auflösung von drei BSK3-Behältern in OPW bei unterschiedlichem Lösungsangebot; Variante A: Wassergehalt reicht gerade aus, um das gesamte Eisen zu korrodieren, Variante B: Wassergehalt ist um ca. 1,5 m³ größer als die, für die vollständige Korrosion, benötigte Mindestmenge

	Variante A		Variante B	
Anfangslösungsmenge	5,158 m ³		6,600m ³	
Restlösung	0,062 m ³		1,507m ³	
pH	6,2		7,3	
Eh	-0,4V		-0,5 V	
Ionenstärke	38,8		0,7	
Dichte [g/cm ³]	1,716		1,049	
	[mol/kg H ₂ O]	[mg/l]	[mol/kg H ₂ O]	[mg/l]
H	120,0618		112,5222	
O	70,0239		56,8761	
Na	1,2598E+00	28559,0	4,3877E-01	9947,01
K	9,2537E-02	3567,75	3,5562E-03	1,3711E+02
Mg	5,6758E-01	13603,4	2,1812E-02	522,778
Ca	2,8333E-03	111,976	4,1662E-03	164,655
Cl	1,2436E+01	434759	5,7474E-01	20093,3
SO ₄ ²⁻	1,3890E-11	4,3919E-07	4,7967E-12	1,5167E-07
C (Carbonatsystem)	3,0692E+00	36351,5	9,3936E-06	0,11126
Fe	5,8547E+00	322415	3,7196E-02	2048,36
Si	2,4075E-10	6,6676E-06	2,8672E-10	7,9408E-06
Al	9,5032E-09	2,5285E-04	4,7779E-09	1,2713E-04
U	6,1384E-01	1,4408E+05	3,2040E-09	7,5204E-04
P	9,4315E-01	28807,0	2,8340E-02	865,609
As	3,6244E-01	26777,2	1,0891E-02	804,618
N (als Nitrat)	1,9387E+00	26777,2	5,8255E-02	804,618
Ni	1,5243E-07	8,8225E-03	7,8060E-08	4,5180E-03
B	2,9640E-01	3159,85	4,1099E-01	4381,52
Zr	5,4168E-10	4,8728E-05	6,4854E-10	5,8340E-05
Mn	1,1377E-09	6,1634E-05	1,5954E-11	8,6429E-07
Sr	3,6265E-02	3133,382	1,3937E-03	120,416
Mo	8,9605E-02	8477,30	8,7730E-05	8,29985
Cu	6,9696E-11	4,3673E-06	5,9978E-13	3,7584E-08
Cr (als Cr ^(III))	6,8565E-04	35,15582	7,2870E-12	3,7363E-07
Sn	2,3093E-11	2,7033E-06	1,9360E-14	2,2663E-09
Ti	1,8991E-10	8,9640E-06	2,2737E-10	1,0732E-05
V	6,6632E-01	33471,5	1,0714E-06	0,05382

In Systemen mit vielen Ausgangskomponenten, wie sie gerade bei radioaktiven Abfällen auftreten, entstehen auch von ihrer Zusammensetzung und strukturell recht flexible Wirtsphasen, die als „Sammelraum“ für strukturchemisch ähnliche Verbindungen dienen. Ihre thermodynamischen Eigenschaften sind in der Regel nur wenig untersucht und haben in gängige Datenbasen noch keinen Eingang gefunden.

Weitere Herausforderungen liefern die in der Lösung zu erwartenden Spezies. Als Beispiel können die Uranspezies im System BSK3-IP21 dienen. Hier erreicht Carbonat eine Gesamtkonzentration von fast 1 mol/kg. Dieses liegt aber nicht frei vor, sondern ist rechnerisch praktisch vollständig im Uranylkomplex $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_4]^{6-}$ gebunden. Diese hochgeladene Spezies weist einen extrem niedrigen Aktivitätskoeffizienten auf und führt zu einer extrem hohen, bei Experimenten bislang nicht beobachteten Uran-Löslichkeit (0,18 mol/kg) und auch zu einer überhöhten Ionenstärke. Dies hat wiederum Folgen auch für andere Gleichgewichte. Da freies Carbonat nun in der Lösung fehlt, steht es der Bildung anderer Carbonate wie Siderit (FeCO_3) nicht mehr zu Verfügung. Der Grund für dieses unwahrscheinliche Systemverhalten liegt bei den Ionenwechselwirkungskoeffizienten der Uranylcarbonatospezies. Diese sind zum Teil für die Wechselwirkungen mit Na^+ , nicht aber für Mg^{2+} bekannt, welches in IP21-Lösungen vorherrschend ist. Die berechneten Aktivitätskoeffizienten sind daher zu klein und führen nicht nur zu einer Schiefelage beim Uran, sondern im gesamten modellierten System.

Aus diesen Gründen sind alle Konzentrationsangaben in Tab. 5 nur als erste Näherung zu verstehen. Es ist weitere eingehende Beschäftigung mit den unter realen Bedingungen auftretenden Phasen und Spezies notwendig, um die Modellierungen in komplexer zusammengesetzten Systemen besser abzusichern

Abb. 5 bis Abb. 12 zeigen die Lösungsentwicklung bei der Reaktion von OPW und IP21-Lösung mit drei beladenen BSK3-Behältern bis zum Erreichen von 1,5 m³ Schadstofflösung. Der Vergleich der Ergebnisse mit den zwei extrem unterschiedlichen Lösungen OPW und IP21 soll den Einfluss der Ionenstärke der Ausgangslösung auf die Zusammensetzung der entstehenden Lösung demonstrieren. Auf die Darstellung auch der Entwicklung mit NaCl-Lösung wurde verzichtet. Die Abbildungen zeigen den Reaktionsweg beim instantanen Kontakt von 6,6 m³ OPW bzw. 10,3 m³ IP21-Lösung (vergl. Tab. 9). Diese unterschiedlichen Mengen Ausgangslösung enthalten die gleiche Menge Wasser und führen zur Bildung der gleiche Menge (1,5 m³) Schadstofflösung.

Ein Szenario, in dem solche großen Mengen Ausgangslösung instantan zur Verfügung stehen wie in der Rechnung angenommen, ist nicht realistisch, da der Lösungszutritt advektionskontrolliert und daher nur langsam erfolgt. Realistischer wäre die Betrachtung des reaktiven Stofftransportes, bei dem nur jeweils die zu einem bestimmten Zeitpunkt tatsächlich verfügbare Lösungsmenge reagiert (s. Kapitel 5.1.1).

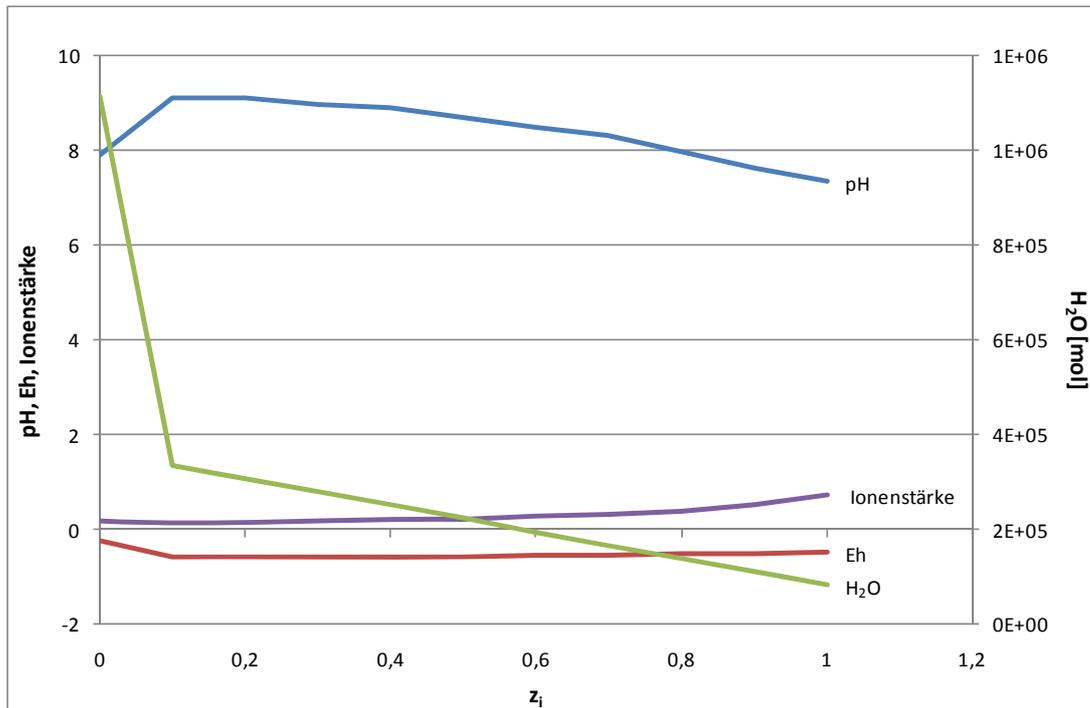


Abb. 5 Wasserverbrauch und Entwicklung von pH und Eh bei der vollständigen Auflösung von drei BSK3-Behältern in OPW

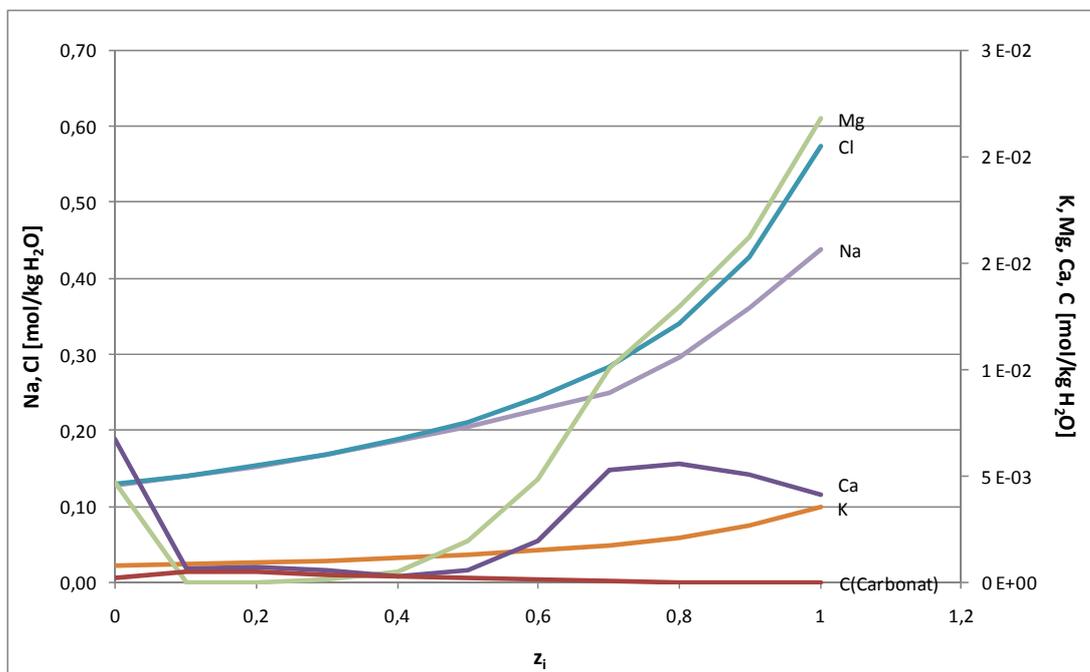


Abb. 6 Entwicklung der Lösungszusammensetzung bei der vollständigen Auflösung von drei BSK3-Behältern in OPW

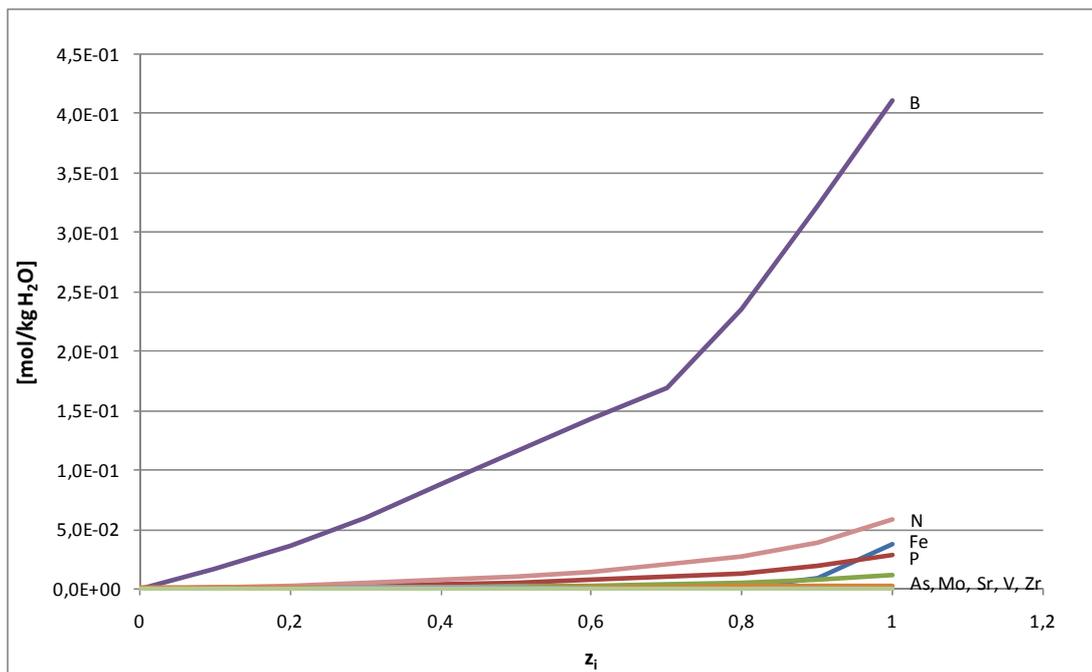
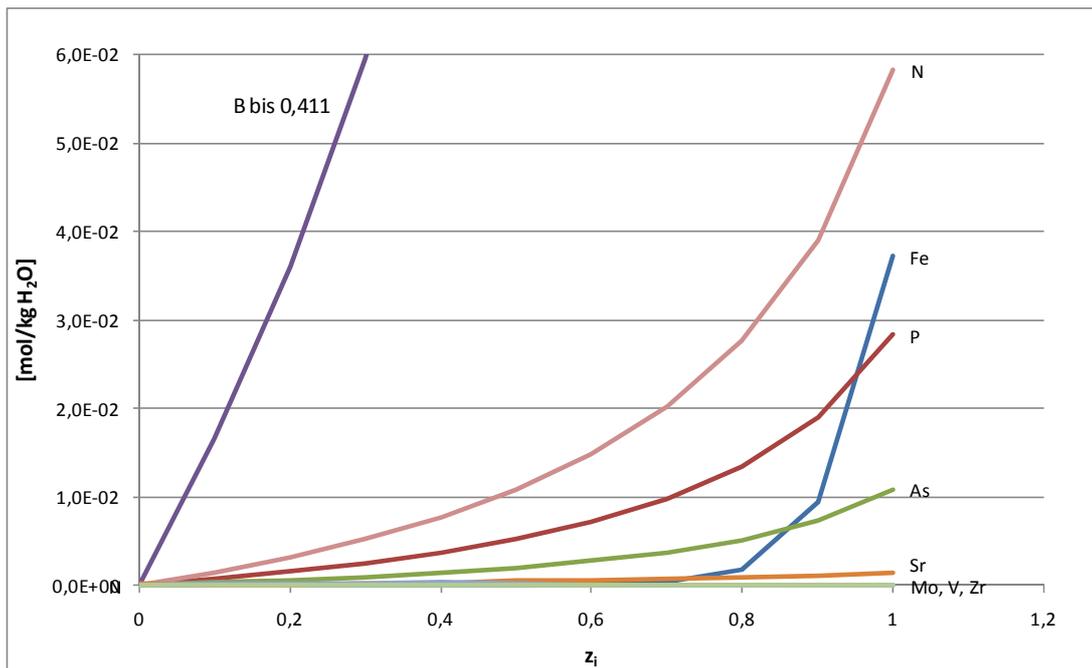


Abb. 7 Entwicklung der Lösungszusammensetzung bei der vollständigen Auflösung von drei BSK3-Behältern in OPW

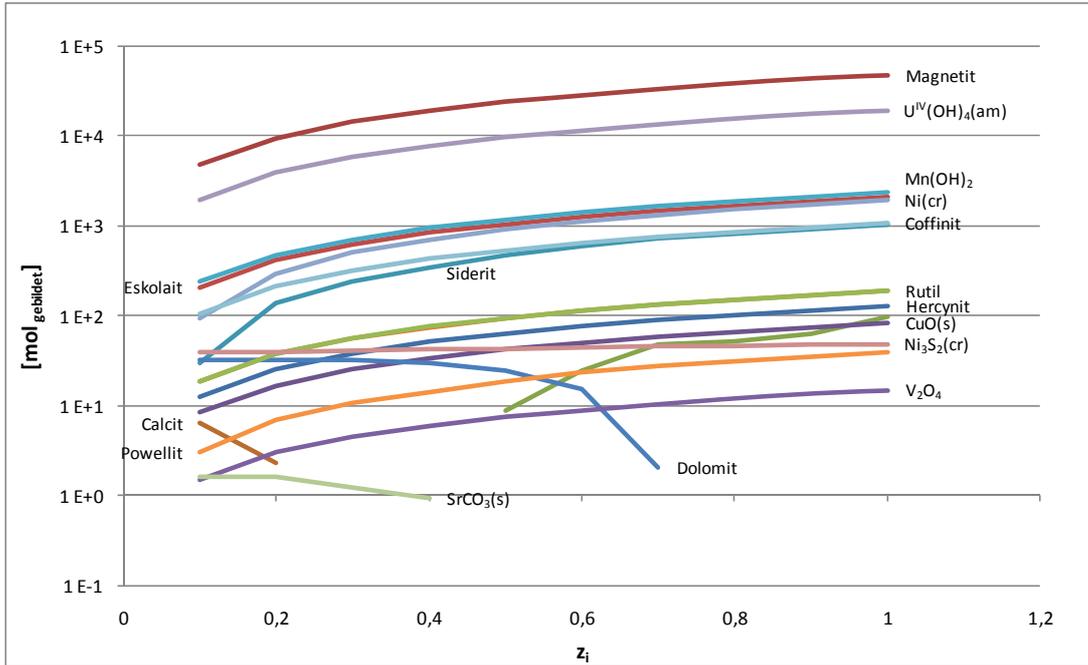


Abb. 8 Entwicklung der Bodenkörper bei der vollständigen Auflösung von drei BSK3-Behältern in OPW

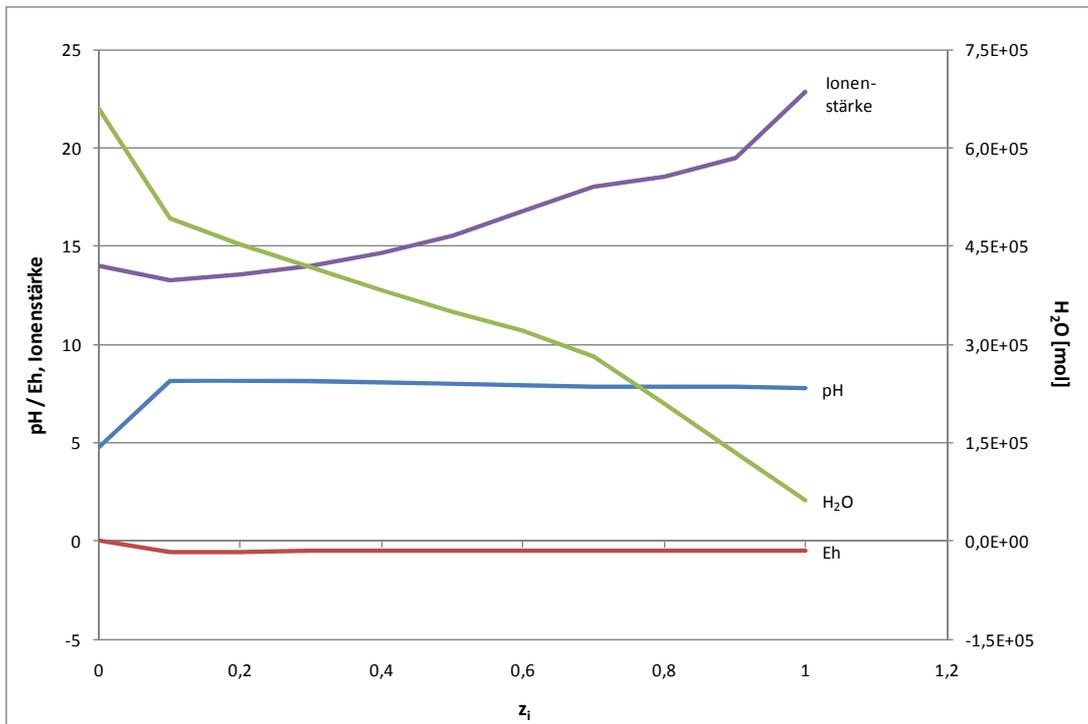


Abb. 9 Wasserverbrauch und Entwicklung von pH und Eh bei der vollständigen Auflösung von drei BSK3-Behältern in IP21-Lösung

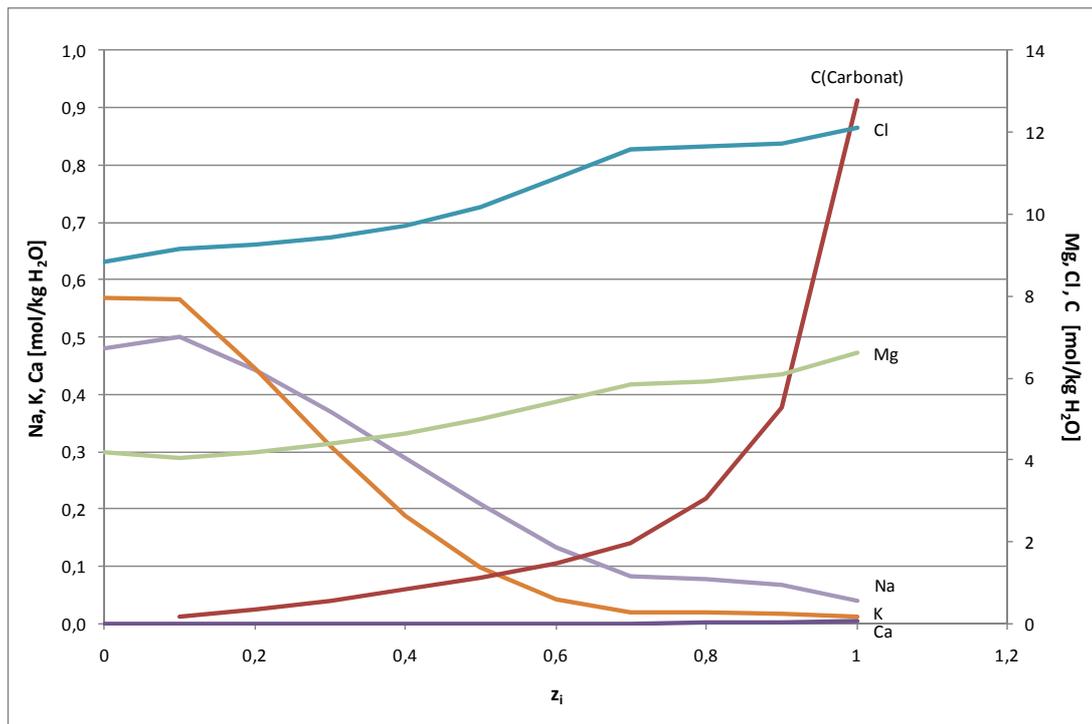


Abb. 10 Entwicklung der Lösungszusammensetzung bei der vollständigen Auflösung von drei BSK3-Behältern in IP21-Lösung

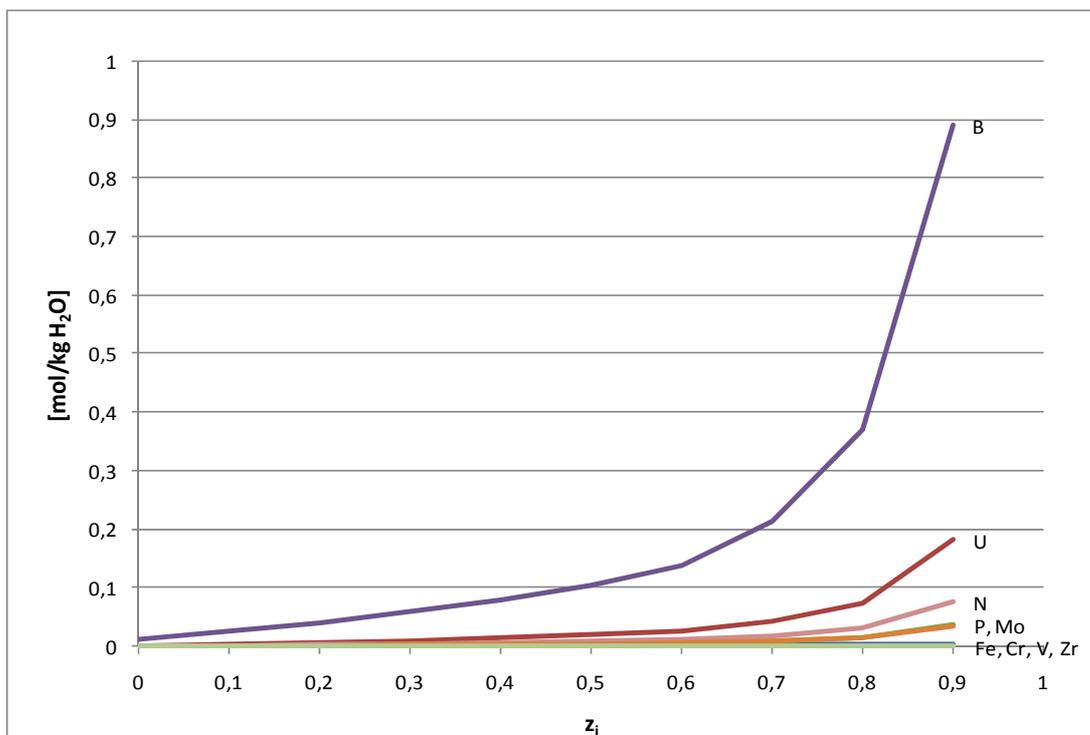
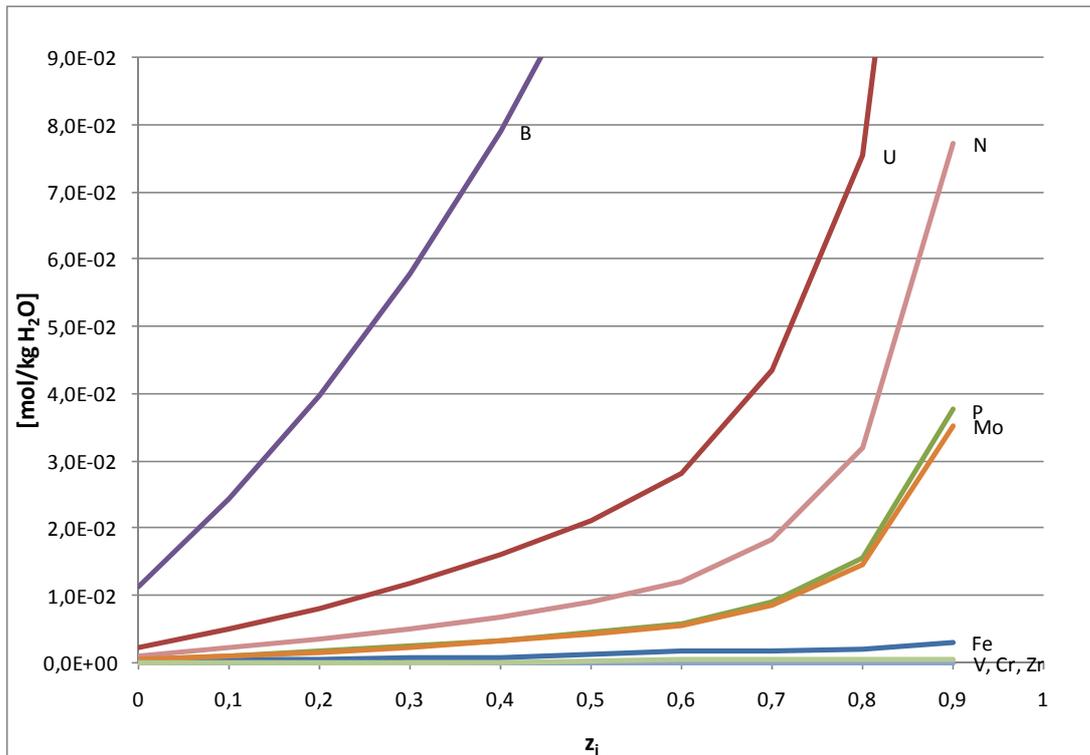


Abb. 11 Entwicklung der Lösungszusammensetzung bei der vollständigen Auflösung von drei BSK3-Behältern in IP21-Lösung

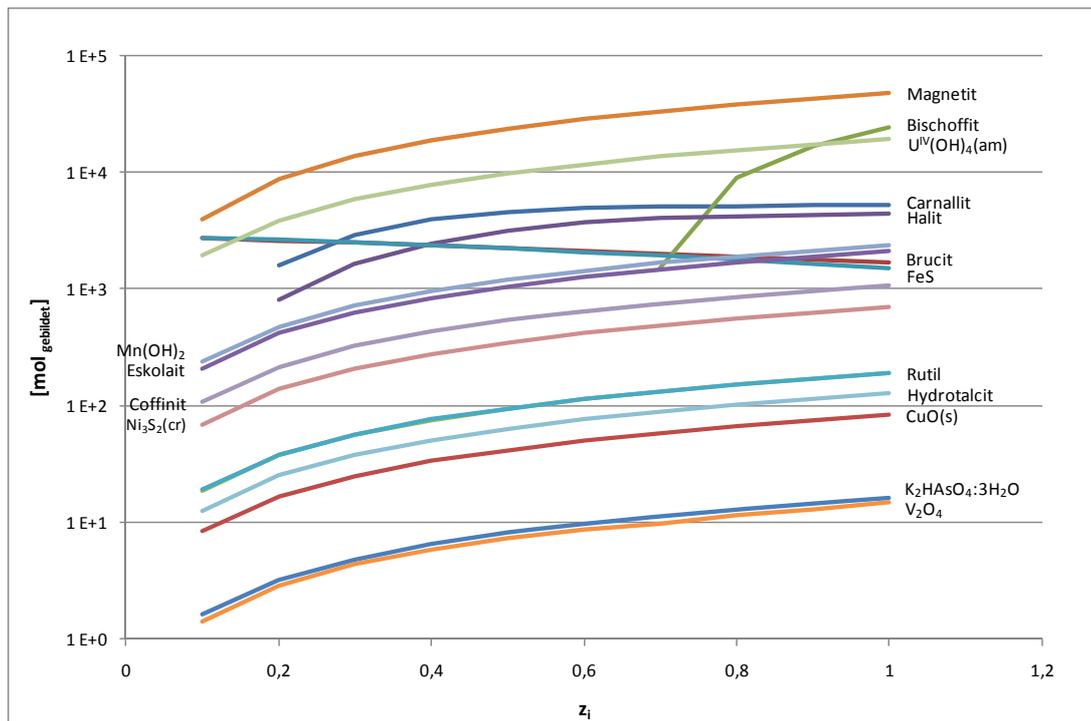


Abb. 12 Entwicklung der Bodenkörper bei der vollständigen Auflösung von drei BSK3-Behältern in IP21-Lösung

5.1.1 Reaktiver Stofftransport

Eine Lösung für das beschriebene rechen-technische Problem, dass unrealistisch große Ausgangslösungsmengen zu Beginn der Rechnungen instantan zur Verfügung stehen, wäre die Betrachtung der gekoppelten Prozesse Lösungszutritt => Korrosion => Schadstoffabfuhr über eine reaktive Stofftransportmodellierung. Bei solchen gekoppelten Transport-Reaktionsrechnungen kann der Lösungszutritt so eingestellt werden, dass er etwas schneller verläuft als die kinetisch gesteuerte Korrosion. Dies dürfte nach Übersichtsrechnungen der GRS <Rübel 2004> in Tonformationen zu erwarten sein.

Die Beschreibung des Reaktionssystems im Zuge einer reaktiven Stofftransportmodellierung kommt der Wirklichkeit am nächsten und liefert belastbarere Ergebnisse als der bisher übliche Ansatz mit festen Lösungsmengen und Löslichkeitsgrenzen. Eine solche Beschreibung ist prinzipiell auch in hochkomplexen Systemen mit einer Vielzahl an beteiligten Elementen möglich und kann auch zur Beschreibung der Mobilisierung chemisch-toxischer Stoffe herangezogen werden. Mit steigender Komplexität wachsen aber auch die Ansprüche an die Modellparameter und die Unsicherheit in Bezug auf die tatsächlich auftretenden Festphasen. Nicht immer bilden sich die laut Datenbasis thermodynamisch bevorzugten Reinphasen; stattdessen treten vermehrt Mischphasen auf mit zum Teil höheren, zum Teil niedrigeren Löslichkeiten.

Es ist daher notwendig, die Ergebnisse der Rechnungen in komplexen Systemen abzusichern. Die Modellierung des reaktiven Stofftransports wird in naher Zukunft Eingang in die Prozessanalysen und Langzeitsicherheitsanalysen finden. Sie entspricht dem internationalen Trend der Forschung auf dem Gebiet der Endlagerung.

5.2 Transport mobiler Schadstoffe

Die mobilisierbaren und somit transportierbaren Schadstoffmengen hängen, wie aus dem Beispiel in Tab. 9 ersichtlich, entscheidend von der zur Verfügung stehenden Lösungsmenge ab. Welche Schadstoffe in welchen Mengen und in welcher Zeit an einem bestimmten Ort im Endlager vorkommen oder am Rande des ewG ankommen, hängt von den Rückhalteeigenschaften der durchlaufenen Materialien und von deren Transporteigenschaften ab. Weiter unten werden die Ergebnisse der durchgeführten Transportrechnungen vorgestellt. Diese wurden mit dem Programm Geo-Sys/RockFlow <Kolditz 2008> durchgeführt. RockFlow ist ein mit der FEM (Finite-Element-Methode) arbeitendes Rechenprogramm für die Modellierung von gekoppelten THMC/B-Prozessen (Thermo-Hydraulisch-Mechanisch-Chemisch-Biologisch). Als Quellterm wurden die Konzentrationen in 1,5 m³ Schadstofflösung nach der vollständigen Auflösung von drei BSK3-Behältern (s. Tab. 5) herangezogen.

5.2.1 1D-Transportmodellierung

Wie in Kapitel 4.3.2 ausgeführt, sollte durch eine 1D-Transportmodellierung die maximale Ausbreitungsgeschwindigkeit von Schadstoffen ermittelt werden. Um zu beurteilen, welchen Einfluss die Einschlussqualität auf die Ausbreitung der Schadstoffe hat, wurden 1D-Transportmodellierungen über eine 30 m lange Transportstrecke, einmal nur durch den Versatzstoff Bentonit, und einmal nur durch den Tonstein, durchgeführt.

5.2.1.1 1D-Transport durch Bentonit

Da die Permeabilität des Versatzes größer ist als die des ungestörten Tonsteins, wird der Transport durch den Versatz schneller laufen. Dieser Transportweg ist der Weg des geringeren Widerstands.

Die Transportstrecke durch den Bentonit entspricht einer Säule, ähnlich wie ein unmittelbar über dem Einlagerungsbohrloch angeordneter Schacht, der mit Bentonit verfüllt ist. Eine solche Geometrie ist stark vereinfachend, da in einem tatsächlichen Endlager der Schacht horizontal versetzt zum Einlagerungsbereich stehen würde. Schadstoffe müssten also zusätzlich zunächst in horizontaler Richtung zum Schacht transportiert werden, bevor eine Ausbreitung in vertikaler Richtung erfolgen kann.

Als Quellterm wurden die Konzentrationen aus Tab. 5 mit OPW und NaCl-Lösung verwendet. Als Diffusions- und Sorptionskennzahlen wurden in die Rechnungen die Daten für Bentonit aus Tab. 3 eingesetzt. Aus diesen Annahmen resultiert im Vergleich zur Ausbreitung in Opalinuston eine höhere Diffusion. Zur Vereinfachung des Rechenproblems wurde als Quellterm eine über den gesamten Zeitraum konstante Ausgangskonzentration unterstellt, was gegenüber einer realistischeren Modellie-

zung (Raumausbreitung des Inventars, dadurch Abnahme der Konzentration an der Quelle) zu einer Überschätzung von Konzentrationen führen kann. Tab. 10 zeigt die Ergebnisse einer solchen Rechnung für Kationen, Tab. 11 für die Anionen.

Tab. 10 Vergleich der Konzentrationen der als Kationen in Lösung vorliegenden Elemente nach vollständiger Auflösung von drei BSK3-Behältern in OPW im Einlagerungsbohrloch nach Durchgang durch 30 m Bentonit (z=0 m: im Bohrloch, z=30 m: am Ende der Transportstrecke)

Kationen		Konzentration [mg/kg H ₂ O]							
Lösung	z [m]	Ni	V	Sr	U	Sn	Mn	Ti	Cr
OPW	0	4,6E-03	5,5E-02	1,2E+02	7,6E-04	2,3E-09	8,8E-07	1,1E-05	3,8E-07
	30	7,6E-18	4,3E-02	3,8E+01	0,00	0,0	6,9E-07	8,6E-06	3,0E-07
	c/c0 [%]	0,00	78,94	31,19	0,00	0,00	78,94	78,94	78,94
NaCl-Lösung	0	2,5E-03	1,1E+03	-	9,3E-04	5,1E-08	5,8E-06	6,4E-06	1,8E-01
	30	4,1E-18	9,0E+02	-	0,00	0,0	4,6E-06	5,0E-06	1,4E-01
	c/c0 [%]	0,00	78,94		0,00	0,00	78,94	78,94	78,94

Die Ergebnisse zeigen, dass nach 1 Mio. Jahren unter diesen Randbedingungen, sowohl in OPW als auch in NaCl-Lösung, die in kationischer Form vorliegenden Elemente V, Mn, Cr und Ti das Ende der Transportstrecke erreichen und gegenüber der Ausgangskonzentration kaum abgeschwächt werden, weil für diese Elemente keine Sorption im Bentonit unterstellt wird. Die Transportfronten von Ni, U und Sn erreichen diese Grenze in 1 Mio. Jahren nicht, da hier die Sorption für eine starke Rückhaltung sorgt.

Tab. 11 Vergleich der Konzentrationen der als Anionen in Lösung vorliegenden Elemente nach vollständiger Auflösung von drei BSK3-Behältern in OPW im Einlagerungsbohrloch und nach Durchgang durch 30 m Bentonit (z=0 m: im Bohrloch, z=30 m: am Ende der Transportstrecke)

Anionen		Konzentration [mg/kg H ₂ O]							
Lösung		As	B	C	Cl	Mo	N	P	SO ₄ ²⁻
OPW	z = 0	8,2E+02	4,4E+03	1,1E-01	2,0E+04	8,4E+00	8,2E+02	8,8E+02	1,5E-07
	z = 30	2,4E+01	1,3E+02	2,2E-05	5,9E+02	2,5E-01	2,4E+01	2,6E+01	4,5E-09
	c/c0[%]	2,92	2,92	0,02	2,92	2,92	2,92	2,92	2,92
NaCl-Lösung	z = 0	9,1E+02	2,6E+03	3,5E-02	2,2E+05	2,9E+03	9,1E+02	9,8E+02	2,6E-07
	z = 30	2,7E+01	7,7E+01	6,7E-06	6,5E+03	8,3E+01	2,7E+01	2,9E+01	7,7E-09
	c/c0[%]	2,92	2,92	0,02	2,92	2,92	2,92	2,92	2,92

Die Anionenkonzentrationen unterliegen nach 1 Mio. Jahren am Ende der Transportstrecke einer Abschwächung um etwa den Faktor 30 gegenüber der konstanten

Konzentration an der Quelle. Die im Vergleich zu den vorwiegend kationisch auftretenden Elementen niedrigeren Konzentrationen sind hier nicht Folge der Sorption, die bei Anionen durchgehend vernachlässigt wird, sondern der geringeren Diffusionsgeschwindigkeit.

Ein direkter Vergleich der im Modell erhaltenen Konzentrationswerte mit Beurteilungswerten ist beim eindimensionalen Schadstofftransport überkonservativ, weil

- dabei der (dreidimensionale) Verteilungseffekt im einschlusswirksamen Gebirgsbereich nicht berücksichtigt ist,
- durch den Grundwasserstrom eine Verdünnung erfolgt. Entscheidend ist dann das Verhältnis aus der Freisetzungsrate aus dem ewG (Masse/Zeiteinheit) und dem Grundwasserfluss.

Die mit realistischen (begrenzten) Schadstoffinventaren unter ansonsten gleichen Annahmen in mehrdimensionalen Modellen erhaltenen Konzentrationen liegen um ein Vielfaches niedriger als die in Tab. 10 und Tab. 11 angegebenen Werte (s. Abb. 16).

Tab. 12 Vergleich der Schadstoffkonzentrationen mit Beurteilungswerten [in mg/kg H₂O] nach Durchgang durch 30 m Bentonit nach 1 Mio. Jahren

	OPW	NaCl-Lösung	Beurteilungswert
Ni	7,63E-18	4,09E-18	1,40E-02
V*	4,31E-02	9,01E+02	4,00E-03
Sr*	3,81E+01	0,00E+00	**
U	0,00E+00	0,00E+00	1,50E-02
Sn	0,00E+00	0,00E+00	8,41E+01
Mn	6,92E-07	4,59E-06	5,00E-02
Ti	8,59E-06	5,05E-06	**
Cr*	2,99E-07	1,42E-01	7,00E-03
As*	2,38E+01	2,66E+01	1,00E-02
B*	1,30E+02	7,66E+01	7,40E-01
C	2,19E-05	6,74E-06	***
Cl*	5,95E+02	6,47E+03	2,50E+02
Mo*	2,46E-01	8,33E+01	3,50E-02
N	2,38E+01	2,66E+01	4,43E+01****
P	2,56E+01	2,87E+01	***
SO ₄ ²⁻	4,49E-09	7,70E-09	2,40E+02

* Durch Fettdruck hervorgehoben sind die Elemente, deren Konzentrationen am Ende der Transportstrecke den Beurteilungswert übersteigen

** Kein Beurteilungswert definiert; hilfsweise Vergleich mit Gesundheitlichem Orientierungswert (GOW) von 1,00E-04 mg/l.

*** Kein Beurteilungswert definiert; nicht oder sehr gering toxisch

**** Als Nitrat NO₃⁻

In Tab. 12 sind die berechneten Konzentrationen nach Durchgang durch 30 m Bentonit nochmals zusammengefasst und den jeweiligen Beurteilungswerten gegenübergestellt.

Hierbei werden diejenigen Elemente deutlich, auf die bei mehrdimensionalen Rechnungen zu achten ist oder die bei der Berechnung von Szenarien mit erheblicher Schwächung der Einschlusswirksamkeit als „Leitstoffe“ in Frage kommen. Schadstoffkonzentrationen, die auch unter den restriktiven Bedingungen der 1D-Modellierung noch unter den Beurteilungswerten bleiben, sind unter den gewählten Randbedingungen als nicht relevant zu bezeichnen.

Aufgrund der größeren effektiven Diffusionskoeffizienten ($D_e = 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) und der größeren zugänglichen Porosität ($n = 0,36$) von Kationen im Vergleich zu Anionen ($D_e = 3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, $n = 0,05$) werden Kationen schneller transportiert, wenn keine Sorption auftritt oder diese vernachlässigt wird. Ohne Sorption im Bentonit werden nach 1 Mio. Jahren 78,94 % der Ausgangskonzentration der Kationen das Ende der Schicht bei 30 m erreichen, während dies für Anionen nur 2,92 % sind (Tab. 11). Diese Verhältnisse ergeben sich unabhängig von der Ausgangskonzentration im Bohrloch.

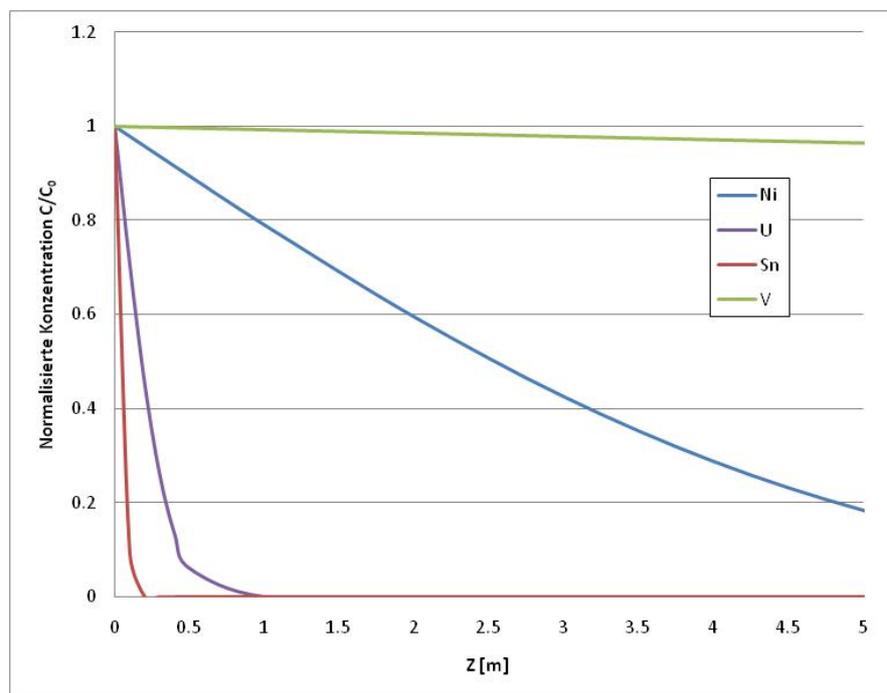


Abb. 13 Normalisierte Konzentrationsprofile von Ni, U, Sn und V nach 1 Mio. Jahren

Die Sorptionsprozesse führen zur Verzögerung und Reduzierung der Schadstoffkonzentrationen. Sehr hohe Sorptionskoeffizienten (K_D) wie bei Sn mit $800 \text{ m}^3/\text{kg}$ bewirken, dass ein Transport über nur sehr geringe Entfernungen erfolgt, im gerechneten Modell weniger als 0,5 m (Abb. 13). Als weiteres Beispiel ist U mit einem

K_D -Wert von 40 m^3/kg zu nennen, das in 1 Mio. Jahren weniger als 1 m Distanz überwindet.

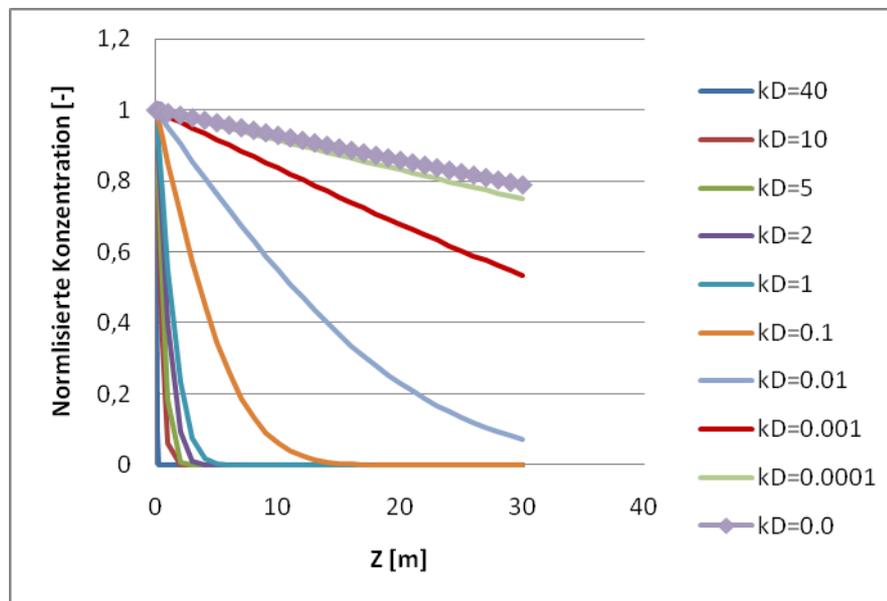


Abb. 14 Einfluss der K_D -Werte von Kationen auf die Konzentrationsprofile nach 1 Mio. Jahren

Eine Übersicht über den Einfluss der K_D -Werte von Kationen auf den Schadstofftransport ist in Abb. 14 dargestellt. Bei K_D -Werten größer als 0,01 m^3/kg sind die Sorptionseffekte bereits sehr stark. Bei K_D -Werten kleiner als 0,0001 m^3/kg spielt der Sorptionseffekt bei der geringen Transportdistanz von 30 m hingegen kaum eine Rolle.

Bei Anionen ist der Einfluss des K_D -Wertes noch deutlicher. Wegen der niedrigeren Diffusionskoeffizienten spielen auch bei K_D -Werten kleiner als 0,0001 m^3/kg Sorptionseffekte immer noch eine wichtige Rolle (Abb. 15).

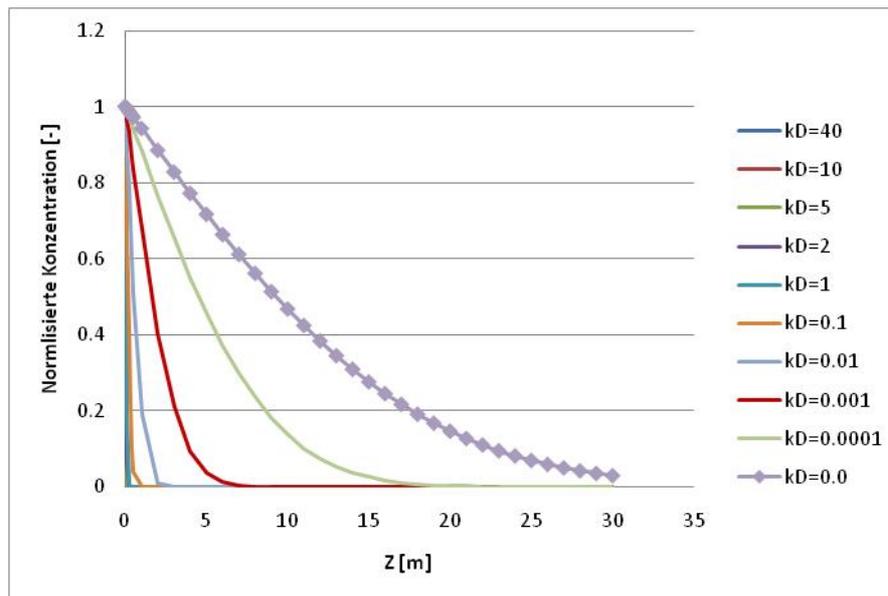


Abb. 15 Einfluss der K_D -Werte von Anionen auf die Konzentrationsprofile nach 1 Mio. Jahren

5.2.1.2 1D-Transport durch Opalinuston

Die Rechnungen wurden für Tonstein genau so wie oben beschrieben durchgeführt. Dies entspricht dem Transport der Schadstoffe durch einen Teilbereich des einschlusswirksamen Gebirgsbereichs. Der Unterschied zwischen beiden Rechnungen liegt in den unterschiedlichen Transportparametern, und zwar in den effektiven Porositäten (mit 0,12 für Kationen und 0,06 für Anionen) (Tab. 4), den niedrigeren effektiven Diffusionskoeffizienten D_e (senkrecht zur Schichtung liegen die D_e -Werte um den Faktor 10 niedriger als im Bentonit), und den unterschiedlichen Sorptionskoeffizienten (meistens geringere K_D -Werte, außer für Ni und Mo).

Die Ergebnisse sind in den Tab. 13 und Tab. 14 dargestellt.

Tab. 13 Vergleich der Kationenkonzentrationen in Lösung nach vollständiger Auflösung von drei BSK3-Behältern in OPW im Einlagerungsbohrloch und nach Durchgang durch 30 m Opalinuston (z=0 m: im Bohrloch, z=30 m: am Ende der Transportstrecke)

Kationen		Konzentration [mg/kg H ₂ O]							
Lösung		Ni	V	Sr	U	Sn	Mn	Ti	Cr
OPW	z = 0	4,6E-03	5,5E-02	1,2E+2	7,6E-04	2,3E-09	8,8E-07	1,1E-05	3,8E-07
	z = 30	0,0E+00	1,3E-02	5,6E-6	0,0E+0	0,0E+0	2,0E-07	2,5E-06	8,8E-08
	c/c0 [%]	0,00	23,226	0,00	0,00	0,00	23,226	23,226	23,226
NaCl-Lösung	z = 0	2,5E-03	1,1E+03		9,3E-04	5,1E-08	5,8E-06	6,4E-06	1,8E-01
	z = 30	0,0E+00	2,7E+02		0,0E+0	0,0	1,3E-06	1,5E-06	4,2E-02
	c/c0 [%]	0,00	23,226		0,00	0,00	23,226	23,226	23,226

Tab. 14 Vergleich der Anionenkonzentrationen in Lösung nach vollständiger Auflösung von drei BSK3-Behältern in OPW im Einlagerungsbohrloch und nach Durchgang durch 30 m Opalinuston (z=0 m: im Bohrloch, z=30 m: am Ende der Transportstrecke)

Anionen		Konzentration [mg/kg H ₂ O]							
Lösung		As	B	C	Cl	Mo	N	P	SO ₄ ²⁻
OPW	z = 0	8,2E+2	4,4E+03	1,1E-01	2,0E+4	8,4E+00	8,2E+02	8,8E+2	1,5E-07
	z = 30	1,3E-1	7,0E-01	0,0E+0	3,2E+0	0,0E+00	1,3E-01	1,4E-01	2,4E-11
	c/c0[%]	0,016	0,016	0,000	0,016	0,000	0,016	0,016	0,016
NaCl-Lösung	z = 0	9,1E+2	2,6E+03	3,5E-02	2,2E+5	2,9E+03	9,1E+02	9,8E+2	2,6E-07
	z = 30	1,4E-1	4,2E-01	0,0E+0	3,5E+1	0,0E+00	1,4E-01	1,6E-1	4,2E-11
	c/c0[%]	0,016	0,016	0,000	0,016	0,000	0,016	0,016	0,016

Tab. 15 Vergleich der Schadstoffkonzentration mit Beurteilungswerten am Ende von 30 m Opalinuston nach 1 Mio. Jahren [in mg/kg H₂O]

	OPW	NaCl-Lösung	Beurteilungswert
Ni	0,00E+00	0,00E+00	0,014
V	1,27E-02	2,65E+02	0,004
Sr	5,57E-06		**
U	0,00E+00	0,00E+00	0,015
Sn	0,00E+00	0,00E+00	**
Mn	2,04E-07	1,35E-06	50
Ti	2,53E-06	1,48E-06	**
Cr	8,80E-08	4,19E-02	0,007
As	1,29E-01	1,45E-01	0,010
B	7,04E-01	4,16E-01	0,740
C	0,00E+00	0,00E+00	*
Cl	3,23E+00	3,51E+01	250
Mo	0,00E+00	0,00E+00	0,035
N	1,29E-01	1,45E-01	44,3
P	1,39E-01	1,56E-01	*
SO ₄ ²⁻	2,44E-11	4,18E-11	240

Durch Fettdruck hervorgehoben sind die Elemente, deren Konzentrationen am Ende von 30 m Opalinuston den Beurteilungswert übersteigen

- * Stoffart aus Gründen der Bilanzierungsvollständigkeit, nicht oder nur gering toxisch, Beurteilungswert nicht erforderlich
- ** Kein Beurteilungswert definiert; hilfsweise Vergleich mit Gesundheitlichem Orientierungswert (GOW) von 0,0001 mg/l.

Die Schadstoffe U, Ni, Mo mit höheren K_D-Werten haben nach 1 Mio. Jahren die 30 m lange Säule noch nicht durchquert. Die meisten Schadstoffkonzentrationen

liegen auch nach 1 Mio. Jahren noch nicht im Bereich von Beurteilungswerten. Nur V und As in OPW und NaCl-Lösung sowie Cr in NaCl-Lösung erreichen diese Beurteilungswerte (vgl. Tab. 15).

Vergleiche zwischen den mobilisierten Schadstoffgehalten im Bohrloch und nach Durchgang durch Opalinuston zeigen, dass besonders die Elemente V, Cr (Tab. 13) und As (Tab. 14) kritisch werden könnten und genauer betrachtet werden müssen.

5.2.2 2D-Transportmodellierung

Bevor mit den aufwendigeren 2D-Transportrechnungen begonnen wurde, wurde in Kapitel 5.2.2.1 geprüft, ob solche gebraucht werden, bzw. wie groß die Unterschiede zwischen 1D- und 2D-Rechnungen sein können. Die durchgeführten Berechnungen sind in Kapitel 5.2.2.2 beschrieben.

5.2.2.1 Vergleich zwischen 1D- und 2D-Transportmodellierung

Um den Unterschied zwischen der 1D und 2D Modellierung zu verdeutlichen, wurde jeweils eine vertikale Ausbreitung durch den Ton von 30 m betrachtet und für das Element Vanadium Vergleichsrechnungen durchgeführt (1D, 2D isotrop und 2D anisotrop). Als Ausgangskonzentration wurde die Vanadium-Konzentration in OPW aus Tab. 5 verwendet. Diese wurde entlang der Kanisteroberfläche als konstante Randbedingung festgelegt. Der Unterschied zwischen der isotropen und anisotropen 2D Rechnung liegt lediglich in den effektiven Diffusionskoeffizienten. In der anisotropen Rechnung wurden vertikal und horizontal unterschiedliche De-Werte eingesetzt (Tab. 3) In der isotropen Rechnung wurde für beide Richtungen der vertikale De-Wert verwendet. Die Simulationsergebnisse sind in Abb. 16 dargestellt. Die zeitliche Entwicklung der 1D-Rechnung ist mit der isotropen 2D Rechnung vergleichbar.

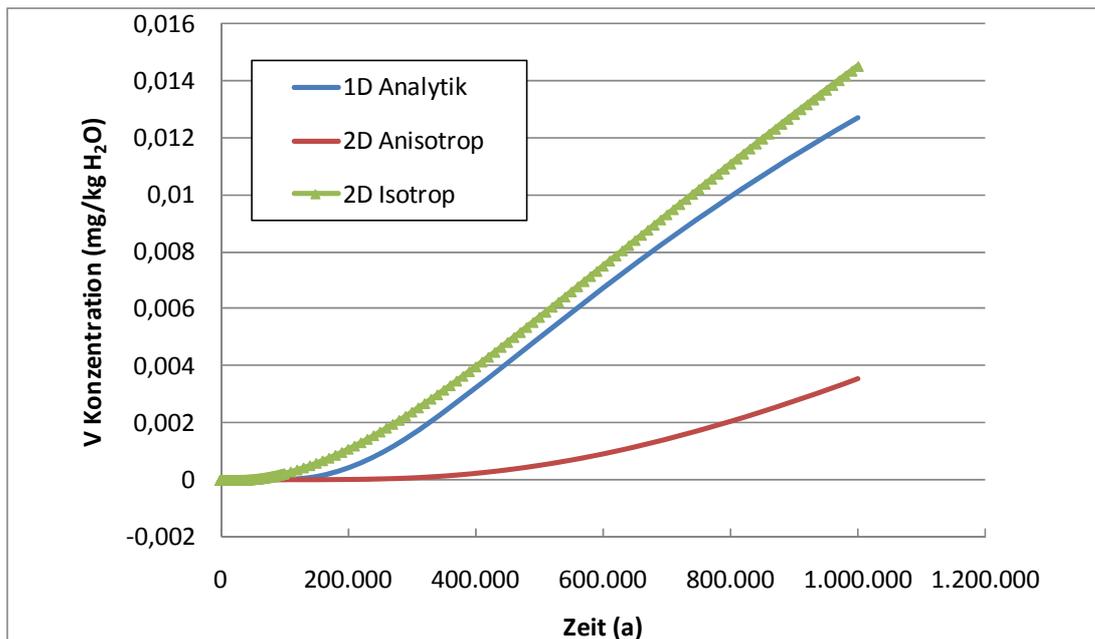


Abb. 16 Zeitlicher Verlauf der Vanadium-Ausbreitung durch Opalinuston in Abhängigkeit von der Art der Transportmodellierung

Der Konzentrationsunterschied in vertikaler Richtung ist jedoch zwischen der isotropen und anisotropen 2D-Rechnung aufgrund des höheren horizontalen D_x -Wertes sehr viel größer. Nach 1 Mio. a ist die V-Konzentration am Ende der vertikalen Transportstrecke nach 30 m vierfach höher.

In der 2D-Rechnung führt der schnellere horizontale Transport zunächst zu einer schnellen horizontalen Ausbreitung bis an den Rand des Modellgebietes (bei 26,25 m), bevor sich die Schadstoffausbreitung nun verstärkt in vertikaler Richtung fortsetzt. (Abb. 17).

5.2.2.2 2D-Transport durch den Opalinuston

Der Transport der chemisch-toxischen Schadstoffe durch den Opalinuston wurde für die Reaktionslösungen betrachtet, die aus der Behälterkorrosion mit OPW und NaCl-Lösung entstanden sind (OPW-Fall und NaCl-Fall). Die Unterschiede sind in den unterschiedlichen Zusammensetzungen der beiden Reaktionslösungen begründet. OPW und NaCl-Lösung haben unterschiedliches Korrosionspotential. Die Schadstoffkonzentrationen in OPW sind meist niedriger als in NaCl-Lösung (Tab. 5). Modellaufbau, Anfangsbedingungen und Randbedingungen wurden wie in der oben beschriebenen anisotropen 2D Rechnung gewählt.

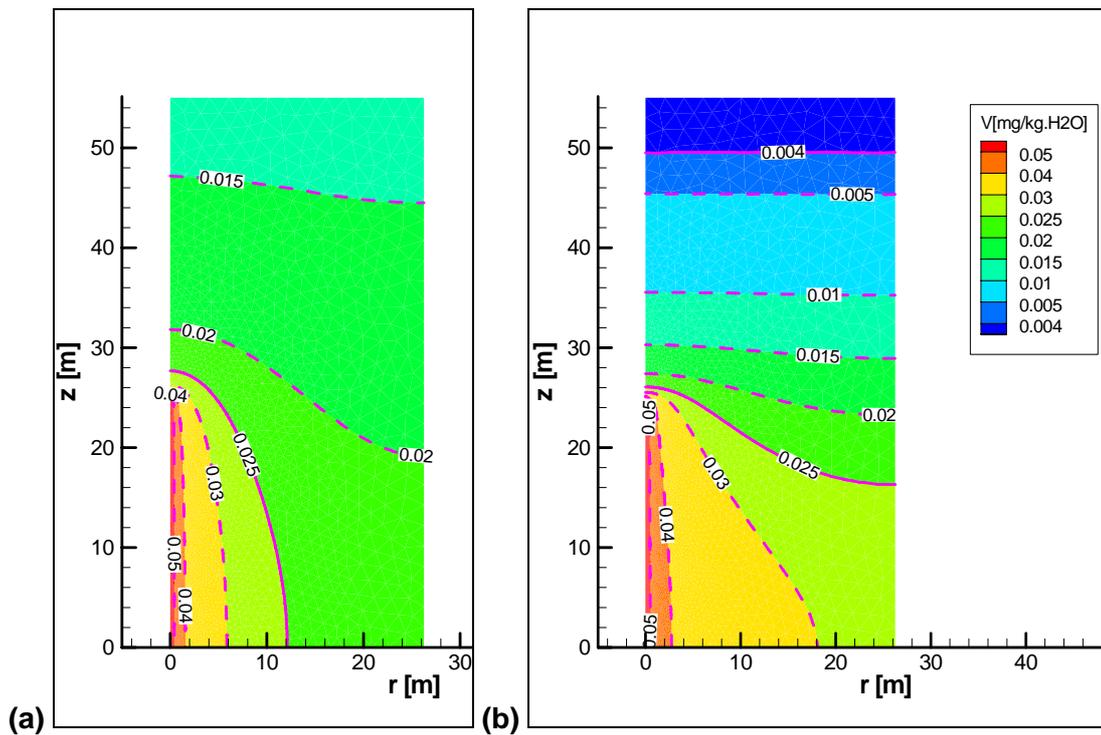


Abb. 17 V-Konzentrationsprofile in OPW nach 1 Mio. a: (a) - isotrop (links), (b) - anisotrop (rechts)

5.2.2.2.1 OPW-Fall

Die Simulationsergebnisse sind in Tab. 16 und in den Abb. 18 bis Abb. 21 dargestellt. Wegen der fünffach höheren horizontalen effektiven Diffusionskoeffizienten werden Schadstoffe horizontal schneller transportiert. Sobald die Transportfront den rechten Rand erreicht, dominiert der vertikale Transport. Der rechte Rand wird nicht überschritten, weil dort gleichzeitiger Schadstofftransport von Nachbarkanistern zu erwarten ist. Nach 1 Mio. a haben alle Schadstoffe an der Oberkante der 30 m langen Transportstrecke die Beurteilungswerte noch nicht erreicht (Tab. 16).

Tab. 16 Vergleich von Schadstoffkonzentrationen [mg/kg H₂O] mit Beurteilungswerten am Ende von 30 m Opalinuston nach 1 Mio. Jahren (OPW-Fall)

	Konzentration	Beurteilungswert
Ni	$1,00 \cdot 10^{-16}$	0,014
V	$3,53 \cdot 10^{-03}$	0,004
Sr	$0,00 \cdot 10^{+00}$	**
U	$1,00 \cdot 10^{-16}$	0,015
Sn	$1,00 \cdot 10^{-16}$	**
Mn	$5,66 \cdot 10^{-08}$	50
Ti	$7,03 \cdot 10^{-07}$	**
Cr	$2,45 \cdot 10^{-08}$	0,007
As	$5,17 \cdot 10^{-03}$	0,010
B	$9,16 \cdot 10^{-02}$	0,740
C	$1,01 \cdot 10^{-16}$	*
Cl	$7,83 \cdot 10^{-01}$	250
Mo	$1,00 \cdot 10^{-16}$	0,035
P	$1,11 \cdot 10^{-02}$	*
SO ₄ ²⁻	$1,24 \cdot 10^{-09}$	240

Durch Fettdruck hervorgehoben sind die Elemente, deren Konzentrationen am Ende der Transportstrecke den Beurteilungswert übersteigen

- * Stoffart aus Gründen der Bilanzierungsvollständigkeit, nicht oder nur geringfügig toxisch, Beurteilungswert nicht erforderlich
- ** Keine Beurteilungswert definiert, Erfordernis ist zu überprüfen

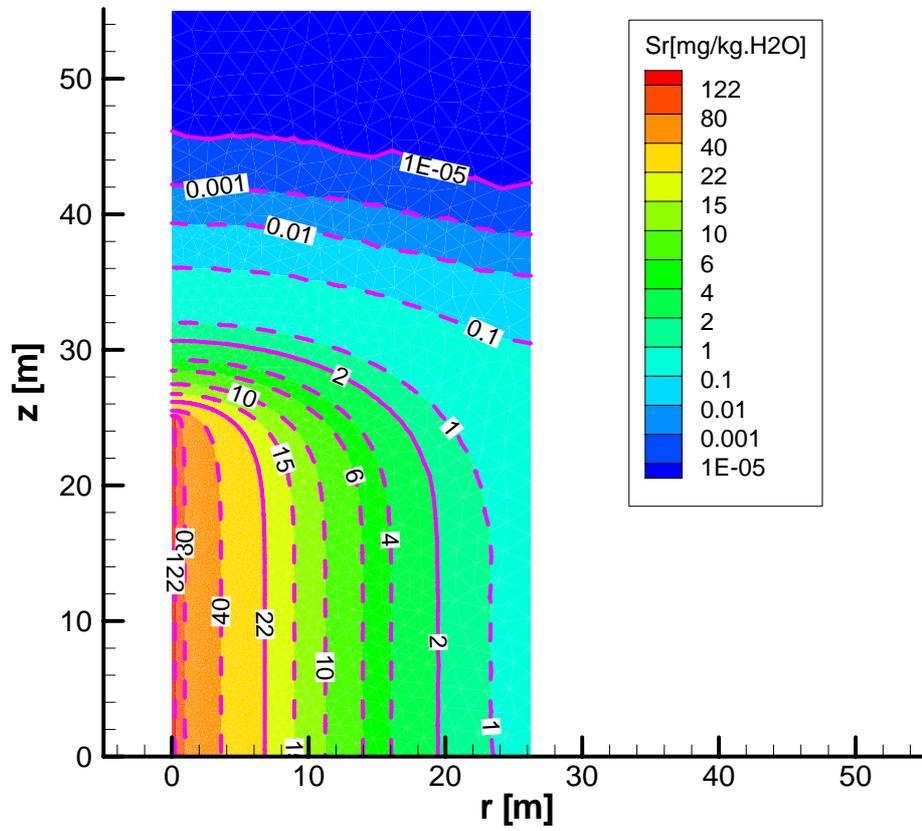


Abb. 18 Sr-Konzentrationsprofil in OPW nach 1.000.000 a

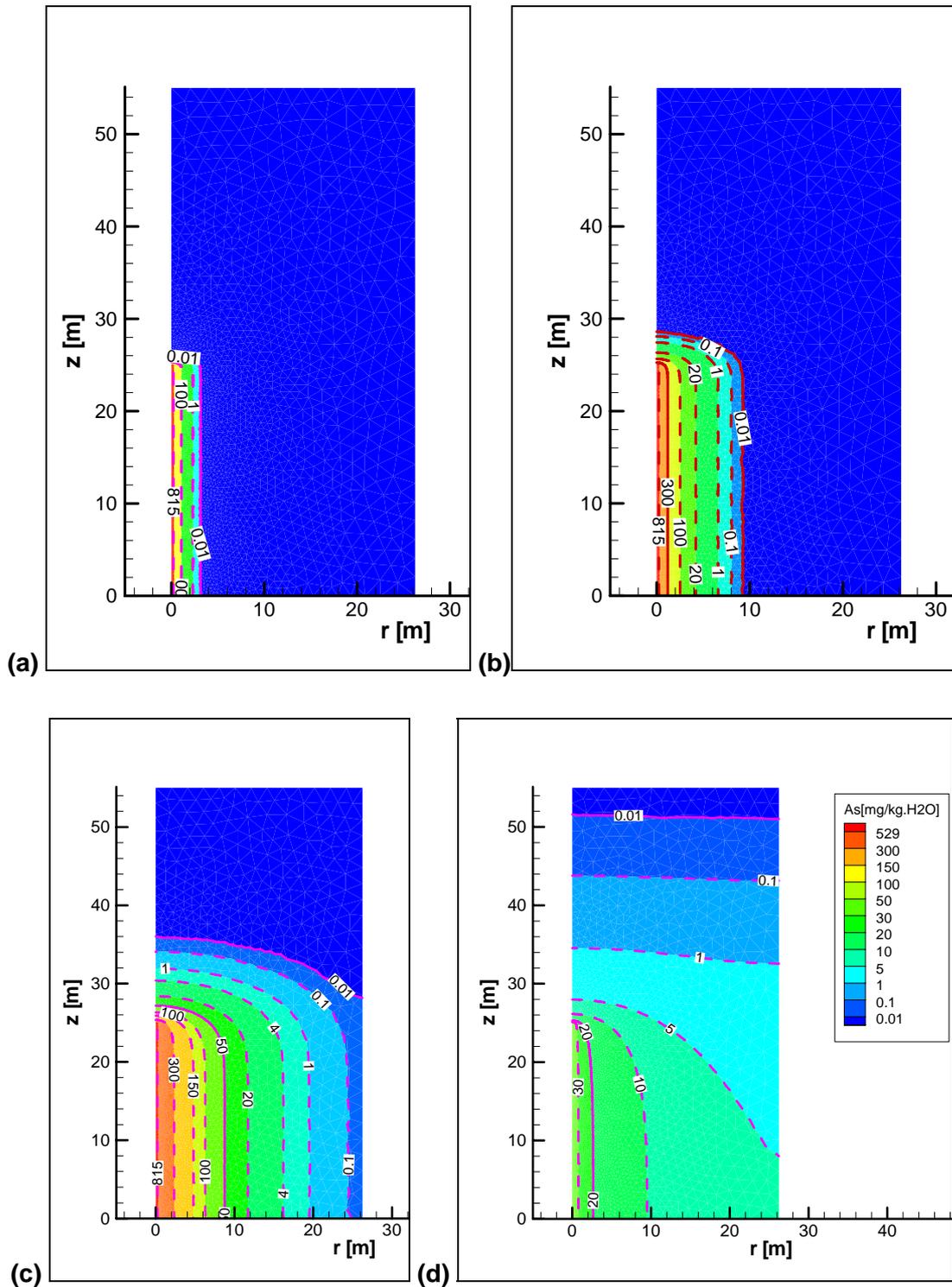


Abb. 19 As-Konzentrationsprofile in OPW: (a) - 1.000 a, (b) - 10.000 a, (c) - 100.000 a, (d) - 1.000.000 a, Beurteilungswert: 0,01 mg/kg H₂O

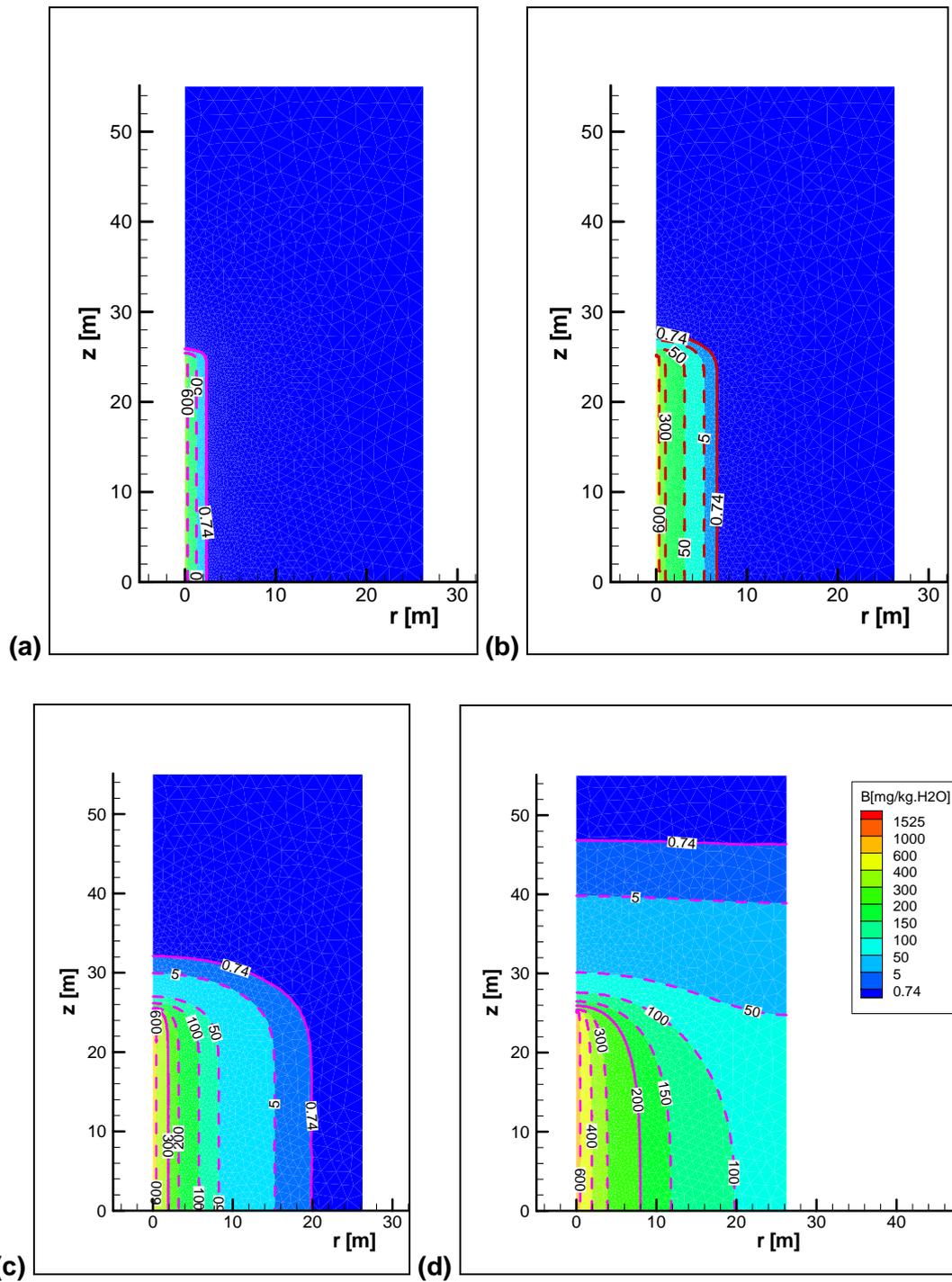


Abb. 20 B-Konzentrationsprofile in OPW: (a) - 1.000 a, (b) - 10.000 a, (c) - 100.000 a, (d) - 1.000.000 a, Beurteilungswert 0,74 mg/kg H₂O

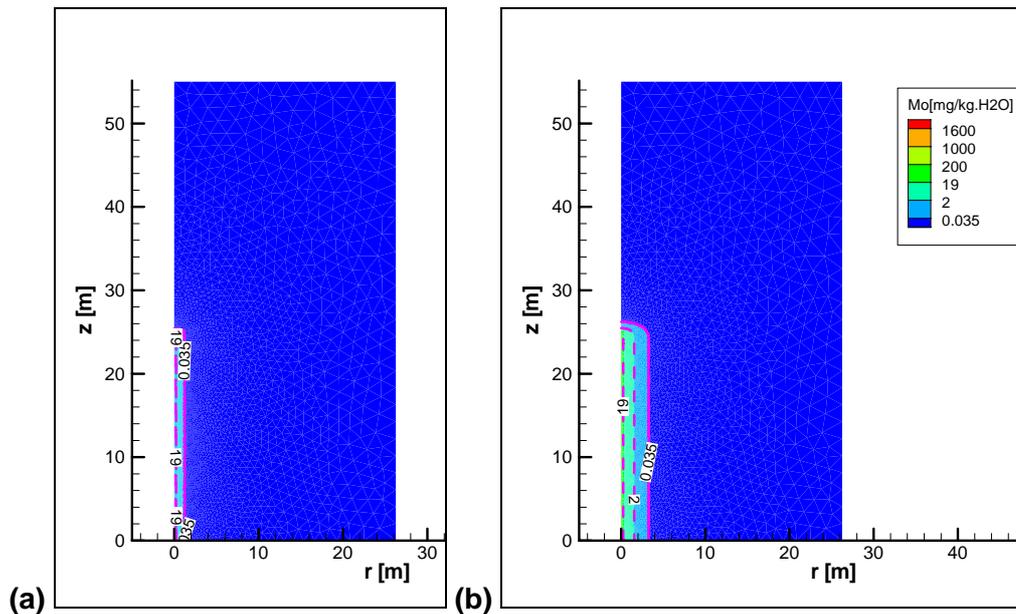


Abb. 21 Mo-Konzentrationsprofile in OPW: (a) 100.000 a und (b) 1.000.000 a

5.2.2.2.2 NaCl-Fall

Mit dem NaCl-Fall wurde der Transport chemisch-toxischer Stoffe durch eine nord-deutsche Tonformation mit hochsalinarem Porenwasser (NaCl-Lösung) simuliert. Die Geometrie, Modelaufbau sowie Anfangsbedingungen sind, bis auf die Zusammensetzung der Reaktionslösung in Tab. 5, die gleichen wie im OPW-Fall.

In einer gesättigten NaCl-Lösung sind die gelösten Schadstoffmengen meist wesentlich höher als in OPW, insbesondere V, Mo, Cr (Tab. 5). Daraus folgt ein höherer Konzentrationsgradient und schnellerer Schadstofftransport. Die Ergebnisse der Transportrechnungen sind in Tab. 17 und Abb. 22 bis Abb. 26 dargestellt. Nach 1 Mio. a erreichen V und As, für die keine Rückhaltung berücksichtigt werden konnte, das Ende der 30 m langen Transportstrecke und überschreiten dort die entsprechenden Beurteilungswerte. Die anderen Elemente, für die Sorptionswerte bekannt sind, erreichen auch in diesem Fall nicht die Oberkante der Transportstrecke bzw. überschreiten nicht die Beurteilungswerte.

Tab. 17 Vergleich von Schadstoffkonzentrationen [mg/kg H₂O] mit Beurteilungswerten am Ende von 30 m Opalinuston nach 1 Mio. Jahren (NaCl-Fall)

	NaCl-Lösung	Beurteilungswert
Ni	1,00·10 ⁻¹⁶	0,014
V	7,35·10⁺⁰¹	0,004
U	1,00·10 ⁻¹⁶	0,015
Sn	1,00·10 ⁻¹⁶	**
Mn	3,74·10 ⁻⁰⁷	50
Ti	4,13·10 ⁻⁰⁷	**
Cr	1,16·10⁻⁰²	0,007
As	1,18·10⁻⁰¹	0,010
B	3,41·10 ⁻⁰¹	0,740
C	1,00·10 ⁻¹⁶	*
Cl	2,88·10 ⁺⁰¹	250
Mo	9,77·10 ⁻¹⁷	0,035
P	1,18·10 ⁻⁰¹	*
SO ₄ ²⁻	1,27·10 ⁻⁰¹	240

Durch Fettdruck hervorgehoben sind die Elemente, deren Konzentrationen am Ende der Transportstrecke den Beurteilungswert übersteigen

- * Stoffart aus Gründen der Bilanzierungsvollständigkeit angegeben, nicht oder nur gering toxisch, Beurteilungswert nicht erforderlich
- ** Keine Beurteilungswert definiert, Erfordernis ist zu überprüfen

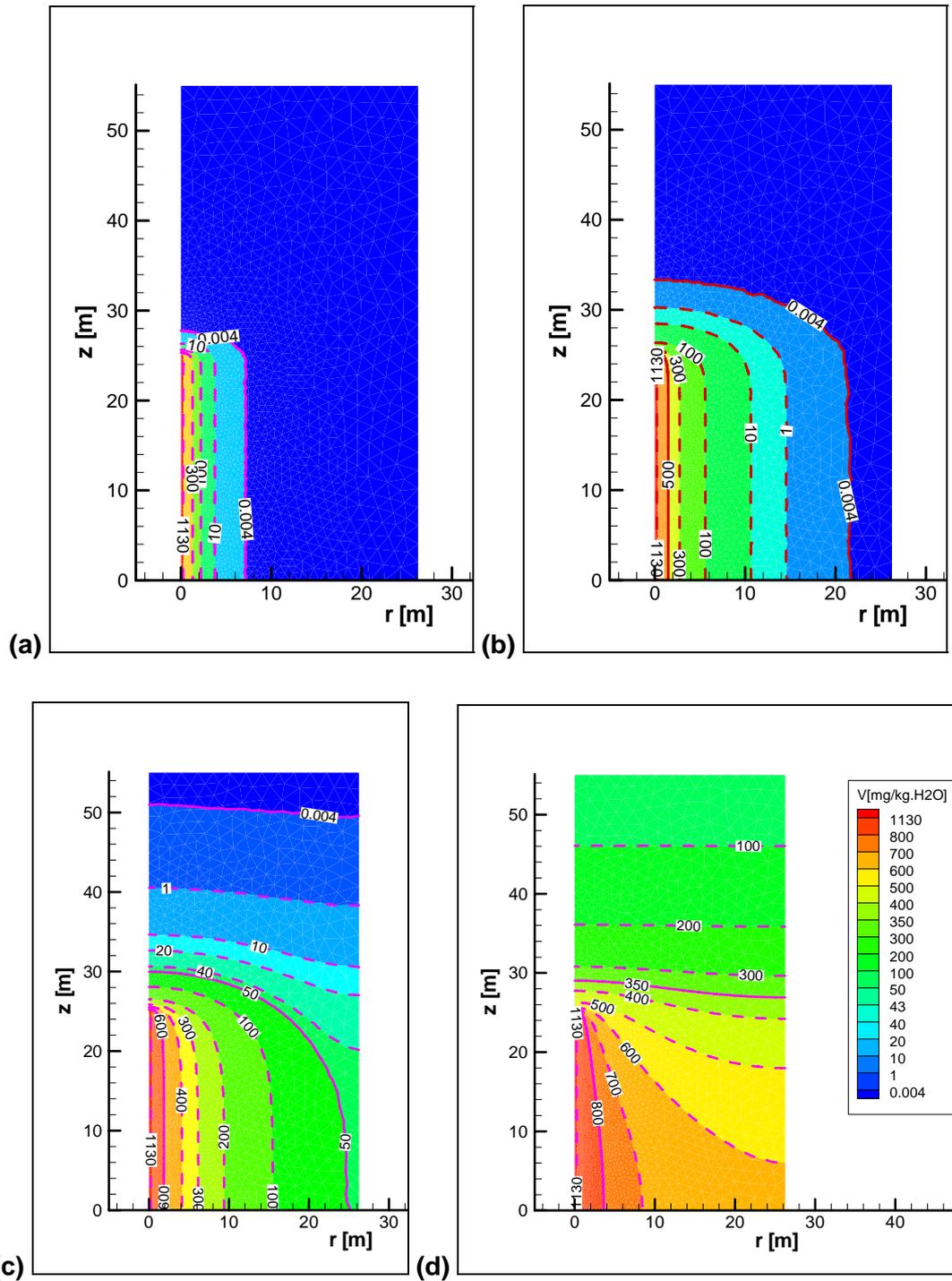


Abb. 22 V-Konzentrationsprofile in NaCl-Lösung: (a) - 1.000 a, (b) - 10.000 a, (c) - 100.000 a, (d) - 1.000.000 a, Beurteilungswert: 0,004 mg/kg H₂O

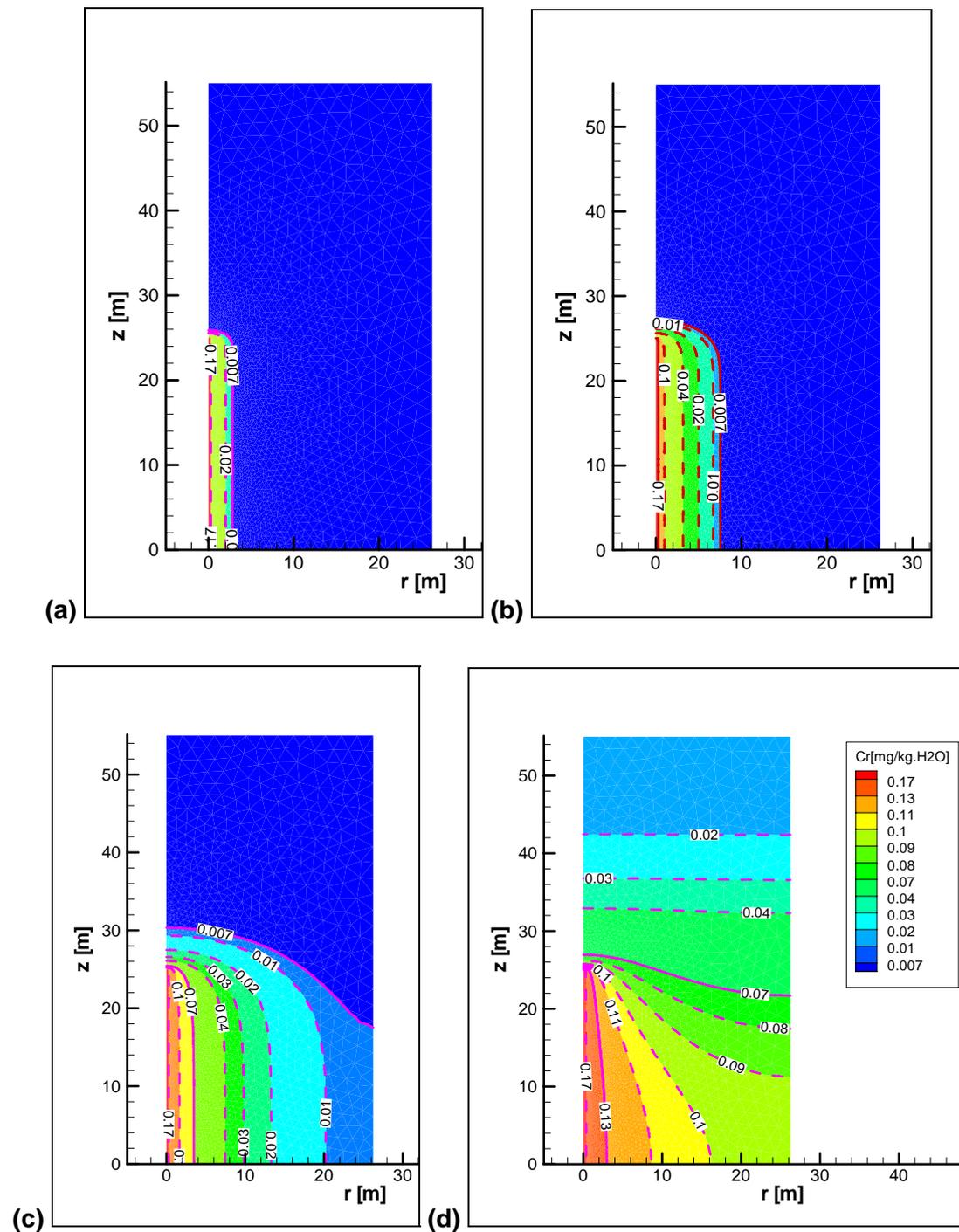


Abb. 23 Cr-Konzentrationsprofile in NaCl-Lösung: (a) - 1.000 a, (b) - 10.000 a, (c) - 100.000 a, (d) - 1.000.000 a, Beurteilungswert: 0.007 mg/kg H₂O.

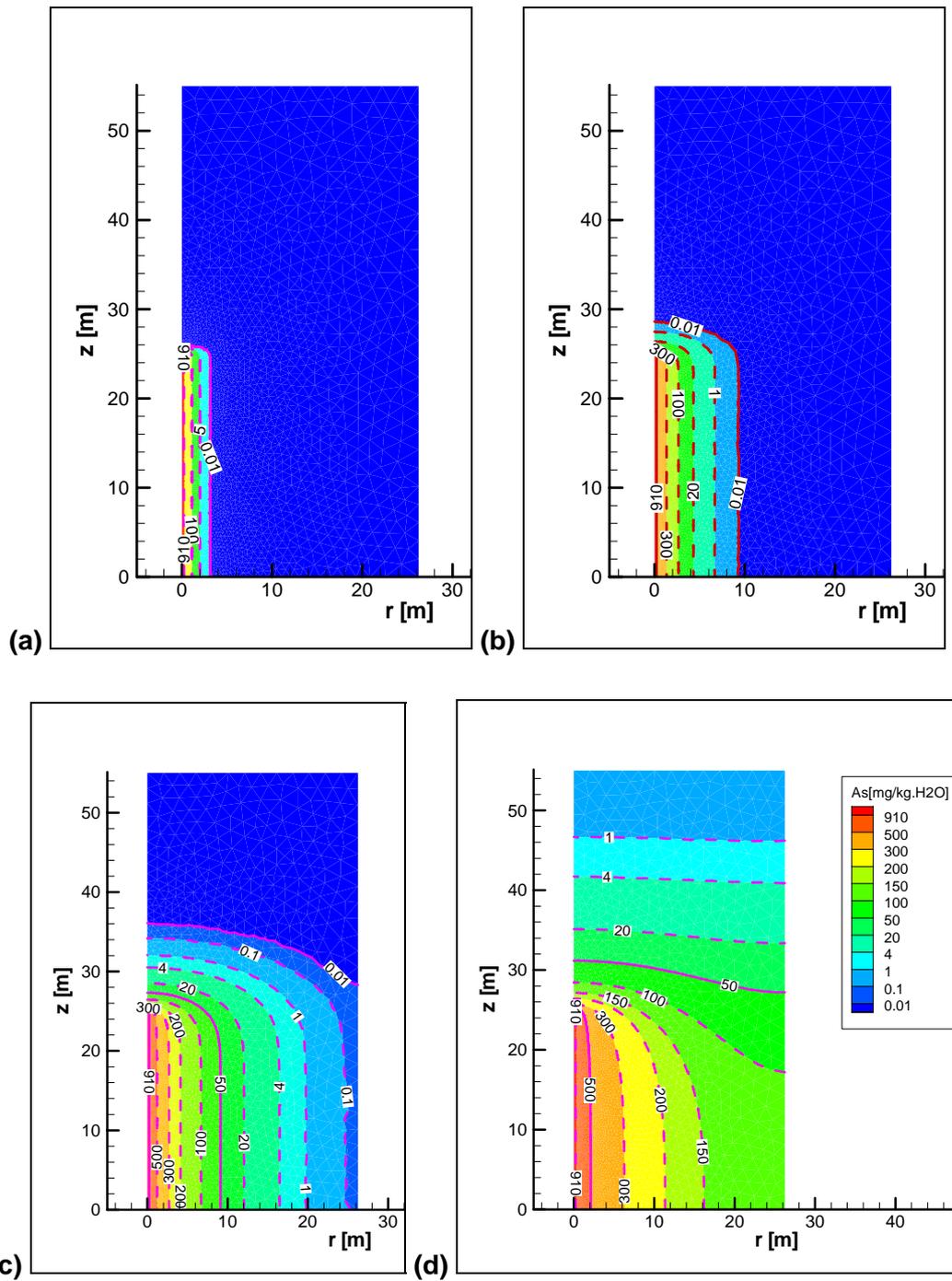


Abb. 24 As-Konzentrationsprofile in NaCl-Lösung: (a) - 1.000 a, (b) - 10.000 a, (c) - 100.000 a, (d) - 1.000.000 a, Beurteilungswert: 0.01 mg/kg H₂O.

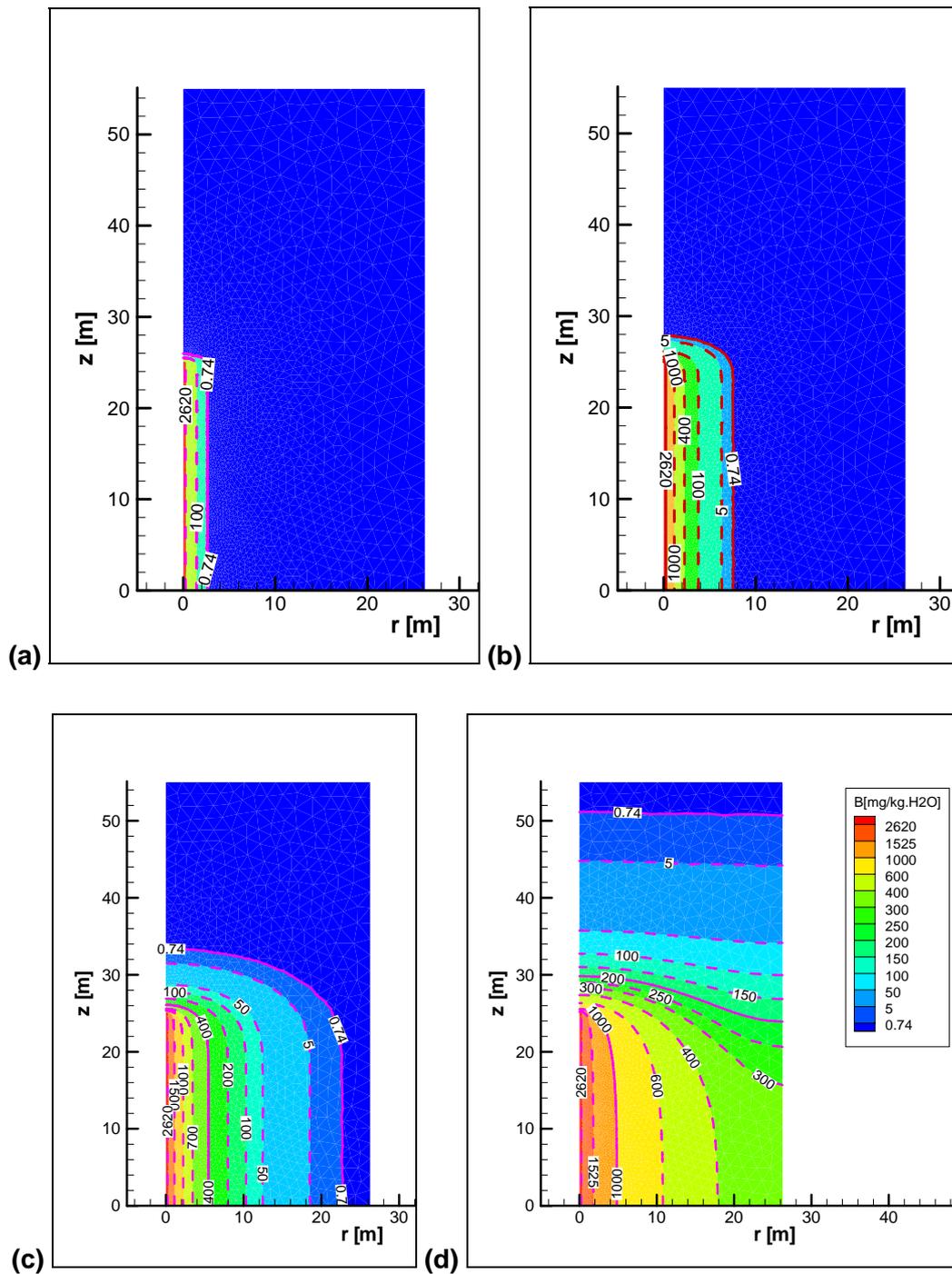


Abb. 25 B-Konzentrationsprofile in NaCl-Lösung: (a) - 1.000 a, (b) - 10.000 a, (c) - 100.000 a, (d) - 1.000.000 a, Beurteilungswert: 0.74 mg/kg H₂O

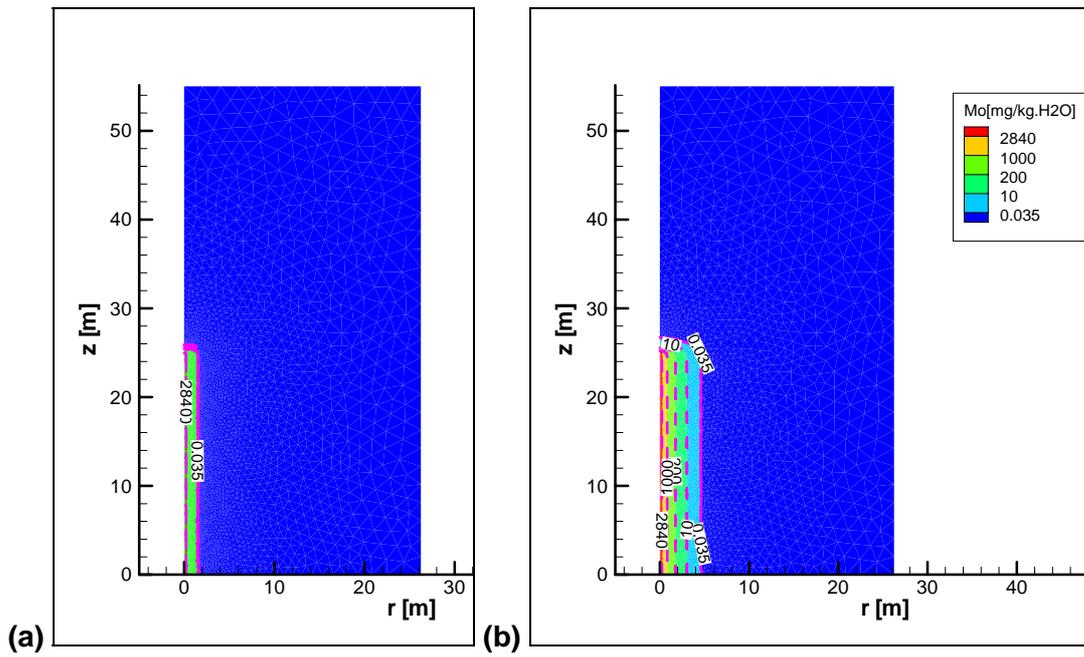


Abb. 26 Mo-Konzentrationsprofile in NaCl-Lösung: (a) 100.000 a (links) und (b) 1.000.000 b (rechts)

6 Zusammenfassung

In diesem Arbeitspaket wurden exemplarische Modellrechnungen zur Mobilisierung und zum Transport von chemisch-toxischen Stoffen in Endlagern in Salz- und Tonformationen durchgeführt.

Für die Modellierung der Mobilisierbarkeit der Schadstoffe wurde das Rechenprogramm CHEMAPP eingesetzt. Die diffusionskontrollierte Ausbreitung der mobilen Schadstoffe wurde anhand von 1D- und 2D-Transportmodellierungen betrachtet. Dafür wurde das Rechenprogramm Rockflow, ein gekoppelter thermo-hydraulisch-mechanisch-chemischer Prozesslevel-Code (THMC-Code), eingesetzt.

Mit den geochemischen Modellrechnungen konnte gezeigt werden, dass die notwendigen Werkzeuge (Rechenprogramme, Modelle und Daten) für die Berechnung der Mobilisierung chemisch-toxischer Schadstoffe sowohl für das Wirtsgestein Ton als auch für Salz vorhanden und einsetzbar sind. Lücken wurden identifiziert und ihre Auswirkungen kommentiert.

Mit den Transportrechnungen wurde gezeigt, dass die Werkzeuge für die Beschreibung des Schadstofftransports in Tonformationen ebenfalls existieren und funktionieren. Auch hier wurde auf Datenlücken hingewiesen. Die Werkzeuge für die Transportmodellierung im Salz wurden zwar im Bericht zu APIII beschreiben, Modellrechnungen wurden jedoch im Rahmen dieses Vorhabens nicht durchgeführt.

Die mobilisierten und transportierten Schadstoffmengen bzw. ihre Konzentrationen wurden mit Beurteilungswerten verglichen. Die Ableitung der Beurteilungswerte erfolgte im Arbeitspaket IV. Sie basieren auf Geringfügigkeitsschwellenwerten und, soweit für bestimmte Stoffe nicht verfügbar, auf Grenzwerten für Trinkwasser. Aus diesem Vergleich ergaben sich diejenigen Schadstoffe, die nach heutigem Kenntnisstand und unter den gewählten Randbedingungen relevant sind und einer vertiefteren Betrachtung bedürfen.

Im Detail wurden Modellrechnungen unter folgenden Randbedingungen durchgeführt und folgende Ergebnisse erzielt:

Untersucht wurden die Auflösungs- und Ausfällungsprozesse bei der Reaktion von drei, mit jeweils drei abgebrannten Brennelementen beladenen, BSK3-Behältern in einem 50 m tiefen Bohrloch, mit drei Lösungen unterschiedlicher Zusammensetzung. Die eingesetzten Lösungen weisen sehr unterschiedliche Salzgehalte auf und decken das Spektrum der Lösungen ab, die in Ton- und Salzformationen auftreten könnten. Diese Lösungen sind Opalinustonporenwasser, NaCl- und IP21-Lösung.

Um die Abhängigkeit der Löslichkeit/Mobilisierbarkeit der betrachteten chemisch-toxischen Stoffe von der Zusammensetzung der Zutrittslösung zu demonstrieren, wurden die Konzentrationen in 1,5 m³ Schadstofflösung verglichen. Angenommen wurde die vollständige Auflösung von drei BSK3-Behältern mit einer Menge Ausgangslösung, die zur vollständigen Auflösung der Behälter und zur Bildung von 1,5 m³ Schadstofflösung führt.

Für die geochemischen Modellierungen wurden die im Anhang zu diesem Bericht aufgelisteten thermodynamischen Daten verwendet.

Als Ergebnis der Modellrechnungen kann gezeigt werden, dass die gelösten Schadstoffmengen mit zunehmendem Salzgehalt der Ausgangslösungen meist deutlich ansteigen (bei U, P, As, N, Mo, Cu, Cr, Sn, V). Dies hängt mit der steigenden Ionenstärke und der verstärkten Bildung von Komplexen (Chlorokomplexen u. a.) zusammen. Es gibt aber auch einige Ausnahmen, wie Ni, Zr, Mn, und Ti. Wegen der unzureichenden Kenntnis der Phasenbildung in den elementreichen Feststoff-Lösungssystemen und der in Teilen noch unsicheren oder lückenhaften Datenbasis, besonders für die hochsalinaren Lösungen, sind die berechneten Gehalte als Näherungswerte anzusehen und sollten nicht quantitativ belastet werden.

Für die Modellierung niedrigsalinärer Lösungen liegen bedeutend mehr Daten vor. Auch für diese Lösungen werden noch zusätzliche thermodynamische Daten für die Modellierung benötigt, z.B. für die Elemente Nd oder Cr. Für diese Elemente fehlen Einträge sowohl für bekannte Phasen als auch für Spezies, so dass sie den Modellierungen nur unbefriedigend, z. T. überkonservativ (durch vollständige oder zumindest zu hohe Auflösung des Inventars in der verfügbaren Lösungsmenge) berücksichtigt werden. Für eine Reihe Elemente sind also die vorhandenen thermodynamischen Daten unzureichend oder noch nicht qualitätsgesichert. So fehlen bei den meisten der betrachteten toxischen Schwermetalle noch Daten für Spezies und Bodenkörpern, die bei neutralen und basischen pH-Werten auftreten. Wo solche Daten fehlen, z. B. für die Elemente Mo, V, As und B, können die berechneten Konzentrationen erheblich von dem nach Expertenschätzung zu Erwartenden abweichen. Hier können durch eine Verbesserung der Datenbasis Unsicherheiten abgebaut werden. Die Komplettierung und Qualitätssicherung der Datenbasis waren nicht Ziel dieses Vorhabens. Dies sind jedoch wichtige Aufgaben, die noch zu erledigen sind. Während die Qualitätssicherung vorhandener Daten im Rahmen des nationalen Datenbankprojektes THEREDA erfolgt, ist für die Schließung relevanter Datenlücken zusätzlicher Aufwand erforderlich.

Mittels 1D- und 2D-Transportmodellierungen wurde die Ausbreitung der mobilen chemisch-toxischen Stoffe aus dem Bohrloch durch einen Bentonitbuffer und das tonige Wirtsgestein bis an das Ende einer 30 m langen Transportstrecke simuliert. Alle Rechnungen waren rein diffusionskontrolliert und berücksichtigten ausschließlich die lineare Sorption. Aufgrund der größeren effektiven Diffusionskoeffizienten und der größeren zugänglichen Porosität werden Kationen (V, Cr und Ti) im Vergleich zu Anionen (As, B, Mo, N, P) schneller transportiert. Ohne Sorption werden in einer 30 m langen Bentonitschicht nach 1 Mio. Jahren im Porenwasser 78,94 % der Ausgangskonzentration der Kationen das Ende der Transportstrecke erreichen, während dies für Anionen nur 2,92 % sind. Dagegen erreichen die Transportfronten einiger Kationen (Ni, U und Sn) diese Grenze in 1 Mio. Jahren nicht, da hier die Sorption für eine starke Rückhaltung sorgt. Die unter gleichen Annahmen in 2D-Modellen erhaltenen Konzentrationen liegen nach 1 Mio. Jahren im Porenwasser am Ende der 30 m langen Transportstrecke um mehrere Größenordnungen niedriger.

Tonstein zeichnet sich gegenüber Bentonit durch niedrigere effektive Porositäten, niedrigere effektive Diffusionskoeffizienten und unterschiedliche Sorptionskoeffizienten aus. Nach 1 Mio. Jahren erreichen deshalb in der 1D-Modellierung nur wenige Schadstoffe (As und V) das Ende der Transportstrecke und überschreiten dort im Porenwasser die Beurteilungswerte. Sehr hohe Sorptionskoeffizienten (K_D) wie bei Sn mit $800 \text{ m}^3/\text{kg}$ bewirken, dass ein Transport über nur sehr geringe Entfernungen erfolgt, im gerechneten Modell weniger als $0,5 \text{ m}$. U mit einem K_D -Wert von $40 \text{ m}^3/\text{kg}$ überwindet in 1 Mio. Jahren weniger als 1 m .

Zu Datenlücken und Datenunsicherheiten kommen Modellunsicherheiten. Die berechneten Schadstoffkonzentrationen können somit von den unter realen Bedingungen auftretenden Konzentrationen um mehrere Größenordnungen abweichen. Unklar ist noch, ob die thermodynamischen Daten- oder die Modellunsicherheiten die Modellierungsergebnisse stärker beeinflussen. Diese bedeutsame Frage sollte durch eine Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse geklärt werden, um die erforderlichen Arbeiten für eine verbesserte Modellierung chemisch-toxischer Schadstoffe effektiv zu gestalten.

Abschließend ist festzustellen:

Die dargestellten Ergebnisse dienen dem Zweck, die Leistungsfähigkeit vorhandener Werkzeuge, einschließlich der Qualität und Vollständigkeit der erforderlichen Daten hinsichtlich des Verhaltens chemisch-toxischer Stoffe in Endlagern für hochradioaktive Stoffe aufzuzeigen. Dies Ziel wurde erreicht. Die durchgeführten Modellrechnungen demonstrieren die Auswirkungen bedeutsamer Effekte auf die Ergebnisse. Diese Ergebnisse dürfen nur unter Berücksichtigung der gewählten Randbedingungen interpretiert und nicht verallgemeinert werden. Ausdrücklich wird darauf hingewiesen, dass das o. g. Ziel im Vordergrund stand und nicht die Angabe belastbarer Schadstoffkonzentrationen für ausgesuchte Szenarien, für ein bestimmtes Wirtsgestein oder gar für einen konkreten Standort.

Die mit dem heutigen Kenntnisstand ermittelten, und im Vergleich zu Beurteilungswerten teilweise zu hohen, Konzentrationen am Rande des ewG im Ton dürften in Realität niedriger liegen. Dass die Modellrechnungen z. T. hohe Konzentrationen ausweisen, hängt in der Mehrzahl der identifizierten Fälle mit Lücken in der Datenbasis zusammenhängen. Für die betreffenden Elemente sind relevante Bodenkörper, in denen sie fixiert werden könnten, entweder nicht bekannt oder es gibt dafür keine Rückhaltekoefizienten, oder beides. In solchen Fällen besteht Forschungsbedarf um bekannte Überkonservativitäten abzubauen.

Die eingeschränkte Belastbarkeit der bisherigen Ergebnisse und der aufgezeigte Forschungsbedarf sollten jedoch nicht den Blick darauf verstellen, dass in diesem Vorhaben zum ersten Mal systematisch der Stand des Wissens bezüglich chemisch-toxischer Stoffe aufgezeigt und eine Zusammenstellung aller verfügbaren Daten vorgenommen wurde. Im Rahmen dieses Vorhabens wurde ein extrem komplexes Endlagersystem mit 28 Elementen, 319 wässrigen Spezies und 406 Festphasen modelliert.

7 Literaturverzeichnis

- AkEnd 2002 Arbeitskreis Auswahlverfahren Endlagerstandorte (AkEnd): Auswahlverfahren für Endlagerstandorte - Empfehlungen des AkEnd. - Bonn, 2002. http://www.bmu.bund.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/akend_bericht.pdf
- Buhmann 2008 Buhmann, D.; Mönig, J.; Wolf, J.; Heusermann, S.; Keller, S.; Weber, J. R.; Bollingerfehr, W.; Filbert, W.; Kreienmeyer, M.; Krone, J.; Tholen, M.: Überprüfung und Bewertung des Instrumentariums für eine sicherheitliche Bewertung von Endlagern für HAW – ISIBEL. – Gemeinsamer Bericht von DBE TECHNOLOGY GmbH, BGR und GRS. DBE TECHNOLOGY GmbH, Peine 2008
- Buchheim 2005 Buchheim, B., v.Fellenberg, H. und Rohr, D. (2005): Ermittlung von Art und Menge chemotoxischer Stoffe in allen Arten radioaktiver Abfälle und bewertung ihrer Freisetzung im Hinblick auf das Schutzziel des Wasserhaushaltsgesetzes - Abschlussbericht zum BfS-Auftrag PSP-Nr.: WS 1004 Sicherheitstechnische Einzelfragen, 70 S und Anhänge
- De Cannière 1996 De Cannière, P.; Moors, H.; Lolivier, P.; De Preter, P.; Put, M.: Laboratory and in situ Migration Experiments in the Boom Clay. – Europäische Kommission, EUR 16927, Brüssel 1996
- Filbert 2004 W.Filbert et al.: Gegenüberstellung von Endlagerkonzepten im Salz und Tongestein (GEIST) – Abschlußbericht - Hauptband - zum Vorhaben FKZ 02 E 9511. - DBE TECHNOLOGY GmbH, Peine, Dezember 2004
- Grauer 1997 Grauer, R. (1997) Solubility Limitations An Old Timer's View. In: Grenthe, I; Puigdomenech, I. Modelling in aquatic chemistry, OECD, S. 131-152
- Herbert 2000 Herbert, H.-J. (2000): Zur Geochemie und geochemischen Modellierung hochsalinärer Lösungen. – Geologisches Jahrbuch, Sonderhefte, Reihe D, Heft SD1, 392 S. (Habilitationsschrift)
- Jobmann 2007 Jobmann, M., Uhlig, L., Amelung, P., Billaux, D., Polster, M., Schmidt, H. und Uhlig, L. – Abschlußbericht zum Vorhaben FKZ 02 E 9733, DBE TECHNOLOGY, Peine, 2007
- Kolditz 2008 Kolditz, O., Shao, H.: Developer benchmark book on THMC components of numerical codes GeoSys/RockFlow version 4.7. – UFZ Leipzig 2008
- NAGRA 2002 NAGRA: The long-term safety of a repository for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste sited in the Opalinus Clay of the Zürcher Weinland. – Nagra, Main Report NTB 02-05, Wetztingen, 2002
- Pearson 2002 Pearson, F.J.; Arcos, D.; Bath, A.; Boisson, J.Y.; Fernández, A.Ma.; Gäbler, H-E.; Gaucher, E.; Gautschi, A.; Griffault, L.; Hernán, P.; Waber, H.N.: Geochemistry of Water in the Opalinus Clay Formation at the Mont Terri Rock Laboratory. – SNHGS, Geological Report No. 30, Bern 2002

- PTKA-WTE 2006 Untertägige Entsorgung. Siebtes Statusgespräch zu FuE-Vorhaben auf dem Gebiet der Entsorgung gefährlicher Abfälle in tiefen geologischen Formationen. – Forschungszentrum Karlsruhe, wissenschaftliche Berichte FZKA-PTE Nr. 9, Karlsruhe, 2006
- Rübel 2004 Rübel, A.; Noseck, U.; Müller-Lyda, I.; Kröhn, K.-P.; Storck, R.: Konzeptioneller Umgang mit Gasen im Endlager. – Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-205, Braunschweig 2004
- Rübel 2007 Rübel, A.; Becker, D.A.; Fein, E.: Radionuclide transport modelling, Performance assessment of repositories in clays. – Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-228, Braunschweig 2007

Anlagen

Dokumentation der Berechnungsgrundlage und der Ergebnisse der geochemischen Berechnungen:

Anlage 1: Verwendete thermodynamische Datenbasis

Anlage 2: Output-Datei der geochemischen Modellierung mit OPW

Anlage 3: Output-Datei der geochemischen Modellierung mit NaCl-Lösung

Anlage 4: Output-Datei der geochemischen Modellierung mit IP21-Lösung

(Siehe zugehörigen Anlagenband)