

# Arbeitsbericht NAB 13-52

## Anaerober Abbau und Gasbildungskinetik für SMA in geologischen Tiefenlagern

Dezember 2013

R. Warthmann, L. Mosberger, U. Baier  
ZHAW, Zürcher Hochschule für  
Angewandte Wissenschaften

Nationale Genossenschaft  
für die Lagerung  
radioaktiver Abfälle

Hardstrasse 73  
CH-5430 Wettingen  
Telefon 056-437 11 11

[www.nagra.ch](http://www.nagra.ch)



# Arbeitsbericht NAB 13-52

## Anaerober Abbau und Gasbildungskinetik für SMA in geologischen Tiefenlagern

Dezember 2013

R. Warthmann, L. Mosberger, U. Baier  
ZHAW, Zürcher Hochschule für  
Angewandte Wissenschaften

### KEYWORDS

Organika, Degradation, Gasproduktion

Nationale Genossenschaft  
für die Lagerung  
radioaktiver Abfälle

Hardstrasse 73  
CH-5430 Wettingen  
Telefon 056-437 11 11

[www.nagra.ch](http://www.nagra.ch)

Nagra Arbeitsberichte stellen Ergebnisse aus laufenden Forschungsaktivitäten dar, welche nicht zwingend einem vollumfänglichen Review unterzogen wurden. Diese Berichtsreihe dient dem Zweck der zügigen Verteilung aktueller Fachinformationen. Die Autoren haben ihre eigenen Ansichten und Schlussfolgerungen dargestellt. Diese müssen nicht zwingend mit denjenigen der Nagra übereinstimmen.

“Copyright © 2013 by Nagra, Wettingen (Schweiz) / Alle Rechte vorbehalten.

Das Werk einschliesslich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung ausserhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung der Nagra unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Übersetzungen, Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen und Programmen, für Mikroverfilmungen, Vervielfältigungen usw.”

ZHAW Studie für Nagra (2011)

## Anaerober Abbau und Gasbildungskinetik in geologischen Tiefenlagern für SMA-Abfälle.



Phase 1: Review des Hooker/ Galson Reports (2007)

Rolf Warthmann

Lona Mosberger

Urs Baier

ZHAW, Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften

Environmental Biotechnology

[www.umweltbiotech.zhaw.ch](http://www.umweltbiotech.zhaw.ch)

## Impressum

### **Auftraggeberin**

Nagra, Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle  
Hardstrasse 73  
5430 Wettingen  
www.nagra.ch  
Kontakt: Herr Dr. B. Schwyn / Herr Dr. Mario Stein  
Auftrag 8964

### **Auftragnehmer**

ZHAW IBT Institut für Biotechnologie  
Fachgruppe Umweltbiotechnologie  
Einsiedlerstrasse 29  
CH-8820 Wädenswil  
Kontakt: Urs Baier / Rolf Warthmann / Lona Mosberger  
Tel.: 058 934 57 14 / 58 74  
E-mail: [burs@zhaw.ch](mailto:burs@zhaw.ch) / [wart@zhaw.ch](mailto:wart@zhaw.ch)

[www.umweltbiotech.zhaw.ch](http://www.umweltbiotech.zhaw.ch)

**Datum: 26. Sept. 2011**

## Auftrag

Die Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle Nagra mit Sitz in CH-Wettingen, wurde 1972 durch alle Produzenten radioaktiver Abfälle mit dem Ziel gegründet, diese radioaktiven Abfälle aus Kernkraftwerken, aus Industrie, Medizin und Forschung langfristig sicher zu lagern. Die Genossenschaft besitzt unterdessen über 30 Jahre Erfahrung auf dem Gebiet der Lagerung und Entsorgung radioaktiver Abfälle. Die zur Lagerung in geologisch stabilen Tiefenlagern anstehenden schwach- und mittelaktiven Abfälle setzen sich nicht nur aus mineralischen oder metallischen Verbindungen zusammen. Sie beinhalten zusätzlich eine Vielzahl von organischen Stoffen wie Bitumen, Kunstharze, Cellulosederivate, Polystyrol, Gummi oder andere Kunststoffe. Diese organischen Stoffe sind kurzfristig mikrobiologisch stabil. Über längere Zeiträume von Jahrzehnten bis Jahrhunderten (oder Jahrtausenden) kann ein mikrobiologischer Abbau und eine daraus resultierende Gasbildung, welche allerdings durch die anaerobe Metallkorrosion dominiert wird, jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Wenn die Gaserzeugungsrate die Gastransportrate übersteigt kommt es zum Druckanstieg. Übersteigt der aufgebaute Gasdruck den lithostatischen Druck, kann dies zur Beeinträchtigung der mechanischen Integrität des Tiefenlagers führen und damit zur Freisetzung von Gasen aber auch gelösten Radionukliden (Beeinträchtigung der Barrierefunktion). Zur Auslegung stabiler Tiefenlager sind also verlässliche Daten zur Gasbildung und zum Gastransport notwendig. Während zum Transport von Gasen durch verschiedene Gesteinsschichten bei der Nagra breit abgestützte und gesicherte Information vorhanden ist, fehlen zuverlässige und belastbare Daten zur Kinetik der Gasbildung durch mikrobiologische Stoffumsätze aus schwach- und mittelaktiven organischen Abfällen. Die derzeitige Datenlage der Nagra ist unbefriedigend und nur mit konservativen Annahmen für eine Modellierung der Tiefenlagerstabilität nutzbar.

Im vorliegenden Forschungsvorhaben werden belastbare Daten zur Gasbildung aus schwach- und mittelaktiven organischen Abfällen unter Bedingungen eines geologischen Tiefenlagers (SMA-Lager) erarbeitet. Es wurden sowohl bestehende Berichte (v.a. Hooker, 2007) und Untersuchungen der Nagra ausgewertet (Phase 1) als auch ausgedehnte Literaturrecherchen und Berechnungen bisher nicht betrachteter Gebiete durchgeführt (Phase 2). Darauf aufbauend wurde ein Versuchskonzept erarbeitet um unklare Daten zu verifizieren und fehlende Daten zu erarbeiten (Phase 3). Die Projektarbeiten wurden durch die Fachstelle Umweltbiotechnologie der ZHAW, Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften (Schweiz) durchgeführt. Für die Arbeiten der Phasen 2 und 3 wurden ZHAW-interne und/oder externe Fachleute (Polymerchemiker, Geochemiker) hinzugezogen.

## Methodik: Analyse der Literatur anhand einer 10-Punkte Analyse:

Wie bei der Startsituation mit der Nagra am 26. Januar 2011 vereinbart, analysiert dieser Bericht die ausgewählten Quellen nach folgendem Schema.

- Verfasser & Titel der Publikation
- Fachlicher Hintergrund der Verfasser
- Relevante Ergebnisse in Bezug auf Gasbildung
- Gibt es konkrete Messdaten/Berechnungen zur Gasbildung?
- Welche Gase wurden im vorliegenden Bericht berücksichtigt?
- Wurde die Thermodynamik<sup>1</sup> berücksichtigt?
- Welche Annahmen wurden für die Modelle gemacht?
- Bestehen Datenlücken, Daten-Unsicherheiten?
- Bewertung der Plausibilität der Daten, Schwachstellen der Quelle/ Relevanz
- Unterschiede in der Interpretation zum Hooker-/ Galson-Bericht
- Zusammenfassung

---

<sup>1</sup> Zum einen werden die chemischen Reaktionen betrachtet, wie z. B. die Korrosion von Metallen. Zum anderen wird geprüft, ob die Studien biologische Reaktionen und ihre Prozessgrößen (z.B. Verfügbarkeit und Spezifizierung der Substrate, Temperatur-, Druckabhängigkeit) berücksichtigt haben.

## Beurteilung des Hooker-/Galson-Berichts

### Ausgangslage:

Die Nagra (Wettingen) hat die Firma Galson Sciences Ltd. beauftragt, ein Gutachten über die mögliche mikrobielle Methangasproduktion aus Zersetzung von organischen Stoffen in einem geologischen Tiefenlager für schwach- und mittelradioaktive Abfälle (SMA) zu erstellen. Dazu wurden bestehende Berichte und Untersuchungen ausgewertet. Die präsentierten Daten der zu erwartenden Gasbildung variieren in der Größenordnung von einem Faktor 1000. Laut Nagra ist die derzeitige Datenlage unbefriedigend, sodass in der Sicherheitsanalyse auch konservative Annahmen getroffen werden müssen.

Der Untersuchungsbericht von Galson Sciences Ltd. ([Hooker, 2007](#)) zitiert und kommentiert aktuelle wissenschaftliche Literatur und Berichte der US-Regierung zum Gasbildungspotential von organischen Substanzen in einem SMA-Lager. Die Literatur bezieht sich hauptsächlich auf US-Studien für geplante Lager für schwach und mittelradioaktive Abfälle. Organische Stoffe werden generell in die Kategorien 1 und 2 eingeteilt, was schnellem resp. verzögertem biologischem Abbau entspricht. Die Datenlage der Originalstudien ist offensichtlich relativ schwach, was Gasbildungsgeschwindigkeiten durch mikrobiologische Prozesse betrifft. Der Grad der Daten-Unsicherheit kann bei den Raten nicht eingeschätzt werden. Besser fallen die Abschätzungen betreffend der Menge an produziertem Gas aus, wenn alles Material in einem definierten Zeitraum von bis zu 1 Mio. Jahren in einem Fermentierungsprozess vollständig umgesetzt würde. Die zu erwartende Gaszusammensetzung kann unter den vorgegebenen Bedingungen relativ genau berechnet und vorhergesagt werden. Die vollständige biologische Umsetzung zu Methan ist jedoch eine reine Annahme und sagt nichts über den tatsächlichen Verlauf der Gasbildungsraten in den ersten 100-10000 Jahren aus, in denen die höchste mikrobielle Aktivität zu erwarten ist. Zu diesem wichtigen Punkt, dem Verlauf der Gasbildungsrate, hält sich der Galson-Bericht in der Beurteilung zurück und verweist auf die Originalliteratur, die wiederum mit sehr vielen Unsicherheiten und Annahmen für die Datenmodellierungen behaftet ist.



---

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>1. Nagra: Technical Report 85 - 17 .....</b>	<b>9</b>
<b>2. „WIPP Sources“. Auswertung von Publikationen zur Gasbildung betreffend dem US Amerikanischen WIPP Endlagers (Waste Isolation Pilot Plant) in New Mexico.....</b>	<b>12</b>
2.1 (Brush et al., 2006) Consumption of Carbon Dioxide by Precipitation of Carbonate Minerals Resulting from Dissolution of Sulfate Minerals in the Salado Formation In Response to Microbial Sulfate Reduction in the WIPP .....	12
2.2 (Vaughn, 2006) Impact of gas generation on the performance of the waste isolation pilot plant.	15
2.3 (Brush und Roselle, 2006), Geochemical Information for Calculation of the MgO Effective Excess Factor. ....	18
2.4 Title 40 CFR Part 191 Subparts B and C Compliance Recertification Application for the Waste Isolation Pilot Plant Appendix PA-2009, Performance Assessment (DOE, 2009).....	20
2.5 Title 40 CFR Part 191 Compliance Recertification Application for the Waste Isolation Pilot Plant, Chapter 6, (US Department of Energy (DOE), 2004) .....	23
2.6 Zusammenfassung der Modellierung der Gasbildung im WIPP Tiefenlager vom Stand 2009 (US Department of Energy (DOE), 2009b).....	24
2.7 ZHAW Kommentar zu (US Department of Energy (DOE), 2009b) .....	26
2.8 Response to Environmental Protection Agency letter dated May 21, 2009 Regarding Compliance Recertification Application (US Department of Energy (DOE), 2009a) .....	28
2.9 Ergänzende Gasbildungs-Daten aus Gillow und Francis (2003) .....	29
<b>3. “Nirex Sources“.....</b>	<b>34</b>
<b>4. „Dounreay Sources“ .....</b>	<b>40</b>
<b>5. Finnland: „large scale“ Gas Generation Experiment.....</b>	<b>45</b>
<b>6. England: Drink-Modell für das Oberflächenendlager bei Drigg.....</b>	<b>55</b>
<b>7. Schweden: Tiefenlager SFL 3-5.....</b>	<b>65</b>
<b>8. Kanada: OPG’s Tiefenlager bei Ontario .....</b>	<b>72</b>
<b>9. Fazit aus der Auswertung der untersuchten Literatur .....</b>	<b>82</b>
<b>10. Literatur .....</b>	<b>83</b>



---

# 1. Nagra: Technical Report 85 - 17

---

## ❖ Verfasser & Titel der Publikation

Nagra Technical Report 85-17 ([Wiborgh, Höglund, und Pers, 1986](#)): Gas Formation in a L/ILW Repository and Gas Transport in the Host Rock. Kemakta Konsult AB, Stockholm, Schweden 1986.

## ❖ Fachlicher Hintergrund der Verfasser

Die *Kemakta Konsult* ist ein unabhängiges, privates Beratungs-Unternehmen, spezialisiert auf Umweltverträglichkeitsprüfungen, Abfallentsorgung und Kerntechnik. Sie berät unter anderem in der Gestaltung von Sanierungsmassnahmen und Schutzzeineinrichtungen in Deponien. Der wichtigste Kunde von *Kemakta* ist die *Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company*, die sich mit der Endlagerung von radioaktiven Abfällen beschäftigt. *Kemakta* hat rund 20 Mitarbeiter aus den Bereichen Chemie, Biologie, Hydrogeologie und Physik. Frau Marie Wiborgh ist Vice-Managing Director der Firma.

## ❖ Relevante Ergebnisse in Bezug auf Gasbildung

Der Bericht NTB 85-17 beschäftigt sich mit den drei möglichen Quellen der Gasbildung in einem SMA-Tiefenlager. Diese sind Gase aus der Stahlkorrosion, biologische Gase und Gase aus der Radiolyse von organischem Material. In diesem Bericht werden mikrobiologische Gasbildungsraten aus Cellulose-haltigen Substraten präsentiert, wie folgt:

0.05 mol kg<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup> (Minimum).

0.1 – 0.4 mol kg<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup> (Basiswert).

0.7 mol kg<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup> (Maximum).

Weitere Gasbildungsraten aus Cellulose-haltigen Substraten siehe Tabelle 16, S. 34 in ([Wiborgh, Höglund, und Pers, 1986](#)).

## ❖ Gibt es konkrete Messdaten/ Berechnungen zur Gasbildung?

([Wiborgh, Höglund, und Pers, 1986](#)) berechnen klar und nachvollziehbar die Wasserstoffbildung aus der Metallkorrosion anhand bekannter Korrosionsraten für verschiedene Metalle bei verschiedenen pH-Werten. Die Berechnungen beziehen sich auf das Schweizer Inventar von 1984 (laut NTB 84-47).

Die mikrobiologische Gasbildung wird analog berechnet. Inventar x Abbauraten pro Zeiteinheit, d. h. Reaktion nullter Ordnung. Somit ist eine Extrapolation der Gasbildung bis zu 10<sup>6</sup> Jahren möglich, wobei die vollständige mikrobielle Umsetzung bereits nach 10<sup>4</sup> bis 10<sup>5</sup> Jahren abgeschlossen ist und bis zu 10<sup>7</sup> m<sup>3</sup> Gas (normiertes Volumen) akkumuliert. Die mikrobiellen Gasbildungsraten stammen aus den Berichten von Sandia ([Molecke, 1979](#); [Molecke, 1980](#)).

---

**❖ Welche Gase wurden im vorliegenden Bericht berücksichtigt?**

H<sub>2</sub>-Bildung durch chemische Metallkorrosion. Biologische Gase sind meist nicht näher spezifiziert. Bei der Gesamtbetrachtung wird zwischen „insoluble gas“ (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) und „soluble gas“ (CO<sub>2</sub>) unterschieden.

**❖ Wurde die Thermodynamik berücksichtigt?**

Für Korrosion von Metallen ja, für mikrobiologische Vorgänge nicht.

**❖ Welche Annahmen wurden für die Modelle gemacht?**

Es wird angenommen, dass alle Kunststoffe, Bitumen und Polymere im Laufe der Zeit vollständig abgebaut werden (konservative Annahme).

**❖ Wo bestehen Datenlücken, Daten-Unsicherheiten?**

Die grösste Unsicherheit besteht bei den mikrobiologischen Gasbildungsraten, die von den folgenden Sandia-Berichten übernommen worden sind ([Molecke, 1979](#); [Molecke, 1980](#)). Diese Experimente sind mit Vorsicht zu betrachten und werden vom Autor selbst als unsicher und „preliminary“ bezeichnet. Die Experimente sind möglicherweise nicht von erfahrenen Mikrobiologen durchgeführt worden und die Ergebnisse zeigten unlogische Daten. Es wurden vielmehr cellulosehaltige Büroabfälle anstatt reale SMA-Inventar-Materialien für die Gasbildung betrachtet. So wurde der aerobe Abbau von Druckerpapier, Papiertüten, Mulltüchern, Zeitungen, Papierhandtüchern und Toilettenpapier betrachtet bzw. Daten anderer Quellen zitiert. Die anaeroben Experimente mit „LASL<sup>2</sup> composite waste“ (eine Mischung fester, polymerer Organika), Sperrholz-Sägemehl und Asphalt resultierten nicht in Methangas, sondern lediglich CO<sub>2</sub>-Gas (siehe Abbildung 1 aus ([Molecke, 1979](#))). Trotzdem wurden aufgrund dieser Daten Schlüsse auf Methanproduktionsraten gezogen. Die Daten für den mikrobiologischen Bitumenabbau sind widersprüchlich. Inkubiert mit Salzwasser (Brine) entsteht bei einer für viele Mikroorganismen optimalen Temperatur von 40 °C kein Gas, jedoch sind bei 70 °C, bei der die meisten Mikroorganismen bereits abgestorben sind, hohe Gasbildungsraten aus Asphalt zu beobachten. Zudem sind die gesamte Versuchsdurchführung, die Kontrollversuche, etc. nicht klar nachvollziehbar. Diese Ergebnisse von ([Molecke, 1979](#)) sind somit als unsicher und möglicherweise nicht als mikrobiologischen Ursprung zu betrachten. Dennoch dienten sie ([Wiborgh, 1995](#)) als Grundlage zur Berechnung der Gasbildung. Diese Daten müssen deshalb hinterfragt werden.

---

<sup>2</sup> LASL; Los Alamos Scientific Laboratory

NET BACTERIAL CO <sub>2</sub> GAS GENERATION FOR VARIOUS ENVIRONMENTS						
(Moles/Year/Container)						
Environment	25°C	40°C	70°C	25°C	40°C	70°C
	AEROBIC			ANAEROBIC		
LASL Composite (51.4 kg/drum)						
Water, Sat.:	1.6	1.8	3.1	4.2	0.6	3.4
Brine :	(0)	5.2	5.5	1.2	7.8	(0)
Nutrient :	3.1	1.5	(0)	3.6	1.4	7.3
Water, 1% :	(0)	1.3	4.2	0.3	2.6	2.5

**Abbildung 1:** Auszug aus ([Molecke, 1979](#)) Tabelle 11. Bakterielle Gasbildungsraten aus LASL Composite (Ein Gemisch organischer Feststoffe, Faserverbundstoff). Es gibt keine rationale Begründung, weshalb bei 70 °C die Gasbildungsraten teilweise höher sind als bei 40 °C, wo viele Mikroorganismen ihr metabolisches Maximum zeigen. Möglicherweise spielten hier auch abiotische, chemische Vorgänge eine Rolle.

### ❖ Bewertung der Plausibilität der Daten, Schwachstellen der Quelle

Wie oben erläutert, bestehen sehr grosse Unsicherheiten in Bezug auf mikrobiologische Gasbildungsraten, insbesondere unter anaeroben Bedingungen und mit Asphalt (Bitumen) als Substrat. Was die H<sub>2</sub>-Bildung aus der Metallkorrosion betrifft, wird ein Unsicherheitsfaktor von 3 bis 50, je nach Bedingungen, angegeben. Der mikrobiologische Verbrauch der Gase, insbesondere von H<sub>2</sub> durch die Reaktion  $4 \text{ H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$  wird zwar genannt, es wird aber nicht näher darauf eingegangen.

### ❖ Unterschiede in der Interpretation zum Hooker/Galson Bericht

([Hooker, 2007](#)) kommentiert den Bericht von ([Wiborgh, Höglund, und Pers, 1986](#)) nicht explizit. Er erwähnt nur, dass es neuere Daten gibt, die zeigen, dass die Gasbildungsraten aus ähnlichem Material in ähnlicher Umgebung (brine) um etwa eine Grössenordnung geringer sind, wie beispielsweise die Daten von ([Kannen und Müller, 1999](#)).

### ❖ Zusammenfassung

Der Bericht von ([Wiborgh, 1995](#)) ist klar und systematisch aufgebaut und zeigt den möglichen zeitlichen Verlauf der Gasbildung in einem Schweizer SMA-Tiefenlager auf. Es zeigt sich, dass der Verlauf der Gasbildungsdaten mit der Zeit abnimmt, da am Anfang zunächst die leicht abbaubaren Substanzen abgebaut werden und energetisch günstige Korrosionsprozesse stattfinden. Die Korrosionsdaten verschiedener Metalle und deren Oberfläche werden unter verschiedenen Bedingungen (H<sub>2</sub>-Partialdruck, Wasser, pH) berücksichtigt. Die mikrobiologischen Aussagen beruhen auf sehr unsicheren Daten früherer Quellen (siehe oben). Somit ist die Gesamtaussage des Wiborgh-Berichts fragwürdig und sollte nicht als Berechnungsgrundlage für mikrobielle Gasbildungsdaten in einem SMA-Tiefenlager verwendet werden.

---

## 2. „WIPP Sources“. Auswertung von Publikationen zur Gasbildung betreffend dem US-Amerikanischen WIPP-Endlagers (Waste Isolation Pilot Plant) in New Mexico.

---

Das vom US Department of Energy (DOE) betriebene WIPP-Tiefenlager ist seit 1999 in Betrieb und lagert insbesondere transuranische Abfälle (TRU) aus der US-Kernwaffen-Produktion ein. Bis 2011 wurden laut DOE-Pressemitteilung vom 28.03.2011 mittlerweile mehr als 73'000 Kubikmeter Material unter Tage eingelagert. Das sogenannte Panel Nr. 5 (Abbaustrecke), das aus 7 unterirdischen Räumen besteht, ist bereits komplett gefüllt. Das nächste Panel Nr. 6 ist bereit für die Aufnahme von TRU-Abfällen. Es wurden zahlreiche Studien über die Sicherheit und die Zertifizierung des WIPP-Tiefenlagers verfasst. Alle fünf Jahre muss das WIPP eine Re-Zertifizierung erhalten, die bescheinigt, dass das Lager wie vorhergesehen funktioniert. Diese Prüfungen werden vom DOE beauftragt und im Rahmen von sogenannten „Performance Assessments“ ausgewertet, welche die Wahrscheinlichkeit und Konsequenzen einer möglichen Freisetzung von Radioaktivität berechnen. Das Performance Assessment identifiziert ausserdem die grössten Unsicherheiten und die damit verbundenen Einflüsse auf die Sicherheit des Gesamtsystems des Endlagers. Die wichtigsten untersuchten Parameter des WIPP Lagers sind die „brine migration“ (Flüssigkeitstransport), Gasdruckbildung und das Verhalten des sogenannten „Backfills“, das Verfüllmaterial um die Abfallbehälter herum ([Committee On The Waste Isolation Pilot Plant, 2001](#)).

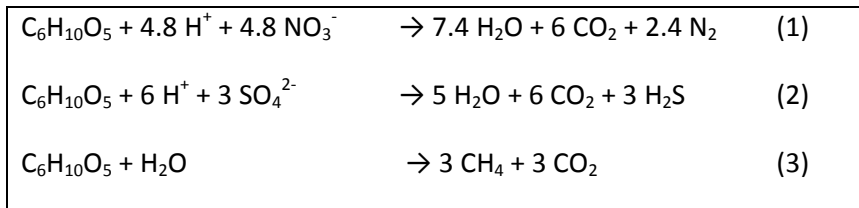
### 2.1 ([Brush et al., 2006](#)) Consumption of Carbon Dioxide by Precipitation of Carbonate Minerals Resulting from Dissolution of Sulfate Minerals in the Salado Formation in Response to Microbial Sulfate Reduction in the WIPP

#### ❖ Fachlicher Hintergrund der Verfasser / Herausgeber

Die Sandia National Laboratories sind staatliche US-Forschungs- und Entwicklungszentren. Sie werden von der Sandia Corporation betrieben und gehören dem US Department of Energy (DOE) an. Hauptgeschäftsbereich sind die Entwicklung und Tests der nichtnuklearen Bestandteile von Kernwaffen. Ferner beschäftigt sich die Einrichtung mit dem *nuclear waste management* (Management radioaktiver Abfälle). Hintergrund des Autors Lawrence Brush: Geochemie, er ist angestellt beim Repository Performance Department 6712.

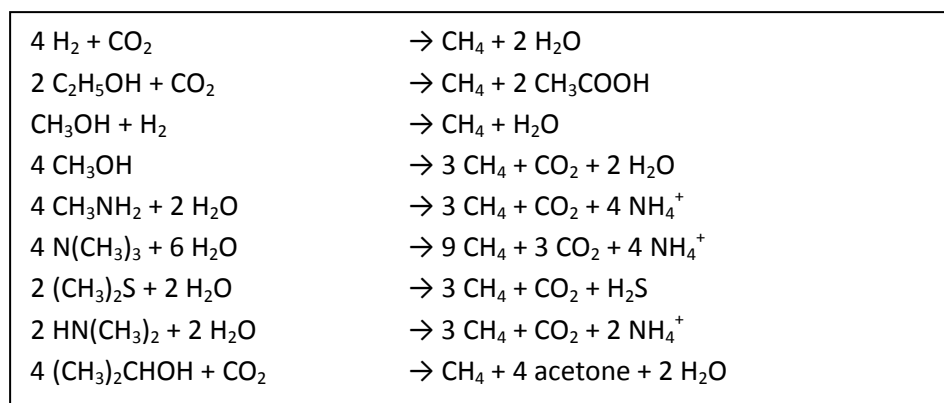
#### ❖ Relevante Ergebnisse in Bezug auf die Gasbildung

Es werden hauptsächlich die drei einfachen Summengleichungen von Nitratreduktion, Sulfatreduktion und Methanogenese aus Glucose bzw. Cellulose zitiert, nach ([Hansen et al., 2004](#)), Sandia National Laboratory und ([US Department of Energy \(DOE\), 2004](#), siehe Tabelle 1).

**Tabelle 1:** Mikrobielle Abbauege von Cellulose nach ([Hansen et al., 2004](#))

Unter der Annahme einer 100%-igen Umsetzung werden unter der Berücksichtigung der Verfügbarkeit der jeweiligen Elektronenakzeptoren aus den Reaktionsgleichungen in Tabelle 1 jeweils 4.72, 0.82, und 94.46%, durch die verschiedenen Stoffwechsel umgesetzt. Dabei wird eine durchschnittliche  $CO_2$ -Produktion aller Reaktionen von 0.529 mol  $CO_2$  pro mol organischem Kohlenstoff berechnet.

Es werden ferner noch mikrobiologische Umsätze durch die Gruppe der Archaea zitiert (Garcia 2000), die zu einem anderen Verhältnis von  $CH_4$  zu  $CO_2$  führen, resp.  $CO_2$  verbrauchen (siehe Tabelle 2). Weiter ist ersichtlich, dass einige der Reaktionen Wasser verbrauchen.

**Tabelle 2:** Mögliche anaerobe mikrobielle Reaktionen, welche in einem SMA-Lager zu Gasbildung führen können. Aus ([Brush et al., 2006](#))

In wieweit die Substrate in Tabelle 1 eine relevante Rolle in einem Endlager spielen, ist nicht klar aus der Quelle zu erfassen. Teilweise sind die genannten Substanzen Gärprodukte vorausgehender Umsetzungen wie bei Ethanol und Propanol. In diesem Fall wird empfohlen, die Gasbilanz vom Ausgangssubstrat zu berechnen, z. B. mit der Gleichung nach ([Buswell, 1936](#)) und ([Boyle, 1977](#)), siehe Formel 1.

$$C_nH_aO_b + \left(n - \frac{a}{4} - \frac{b}{2}\right) \cdot H_2O \Rightarrow$$

$$\left(\frac{n}{2} - \frac{a}{8} + \frac{b}{4}\right) \cdot CO_2 + \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4}\right) \cdot CH_4$$

**Formel 1:** Quantitative Beschreibung der Gasbildung aus organischem Material nach ([Buswell, 1936](#)) und ([Boyle, 1977](#)).

Es wird ausführlich die Verfügbarkeit von Sulfat-Ionen diskutiert, die aus Sulfat-haltigen Mineralien, z.B. durch im WIPP-Salzstock natürlich vorkommendes Anhydrid ( $CaSO_4$ ) freigesetzt werden können.

### ❖ Gibt es konkrete Messdaten zur Gasbildung?

Nein. Es gibt jedoch quantitative Abschätzungen über das Ausmass der Methanbildung, Nitratreduktion und Sulfatreduktion aus organischer Substanz, anhand der Vorkommen von Elektronenakzeptoren im Nahfeld des Tiefenlagers.

### ❖ Welche Gase wurden im vorliegenden Bericht berücksichtigt?

Die Gase CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S werden im Modell BRAGFLO nach einer festgelegten Stöchiometrie aus dem CPR-Material (cellulosic, plastic, rubber) berechnet. Ob diese Art der Berechnung Sinn macht, kann nicht genau nachvollzogen werden. Es ist eine konservative Annahme, dass alles CPR-Material vollständig abgebaut wird.

### ❖ Wurde die Thermodynamik berücksichtigt?

Ja in Bezug auf Geochemie und Speziation von Mineralien, die durch mikrobiologische Umsätze hervorgerufen werden, jedoch nicht direkt in Bezug auf den mikrobiologischen Abbau von organischem CPR Material. Zitat: „*the effects of microbial activity have been included to some extent by incorporation of thermodynamic data for the MgO-CaO-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system in these models*“. Das bedeutet, es wurde lediglich der Zusammenhang von mikrobiell gebildetem H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> in einem statischen Modell berücksichtigt.

### ❖ Welche Annahmen wurden für die Modelle gemacht?

Es wurden Stöchiometrie und Massenbilanzen der mikrobiellen Umsetzungen betrachtet und der damit verbundenen Menge an Salzwasser, die für die chemischen Umsätze benötigt wird. Es wurde die Menge an Sulfat-Ionen berechnet, die für einen vollständigen biologischen Abbau des organischen Materials *via* Sulfatreduktion verbraucht werden würde. Ebenfalls wurde die restliche verbleibende Menge an CPR-Material im WIPP Tiefenlager berechnet, die nicht mehr abgebaut wird, wenn der gesamte Wasservorrat im Nahfeld verbraucht worden ist (siehe Tabelle 3).

**Tabelle 3:** Input-Parameter für die Modellierungen der Menge organischer Substrate, Wasserverfügbarkeit und mikrobielle Elektronenakzeptoren aus ([Brush et al., 2006](#)).

Input Parameter	Value for the Repository
Vol. of GWB	$1.001 \times 10^4 \text{ m}^3$
Dissolved solids in GWB <sup>C</sup>	$3.62 \times 10^6 \text{ kg}$
H <sub>2</sub> O in GWB <sup>D</sup>	$8.71 \times 10^9 \text{ kg}$
Organic C remaining in CPR materials <sup>E</sup>	$1.04 \times 10^9 \text{ mol}$
Brucite remaining <sup>F</sup>	$1.26 \times 10^9 \text{ mol}$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> required <sup>G</sup>	$5.18 \times 10^8 \text{ mol}$
DRZ required <sup>G</sup>	$1.54 \times 10^9 \text{ kg}$ $7.07 \times 10^5 \text{ m}^3$

GWB: Generic Weep Brine, a synthetic brine representative of intergranular Salado brines

CPR: cellulosic, plastic, and rubber

DRZ: disturbed rock zone (sog. Nahfeld)

### ❖ **Wo bestehen Datenlücken, Unsicherheiten?**

Die Verfügbarkeit von Wasser, welches für die Mineral-Speziation sowie für die mikrobiologischen Vorgänge notwendig ist, scheint unklar zu sein, siehe das Zitat von S. 14 in ([Brush et al., 2006](#)).

*“We did not use periclase because the hydration of this phase to form brucite could have consumed all H<sub>2</sub>O and terminated our simulations prior to microbial consumption of all CPR materials. The use of brucite as a reactant instead of periclase is consistent with previous geochemical modeling.”*

Das bedeutet, dass der mikrobielle Abbau bei Eingabe von Periclase (MgO) anstatt Brucit Mg(OH)<sub>2</sub> als Mineralphase in die Modellierung aufgrund des durch die MgO-Hydratisierung fehlenden Wassers zum Stillstand kommt, bevor das organische CPR-Material vollständig abgebaut ist.

### ❖ **Relevanz für ein Schweizer SMA-Tiefenlager**

Die Ergebnisse von ([Brush et al., 2006](#)) sind wenig relevant für ein Schweizer SMA-Tiefenlager. Die Umsatzgleichungen von organischem Material sind nichts Neues. Es werden keine Gasbildungsraten modelliert. Die mineralische Umgebung des WIPP-Tiefenlagers (Wirtsgestein Halit/Anhydrit) ist sehr verschieden zu den Bedingungen eines Schweizer Tiefenlagers. Zudem bestehen sehr viele Unsicherheiten.

### ❖ **Unterschiede in der Interpretation zum Hooker-/Galson-Bericht**

Weitgehende Übereinstimmung : Es werden keine Gasbildungsraten berechnet. Es wird sehr vereinfacht. Alles CPR-Material wird als Cellulose dargestellt und zu durchschnittlich 0.529 mol CO<sub>2</sub> pro organischem Kohlenstoff umgesetzt. Die spezifische Abbaubarkeit und Raten werden nicht berücksichtigt.

### ❖ **Zusammenfassung**

([Brush et al., 2006](#)) modellieren die hydrologischen und geochemischen Umsätze und Reaktionen, z. B. Ausfällung unter anderem mit dem *EQ3/6 geochemical software package*. Die Daten beziehen sich auf das US WIPP, also verschieden zu den geochemischen Verhältnissen im Opalinuston, wie sie in einem Schweizer Endlager anzutreffen sind. Die mikrobiologischen Formeln zur Gasbildung sind zum Zweck der Modellierungen von anderen Quellen übernommen. Von Interesse war für die Autoren vor allem das Verhältnis von gebildeten mol CO<sub>2</sub> pro mol organischem Kohlenstoff, da dieses für die Carbonatausfällung wichtig ist.

## **2.2 ([Vaughn, 2006](#)) Impact of gas generation on the performance of the waste isolation pilot plant.**

Diese Publikation wurde in ([Hooker, 2007](#)) nicht genannt, wurde jedoch aufgrund ihrer Aktualität und des Bezugs zum WIPP-Tiefenlagers mit herangezogen.

### ❖ **Fachlicher Hintergrund des Verfassers/ Herausgebers**

Die Sandia National Laboratories sind staatliche Forschungs- und Entwicklungszentren, werden von der Sandia Corporation betrieben und gehören dem US Department of Energy (DOE) an. Hauptgeschäftsbereiche sind die Entwicklung und Tests der nichtnuklearen Bestandteile von

Kernwaffen. Ferner beschäftigt sich die Einrichtung mit *nuclear waste management* (Management radioaktiver Abfälle). Der Verfasser Palmer Vaughn hat vermutlich einen fachlichen Hintergrund in Engineering.

#### ❖ Relevante Ergebnisse in Bezug auf Gasbildung

H<sub>2</sub>-Gasbildung hervorgerufen durch Metallkorrosion ist selbstlimitierend, aufgrund des Verbrauchs von Wasser. Es wird betont, dass es durch anaerobe mikrobiologische Vorgänge zur keiner Bildung von H<sub>2</sub>O kommt. Dies ist im Gegensatz zum aeroben Abbau von organischer Substanz meist zutreffend. Bei der Umwandlung von z.B. Glucose zu Methan werden anaerob nur die Gase CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> produziert, jedoch kein Wasser.

#### ❖ Gibt es konkrete Messdaten zur Gasbildung?

Es werden hauptsächlich Daten für die H<sub>2</sub>-Produktion aus der Stahlkorrosion ( $0 - 6.5 \mu\text{m a}^{-1}$ , aus [\(Telander, 1997\)](#)) herangezogen, die mikrobiologischen Daten stammen aus [\(Brush, 1995\)](#).

#### ❖ Welche Gase wurden im vorliegenden Bericht berücksichtigt?

Es werden die drei Gase CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und zusätzlich N<sub>2</sub> berücksichtigt und modelliert. Die Radiolyse von organischem Material spielt laut Autoren keine Rolle. Die mikrobiologischen Gas-produzierenden Prozesse werden allgemein als unsicher bezeichnet.

#### ❖ Wurde die Thermodynamik berücksichtigt?

Nein, es werden nur drei einfache mikrobiologische Grundgleichungen, die Nitratreduktion, Sulfatreduktion und Methanbildung, jeweils mit Glucose als Substrat betrachtet. Auf die Thermodynamik wird nicht näher eingegangen.

#### ❖ Welche Annahmen wurden für die Modelle gemacht?

- Methan-Gas aus Cellulose in Wasser:  $0 - 0.04 \text{ mol C kg}^{-1} \text{ a}^{-1}$ .
- Methan-Gas aus feuchter Cellulose. Raten  $0.01 - 0.3 \text{ mol C kg}^{-1} \text{ a}^{-1}$ .
- Methan-Gas aus Plastik und Gummi findet statt.
- Annahme für die Modellierung: 50% Wahrscheinlichkeit des Abbaus, die konkrete Bedeutung dieser Angabe ist nicht klar.
- Die mikrobiologischen Daten stammen hauptsächlich aus [\(Brush, 1995\)](#).

#### ❖ Relevanz für ein Schweizer SMA-Tiefenlager

Das WIPP ist ein Salzstock mit Halit/Anhydrit als Wirtsgestein. Es unterscheidet sich substantiell von einem geplanten Lager im Opalinuston in der Schweiz. Salzlake (Brine) ist die zu erwartende Flüssigphase am US-Standort WIPP. Die geochemischen Parameter im WIPP sind verschieden zu den in der Schweiz zu erwartenden Porenwässern. Unterschiede sind sowohl im Nahfeld der organischen Abfälle als auch im Wirtsgestein zu finden (siehe Nagra NAB 09-14, S. 20, Tab. 6-2). In einer hypersalinen Salzlake ist möglicherweise eine eingeschränkte mikrobielle Population zu erwarten und die Wachstumsraten können verlangsamt sein. Jedoch sind mikrobieller Abbau und Methanogenese auch unter hypersalinen Bedingungen durchaus möglich, wie von [\(Francis, Gillow,](#)

[und Giles, 1997](#)) diskutiert, und von ([McGenity, 2010](#)) anhand von Beispielen an natürlichen Standorten demonstriert wird.

#### ❖ **Wo bestehen Datenlücken, Unsicherheiten?**

Mikrobiologische Vorgänge werden als unsicher bezeichnet und gehören in der Modellierung zu den Annahmen. Die Mikrobiologie wird sehr vereinfacht dargestellt, anhand von vier Umsatz-Formeln. Es wird nicht darauf eingegangen, wie sich die Mikrobiologie in konzentrierter Salzlösung (Brine) verhält.

#### ❖ **Bewertung**

Anaerober mikrobiologischer Abbau von organischem Material ist oft wasserneutral. Bei biochemischen Hydrolyse-Reaktionen und bei der mikrobiellen Methanbildung aus Acetat wird Wasser verbraucht;  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ . Bei der Methanbildung aus  $4 \text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$  entsteht Wasser. Somit kann die Wasserverfügbarkeit eine limitierende Rolle beim mikrobiologischen Abbau der Organika spielen. Die Publikation von ([Vaughn, 2006](#)) liefert keine neuen konkreten Daten zur Gasbildung, stellt jedoch klar die Wichtigkeit der Wasserlimitierung für chemische und biologische Vorgänge, die Mobilität von Flüssigkeiten und den Grad der Unsicherheiten dar.

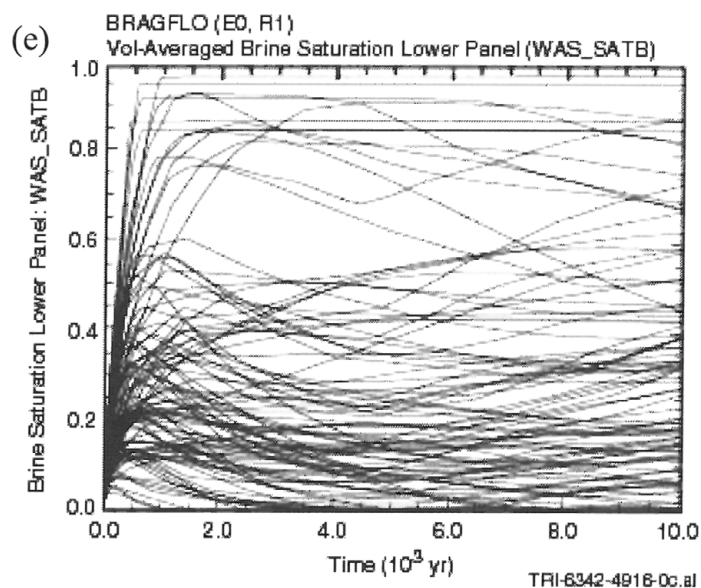
#### ❖ **Unterschiede in der Interpretation zum Galson Bericht**

Keine, da nicht in ([Hooker, 2007](#)) zitiert.

#### ❖ **Zusammenfassung**

([Vaughn, 2006](#)) modelliert die Entstehung von Gas- und Fluid-Bewegung, „brine flow“ und Gasdruck im Verlauf von 10'000 Jahren. Das Gleichgewicht zwischen dem gesättigten Salzwasser (Sole) und der Gasphase wurde mit dem BRAGFLO-Modell kalkuliert. Sogenannte „Unsicherheitsanalysen“ wurden mit einer Monte-Carlo-Simulation durchgeführt. Die Modellierung über  $10^4$  Jahre liefert Bereiche zwischen 0 und 1 bei der Salzsättigung in der Flüssigkeit und zeigt somit kein eindeutiges Ergebnis (siehe Abbildung 2). Die Gasbildung beeinflusst den „brine flow“ und umgekehrt. Der Bericht kommt zu dem Schluss, dass durch „brine flow“ unter verschiedenen Bedingungen keine nennenswerten Nuklidmengen das Endlager verlassen.

Es wurde von ([Vaughn, 2006](#)) simuliert, dass es im betrachteten WIPP-Tiefenlager zu einer Druckbildung durch Freisetzung von  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  von 0.3 bis zu  $1.5 \cdot 10^7$  Pa (30 - 150 bar) in 1000 Jahren kommen kann. Die Gasbildung selbst wurde nicht näher untersucht und diskutiert. Die Gasbildungsdaten wurden von ([Brush, 1995](#)) übernommen und dienten hauptsächlich der Simulation des „brine flow“, der Mobilisierung der Porenflüssigkeiten.



**Abbildung 2: Probabilistische Unsicherheitsanalyse.** Die Simulation der Gas-Sättigung im WIPP-Porenwasser wurde über 10'000 Jahre in 100 Testläufen durchgeführt, in denen verschiedene Faktoren gemäss ihrer Unsicherheit modelliert wurden. Die Grafik veranschaulicht die Streubreite der Ergebnisse gemäss den Unsicherheiten. Original-Abbildung aus (Vaughn, 2006), S. 402, Figure 24.4 e.

Die Gasbildung in einem Tiefenlager ist laut (Vaughn, 2006) ein wichtiger Parameter, da dadurch der Flüssigkeitstransport beeinflusst wird, welcher Nuklide und andere Kontaminationen mobilisieren kann. Trotz der zu erwartenden Gasbildung wird unter ungestörten Bedingungen keine nennenswerte Freisetzung von Nukliden in einem Zeitraum von 10'000 Jahren erwartet. Die Gasbildung kann jedoch eine Rolle bei der Freisetzung von Kontaminationen bei einem „Menschlichen Eingriffs-Szenario“ spielen.

### 2.3 (Brush und Roselle, 2006), Geochemical Information for Calculation of the MgO Effective Excess Factor

#### ❖ Fachlicher Hintergrund der Verfasser

Siehe Brush et. Al., 2006.

#### ❖ Relevante Ergebnisse in Bezug auf Gasbildung

In Bezug auf biologische Gasbildung wird zusätzlich zu den bekannten anorganischen Reaktionen in Betracht bezogen, dass ein Teil des organischen Substrats nicht zu Gasen wie  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  abgebaut wird, sondern als Biomasse fixiert wird. Wie hoch dieser Anteil der Biomasse genau ausfällt und wie stabil die gewonnene mikrobielle Biomasse ist, können die Autoren aufgrund von Unsicherheiten nicht abschätzen. Es wird spekuliert, dass sich die gebildete lebende Biomasse im Laufe der Zeit wieder selbst „verdaut“ (S. 25). Diese Ansicht wird auch von uns geteilt.

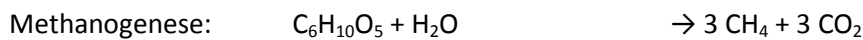
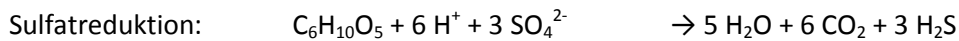
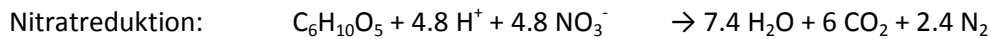
Weiter wird beschrieben, dass sich die Verhältnisse von organischem Kohlenstoff zu gebildeten  $\text{CO}_2$  verändern, wenn verschiedene mikrobielle Prozesse dominieren. Im Extremfall entsteht kein  $\text{CH}_4$ , da alles org. Material durch Nitratreduktion und Sulfatreduktion umgesetzt wird. Das gilt jedoch speziell für die geochemische Umgebung der WIPP, in der viel Sulfat im Wirtsgestein vorkommt.

### ❖ Gibt es konkrete Messdaten/ Berechnungen zur Gasbildung?

Nein.

### ❖ Welche Gase wurden im vorliegenden Bericht berücksichtigt?

Es wurden die drei anaeroben Abbau-Reaktionen, die auch bereits in ([Brush et al., 2006](#)) erwähnt wurden betrachtet:



Es wird von einem kompletten Abbau der CPR-Materialien ausgegangen und der Prozentsatz der Aktivität der einzelnen Reaktionen abgeschätzt (keine Raten). Je nach Ausgangsbedingungen (unter Einbezug der Mineralogie der Umgebung) werden 4.89% durch Nitratreduktion und 95.10% durch Sulfatreduktion abgebaut. Dadurch ergibt sich eine Stöchiometrie von CO<sub>2</sub> pro org. C von etwa 1.0, anstatt von 0.5 für den Fall, dass das organische Material durch den Methanogenese-Weg abgebaut wird.

Geht man jedoch davon aus, dass nur der Anteil des Sulfats welcher in den Abfällen vorhanden ist, mikrobiell genutzt wird und dass keine andere Sulfatquelle zur Verfügung steht, werden 0.84% durch Sulfatreduktion zu H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub>, und 94.3% durch Methanogenese zu Methan und CO<sub>2</sub> umgesetzt.

### ❖ Wurde die Thermodynamik berücksichtigt?

Nein, zumindest keine Thermodynamik der biologisch relevanten Umsetzungen.

### ❖ Welche Annahmen wurden für die Modelle gemacht?

Vollständiger biologischer Abbau der CPR-Materialien, auch von „Plastik und Gummi“ .

### ❖ Wo bestehen Datenlücken, Daten-Unsicherheiten?

Die mikrobiologischen Daten sind Annahmen. Die tatsächliche Verfügbarkeit der im Gestein vorkommenden Elektronenakzeptoren für die Mikrobiologie ist unklar. Unter verschiedenen Annahmen kommen sehr verschiedene Resultate zustande.

### ❖ Relevanz für ein Schweizer SMA-Tiefenlager

Der Bericht bezieht sich vor allem auf den WIPP-Standort, der durch ein anderes Umfeld nicht mit einem geplanten Endlager in der Schweiz verglichen werden kann. Aufgrund der geochemischen Umgebung sind völlig andere mikrobiologische Umsetzungen zu erwarten. Der Bericht geht recht konservativ mit den mikrobiologischen Vorgängen um, wie die Annahme einer vollständigen Umsetzung von CPR-Material (pessimistisches *worst-case* Szenario).

### ❖ Unterschiede in der Interpretation zum Hooker-/Galson-Bericht ([Hooker, 2007](#)).

(Hooker, 2007) geht auf die variablen Raten der Bildung von CO<sub>2</sub> pro organischem Kohlenstoff ein, je nachdem, welcher mikrobielle Abbauweg durch die Bedingungen zustande kommt, und bemängelt das Fehlen konkreter Raten für die Gasbildung. Wir stimmen der Betrachtung von (Hooker, 2007) zu.

### ❖ Zusammenfassung

Die Publikation von ([Brush und Roselle, 2006](#)) bezieht sich hauptsächlich auf die geochemischen Faktoren der geologischen Umgebung der „Waste Isolation Pilot Plant“ (WIPP) und den sogenannten MgO-Überschussfaktor. Konkrete Gasbildungsraten werden nicht genannt, sondern nur Stöchiometrien der Gasmengen unter verschiedenen geochemischen Umgebungen und die daraus resultierenden Gasmengen bei vollständigem Umsatz des organischen Materials. Generell sind die Bedingungen in der WIPP nicht mit einem Schweizer SMA-Lager vergleichbar. Es wird nicht näher auf die Mikrobiologie eingegangen, wie z. B. die Wasserverfügbarkeit für mikrobiologische Vorgänge. Somit liefert die Publikation von ([Brush und Roselle, 2006](#)) keine weiterführende Informationen, die relevant für die mikrobielle Gasbildung in einem Schweizer SMA-Lager sind.

## 2.4 Title 40 CFR Part 191 Subparts B and C Compliance Recertification Application for the Waste Isolation Pilot Plant Appendix PA-2009, Performance Assessment ([DOE, 2009](#)).

### ❖ Fachlicher Hintergrund der Verfasser

Multiautoren-Dokument im Auftrag des US DOE.

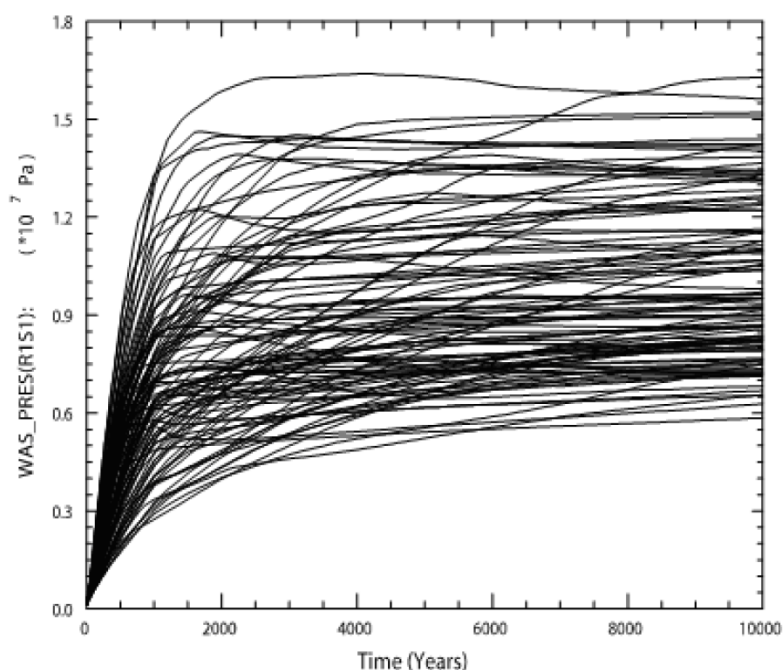
### ❖ Relevante Ergebnisse in Bezug auf Gasbildung

#### Kurzbeschreibung

Das Dokument beschreibt in Kapitel PA-4.2.5, „Gas Generation“ auf den Seiten PA-69 bis PA-75 die zu erwartende Gasbildung aus CPR-Material im WIPP-Tiefenlager und benutzt diese für Modellierungen mit BRAGFLO. Es wurden mathematische Parameter entwickelt, welche die Gasbildung durch Korrosion, mikrobiellen Abbau des CPR-Materials und den Wasserverbrauch durch Korrosion möglichst genau zu beschreiben versuchen (Gleichungen PA.68 – PA.70). Die Parameter sind logisch und gut durchdacht aufgebaut. Bei der mikrobiellen Gasbildung werden experimentelle Gasbildungsraten unter feuchten Bedingungen ( $R_{mi}$ ) mit der effektiven Wassersättigung durch Kapillarkwirkung ( $S_{b,eff}$ ) multipliziert. Es wird eine Kinetik nullter Ordnung angenommen, d. h. eine konstante Gasbildungsrate, bis das organische Material verbraucht ist. Der Term der mikrobiellen Gasbildungsrate wird mit einem Unsicherheitsfaktor ( $B_{fc}$ ) multipliziert, der die Wahrscheinlichkeit des Zustandekommens dieser Reaktionen beschreibt. In dieser probabilistischen Analyse wurde der Faktor von 0 bis 1 variiert (*engl. sampling*), da dieser Faktor offensichtlich unbekannt ist und kontrovers diskutiert wird. Diese Variation des Unsicherheitsfaktors wurde ausdrücklich von der EPA genehmigt (siehe auch Tabelle 4 und Abbildung 3). In Abbildung 3 fallen die Ergebnisse (zeitlicher Verlauf des Drucks) sehr unterschiedlich aus und zeigen den rekursiven Charakter der Modellierung.

Zitat auf Seite PA-72: „Because there are significant uncertainties in whether the experimentally observed gas generation rates could be realized in the WIPP repository, during the CRA-2004 PABC the EPA agreed to allow the DOE to multiply the sampled microbial rates by a parameter (WAS\_AREA:BIOGENFC) uniformly sampled from 0 to 1.”

Dementsprechend fallen die Ergebnisse sehr unterschiedlich aus, d. h. bei  $B_{fc} = 0$  wird kein mikrobielles Gas produziert. Es wird diskutiert, wo man den Unsicherheitsfaktor größtmäßig einordnen sollte und wurde im Zeitraum zwischen 2004 und 2009 verändert. In 2004 lag die Wahrscheinlichkeit des mikrobiellen Cellulose-Abbaus bei 0.25 und wurde 2009 auf 0.75 erhöht (siehe Tabelle 4).



**Abbildung 3:** Modellierter Druckverläufe einer probabilistischen Analyse im WIPP-Tiefenlager, Szenario S1 in  $10^4$  Jahren (nach (DOE, 2009), S. PA-205, Fig. PA-43). Je nach Input-Parameter variieren der Verlauf der Druckkurve und der maximal erreichte Druck bis zu  $1.7 \cdot 10^7$  Pa (170 bar). Typischerweise erreicht der Druck nach 2000 Jahren eine Gleichgewichtsphase, bedingt durch reduzierten Zulauf von Salzwasser. Die mikrobielle Gasbildung ist in diesem Szenario mit einbezogen.

**Tabelle 4:** Wahrscheinlichkeiten des Abbaus von Cellulose und organischem CPR-Material im WIPP-Tiefenlager 2004 und 2009 (aus (DOE, 2009)).

WAS_AREA:PROBDEG	Meaning	Probability CRA-2004	Probability CRA-2009
0	No microbial degradation can occur	0.5	0.0
1	Biodegradation of only cellulose can occur	0.25	0.75
2	Biodegradation of CPR materials can occur	0.25	0.25

Weiter beschreibt das Dokument, dass im Jahre 2005 die Methangasbildung im WIPP auf Anordnung des EPA (US Environmental Protection Agency) ersatzlos gestrichen wurde, da die Experten der Meinung waren, die Sulfatvorkommen in der Nähe des Lagers wären ausreichend, um alles organische Material durch Sulfatreduktion abzubauen. In diesem Fall würde kein Methan entstehen und entstehendes  $\text{CO}_2$ -Gas könnte durch das MgO-Backfill System effektiv gebunden werden.

### ❖ Gibt es konkrete Messdaten/ Berechnungen zur Gasbildung?

Es handelt sich hier um eine Modellentwicklung. Empirische Daten wurden nicht erhoben, sondern von anderen bekannten Quellen wie ([Brush, 1995](#)) übernommen.

### ❖ Welche Gase wurden im vorliegenden Bericht berücksichtigt?

Mikrobielle Methanbildung im WIPP wurde zunächst in das Modell aufgenommen, später wieder gestrichen. Das Modell bezieht sich hauptsächlich auf H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> sowie auf die zu erwartende Stöchiometrie der Gase und die zu erwartenden Gasvolumina.

### ❖ Wurde die Thermodynamik berücksichtigt?

Keine thermodynamische Betrachtung mikrobieller Umsetzungen. In Bezug auf mikrobiellen Abbau wurde offensichtlich eine lineare Rate angenommen.

### ❖ Welche Annahmen wurden für die Modelle gemacht?

- Es wurde angenommen, dass man mikrobielle Abbauraten mit einer „effektiven“ (berechneten) Wassersättigungskonstante multiplizieren kann, um die „effektive“ = tatsächlichen Abbaurate zu erhalten. Dieses Vorgehen ist etwas fragwürdig, denn es ist möglich, dass unter einem gewissen Schwellenwert (Threshold), der mikrobielle Abbau ganz zum Erliegen kommt.
- Der Wahrscheinlichkeits- bzw. Unsicherheitsfaktor für den biologischen Abbau ( $B_{fc}$ ), der im WIPP-Modell eingearbeitet wurde und in einer probabilistischen Analyse von 0 bis 1 variiert wird, beschreibt deutlich die Unsicherheit der Experten über das Wissen der mikrobiellen Vorgänge. Der Parameter wurde von DOE und EPA kontrovers diskutiert, bevor er festgelegt wurde, z. B. 0.25 für Cellulose (siehe Formel 2 und Tabelle 4).

$$q_{rgm} = (R_{mi}S_{b,eff} + R_{mh}S_g^*) D_c y (H_2|C) M_{H_2} B_{fc}$$

wobei:

$q_{rgm}$	Mikrobielle Gas-Produktionsrate
$R_{mi}$	Rate des Celluloseabbaus unter Wassersättigung (mol s <sup>-1</sup> )
$S_{b,eff}$	Effektive brine saturation (Wassersättigung) durch Kapillarwirkung
$R_{mh}$	Rate des Celluloseabbaus unter feuchten Bedingungen (mol s <sup>-1</sup> )
$S_g^*$	= 1- $S_{b,eff}$ , wenn $S_{b,eff} > 0$ ; = 0 wenn $S_{b,eff} = 0$
$D_c$	Konzentration der Cellulose im Lager (kg abbaubar m <sup>-3</sup> )
$y (H_2 C)$	Stöchiometrischer Faktor, z. B. mol H <sub>2</sub> produziert pro mol organischer Kohlenstoff abgebaut (mol mol <sup>-1</sup> )
$M_{H_2}$	Molekulare Masse von H <sub>2</sub>
$B_{fc}$	Wahrscheinlichkeitsfaktor für die mikrobielle Gasbildung (0 – 1)

**Formel 2:** Rate der mikrobiellen Gasbildung aus ([DOE, 2009](#)). Der gesamte Term wird mit dem variablen Unsicherheitsfaktor  $B_{fc}$  multipliziert.

- Die Reaktionsraten unter feuchten (humid) Bedingungen sind offensichtlich geschätzt, d. h. aus Daten des Cellulose-Abbaus unter wassergesättigten Bedingungen abgeleitet.
- Eine lineare Abbaurate ist eine stark vereinfachte Annahme.

### ❖ **Wo bestehen Datenlücken, Daten-Unsicherheiten?**

- Wahrscheinlichkeit der mikrobiellen Gasbildung
- Raten der mikrobiellen Gasbildung unter wassergesättigten und feuchten Bedingungen
- Verlauf der mikrobiellen Gasbildung
- Abbauraten von Cellulose im Vergleich zu Plastik und Gummi (CPR-Material)

### ❖ **Unterschiede in der Interpretation zum Hooker-/Galson-Bericht**

Der Bericht von ([Hooker, 2007](#)) beurteilt eine vorhergehende Version des „WIPP recertification Proposals Performance Assessment“ von 2006 ([US Department of Energy \(DOE\), 2006](#)). Es wurde hier die neuere Version von 2009 durchgesehen, da eventuell neue Erkenntnisse in Bezug auf die mikrobielle Gasbildung hinzugekommen sind ([DOE, 2009](#); [US Department of Energy \(DOE\), 2009b](#)).

### ❖ **Zusammenfassung**

Der vorliegende Bericht zur Rezertifizierung des US-WIPP-Endlagers im Auftrag der EPA (Environmental Protection Agency) ist sehr gründlich und umfangreich gestaltet mit fortgeschrittener Modellierung der Vorgänge. Die Vorgänge der Metallkorrosion scheinen gut abgebildet werden zu können. Die grösste Unsicherheit bleibt die mikrobielle Gasbildung, weshalb ein Faktor zur Berücksichtigung dieser Unsicherheit eingefügt wurde, der von 0 bis 1 variiert werden kann. Es wurde keine dynamische Simulation der mikrobiellen gasbildenden Aktivitäten angewandt. Nach neuesten Erkenntnissen betreffend WIPP scheint Methanogenese im WIPP überhaupt nicht stattzufinden, da genügend Elektronenakzeptoren in Form von Sulfat vorhanden sind. Deshalb hat die EPA (Environmental Protection Agency) das DOE angewiesen, den Parameter Methanbildung aus der Modellierung zu nehmen. Ferner erweckt das Dokument den Eindruck, die verschiedenen US-Behörden EPA und DOE seien manchmal recht verschiedener Auffassung über die Sachverhalte.

## **2.5 Title 40 CFR Part 191 Compliance Recertification Application for the Waste Isolation Pilot Plant, Chapter 6, ([US Department of Energy \(DOE\), 2004](#))**

### **Weitere Informationen zur Gasbildung im WIPP**

Die folgenden Werte aus ([US Department of Energy \(DOE\), 2004](#)) in Bezug auf Gasbildung (Stahlkorrosion und mikrobielle Gasbildung) kommen auch in der Modellierung des WIPP von 2009 zur Anwendung. Die grundlegenden Daten wurden seit 2004 nicht mehr verändert, einzig der Unsicherheitsfaktor für die Masse der umgesetzten Substanzen und der Faktor  $\beta$  für die mikrobiellen Raten sind variiert worden (siehe Tabelle 5 und Tabelle 6).

**Tabelle 5:** Daten zu Gasbildungs-Stöchiometrie und Gasbildungs-Raten für die Modellierung für das WIPP-Tiefenlager (aus [US Department of Energy \(DOE\), 2004](#), S. 6-84, Table 6-12).

Parameter (units)	Maximum	Minimum	Median or Constant
Inundated Corrosion Rate for Steel without CO <sub>2</sub> Present (meters per second)	$3.17 \times 10^{-14}$	0	1.59
Humid Corrosion Rate for Steel	–	–	0
Probability of Microbial Consumption of Plastic and Rubber Materials in the Waste in the Event of Significant Microbial Gas Generation (see Figure PAR-1) where 0 represents corrosion and no significant microbial gas generation. 1 represents cellulosic degradation only, and 2 represents cellulosic, plastic, and rubber consumption	2	0	2
Rate for Microbial Activity Under Humid Conditions (mole per kilogram * second)	$1.27 \times 10^{-9}$	0	$6.34 \times 10^{-10}$
Rate for Microbial Activity under Brine-Inundated Conditions (mole per kilogram * second)	$9.51 \times 10^{-9}$	$3.17 \times 10^{-10}$	$4.92 \times 10^{-9}$
Factor $\beta$ for Microbial Reaction Rates (unitless)	1.0	0	0.5

**Tabelle 6:** Gasbildungskinetik, umgerechnet in die Einheit [mol Gas a<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup>] unter Standardbedingungen (T = 0° C, p = 101'325 Pa) ergeben sich aus Tabelle 5 die folgende Werte:

	Maximum	Minimum	Mittelwert
Mikrobielle Rate unter feuchten Bedingungen	0.039	0	0.020
Mikrobielle Rate unter wassergesättigten Bedingungen	0.3	0.01	0.155

Kommentar: Die Gasbildungsraten in Tabelle 5 und Tabelle 6 zeigen die Vereinfachung der Berechnung des Mittelwerts. Es wurde offensichtlich der Mittelwert zwischen dem Minimalwert Null und einem Maximalwert genommen. Ob dieses Verfahren einen Realitätsbezug hat, ist unklar. Zudem ist die Annahme von linearen mikrobiellen Gasbildungsraten über die Zeit recht unrealistisch, wie bereits diskutiert.

## 2.6 Zusammenfassung der Modellierung der Gasbildung im WIPP-Tiefenlager vom Stand 2009 ([US Department of Energy \(DOE\), 2009b](#))

Zusammenfassend zeigt Tabelle 7 (Originalbezeichnung MASS-5) die aktuellen Parameter und Annahmen die für die Modellierung mittels BRAGFLO gemacht worden sind, siehe ([DOE, 2009](#); [US Department of Energy \(DOE\), 2009b](#)).

Wichtigste Aussagen sind:

- Gasbildung durch Stahlkorrosion, vor allem H<sub>2</sub>.
- Gasbildung durch mikrobiellen Abbau von Cellulose, und wahrscheinlich auch von Plastik (allg. für organische Polymere) und Gummi, welche hauptsächlich zur Entstehung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S führen. Die konkreten Gasbildungsraten werden in dem Dokument nicht genannt.

- c) Die Raten der mikrobiellen Gasbildung und Stahlkorrosion sind abhängig von der Wasserverfügbarkeit.
- d) Die anoxische Stahlkorrosion ist quantitativ, d. h. sie läuft so lange ab, bis aller Stahl korrodiert ist.
- e) Wasser wird bei der Stahlkorrosion verbraucht. Der mikrobielle Abbau läuft wasserneutral ab, d. h. es wird weder Wasser verbraucht, noch Wasser produziert.
- f) Es wird auf Gasbildungs-Daten zurückgegriffen, die bei Raumtemperatur gewonnen wurden (siehe auch ([US Department of Energy \(DOE\), 2009](#))).
- g) Es werden Wahrscheinlichkeiten angenommen, mit denen mikrobielle Abbaureaktionen stattfinden (in 75% der Fälle wird davon ausgegangen, dass Cellulose komplett, aber kein Plastik und Gummi abgebaut wird. In den restlichen 25% der Fälle wird angenommen, dass Cellulose, Gummi und Plastik zu 100% abgebaut wird.) Die Materialien werden solange abgebaut, wie Wasser vorhanden ist, resp. durch „brine flow“ nachgeliefert wird.
- h) CO<sub>2</sub> wird im BRAGFLO code durch den „MgO backfill“ vollständig absorbiert.

## 2.7 ZHAW Kommentar zu [\(US Department of Energy \(DOE\), 2009b\)](#)

### Mikrobiologische Gasdruckverminderung

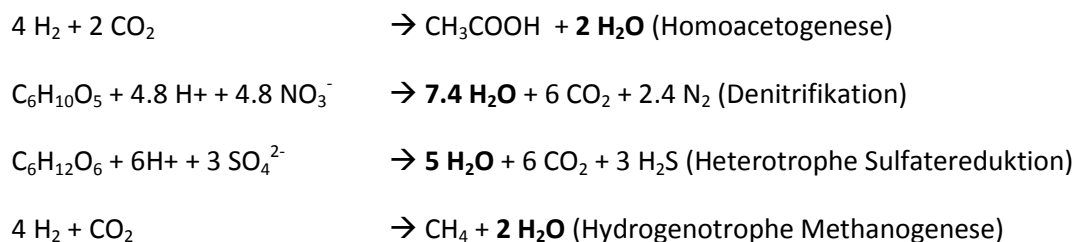
Die mikrobiologische Reaktion  $4 \text{ H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ , welche zu chemisch stabilen Endprodukten führt, ist in der WIPP-Modellierung offensichtlich nicht enthalten, obwohl diese Reaktion potenziell stattfinden kann und entscheidend für die produzierte Gasmenge in einem SMA-Tiefenlager sein kann, und bereits einmal von ([Brush et al., 2006](#)) in Bezug auf das WIPP erwähnt wurde. Die oben genannte Reaktion kann auch *via* Acetat stattfinden:

- a)  $4 \text{ H}_2 + 2 \text{ CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2 \text{ H}_2\text{O}$  (Acetogenese)  
 b)  $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$  (Methanogenese aus Essigsäure)  
 In der Summe:  
 c)  $4 \text{ H}_2 + 2 \text{ CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$   
 (Die Reaktionsgleichungen sind hier vereinfacht dargestellt)

### Wasserverfügbarkeit und mikrobielle Wasserproduktion

In ([US Department of Energy \(DOE\), 2009b](#)) wird angenommen, dass die mikrobiellen Umsätze wasserneutral sind, d. h. weder Wasser entsteht noch nennenswert verbraucht wird, siehe Tabelle 7. Diese Aussage gilt nur für die vereinfachte globale Umsatzgleichung:  $\text{Cellulose} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ . Auf andere Reaktionen trifft diese Aussage nicht zu. Bei der Sulfatreduktion, wie für das WIPP angenommen wird, sowie der Acetogenese (siehe oben), entsteht Wasser, welches entscheidend für die Raten von beiden Mechanismen der Gasbildung sein kann (anaerobe Stahlkorrosion und mikrobielle Gasproduktion). Dies wurde in ([DOE, 2009](#); [US Department of Energy \(DOE\), 2009b](#)) nicht explizit betrachtet und kann als Schwachpunkt des Modells bezeichnet werden. Es gibt prinzipiell mehrere mikrobiologische Wege, die zur Bildung von Wasser führen können. Folgende anaerobe, mikrobielle Reaktionen können in einem SMA-Tiefenlager prinzipiell Wasser produzieren\*.

Mikrobiologische Wasser-produzierende Reaktionen:



\* Gleichungen sind zum Teil vereinfacht dargestellt und dienen nur zur Verdeutlichung der Wasserbildung.

**Tabelle 7:** Annahmen für die Modellierung der Gasbildung mit dem BRAGFLO Modell. Damit werden die zu erwartenden Gasbildungsraten und Gasmengen für das WIPP-Tiefenlager kalkuliert (aus [US Department of Energy \(DOE\), 2009b](#)), S. mass-21 - mass22). Für den Kommentar wichtige Passagen sind in Gelb markiert.

Chapter or Section	Code	Modeling Assumption	Related FEP in Appendix SCR-2009	Assumption Considereda
CRA-2004, Chapter 6.0, Section 6.4.3.3 Gas Generation CRA-2004 Appendix TRU WASTE	BRAGFLO	Gas generation occurs by anoxic corrosion of steel containers and Fe and Fe-base alloys in the waste, giving H <sub>2</sub> , and by microbial consumption of cellulose and, possibly, plastics and rubbers, giving mainly CO <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> S. Radiolysis, oxidic reactions, and other gas generation mechanisms are insignificant. Gas generation is calculated using the average-stoichiometry model, and is dependent on brine availability.	Container Material Inventory (W5) Waste Inventory (W2) Degradation of Organic Material (W44) Gases from Metal Corrosion (W49)	R
	BRAGFLO	The anoxic corrosion rate is dependent on liquid saturation. Anoxic corrosion of steel continues until all the steel is consumed. Steel corrosion will not be passivated by microbially generated gases (CO <sub>2</sub> or H <sub>2</sub> S). The water in brine is consumed by the corrosion reaction.	Brine Inflow (W40) Gases from Metal Corrosion (W49) Degradation of Organic Material (W44)	R
	BRAGFLO	Laboratory-scale experimental measurements of gas generation rates at expected room temperatures are used to account for the effects of biofilms and chemical reactions.	Effects of Biofilms on Microbial Gas Generation (W48) Effects of Temperature on Microbial Gas Generation (W45) Chemical Effects of Corrosion (W51)	R
	BRAGFLO	The rate of microbial gas production is dependent on the amount of liquid present. It is assumed that microbial activity neither produces nor consumes water. Significant microbial activity occurs in all the simulations. In 75% of the simulations, microbes may consume all of the cellulose but none of the plastics and rubbers. In the remaining 25% of the simulations, microbes may consume all of the cellulose and all of the plastics and rubbers. Microbial production will continue until all biodegradable CPR materials are consumed if brine is present. The MgO backfill will react with all of the CO <sub>2</sub> and remove it from the gaseous phase.	Brine Inflow (W40) Degradation of Organic Material (W44) Waste Inventory (W2)	R
	BRAGFLO	Gas dissolution in brine is of negligible consequence.	Fluid Flow Due to Gas Production (W42)	R
	BRAGFLO	The gaseous phase is assigned the properties of hydrogen (General Assumption 7).	Fluid Flow Due to Gas Production (W42)	See above

R = Reasonable

## 2.8 Response to Environmental Protection Agency letter dated May 21, 2009 Regarding Compliance Recertification Application ([US Department of Energy \(DOE\), 2009a](#))

Häufig verwendete Abkürzungen: P&R= Kunststoffe und Gummi; CRA= Compliance Recertification Application, entspricht dem „Zulassungsantrag“ der regelmässig erneuert werden muss.

### **Kurzbeschreibung:**

In 2009 stellte das EPA einen Fragenkatalog an das DOE in Bezug auf das CRA 2009. Hier wurden unsichere oder kritische Punkte des CRA 2009 angesprochen. Das DOE hat darauf in dem vorliegenden Antwortschreiben ([US Department of Energy \(DOE\), 2009a](#)) zu den einzelnen Punkten Stellung genommen. Da die Unsicherheiten auch mehrfach den Aspekt mikrobielle Gasbildung anspricht, wird dieses Dokument mit Fragen der EPA und Antworten des DOE im Folgenden kurz inhaltlich zusammengefasst und kommentiert.

P. 4: Frage EPA 1-C-3 Chemistry Issues: Die Daten der mikrobiellen Gasbildung sind möglicherweise nicht mehr gültig. Die aktuelle Modellierung geht davon aus, dass PCR-Materialien alle mit derselben Rate abgebaut werden, siehe Appendix MASS-2009 ([US Department of Energy \(DOE\), 2009b](#)) Experimentelle Daten, die spezifisch für das WIPP erhoben wurden, zeigen jedoch sehr viel geringere mikrobielle Abbauraten für Gummi und Plastiks (Kunststoffe), siehe ([Gillow und Francis, 2003](#)). Die Daten wurden zeitlich nach dem CRA 2004 publiziert und sollten folglich im CRA 2009 berücksichtigt werden (was offensichtlich nicht geschehen ist). Tiefere Gasbildungsraten könnten zudem zu einer leicht erhöhten Freisetzung führen (von was, wurde hier nicht genannt). Das DOE sollte diese Daten genau evaluieren, ob es dadurch zu geringeren und realistischeren Gasbildungsraten aus Gummi und Kunststoffen (P&R) im WIPP kommen würde. *(Inhalt gekürzt und sinngemäss übersetzt)*

Antwort DOE: Für die Daten für mikrobielle Abbauraten sind tatsächlich im CRA 2004 und CRA2009 dieselben Annahmen für die Modellierung gemacht worden (siehe Appendix PA, Section PA-4.2.5). In der Tat besteht weiterhin ein hoher Unsicherheitsgrad bezüglich des P&R-Abbaus über den 10'000 Jahre Zeitraum. Das DOE anerkennt die Daten von ([Gillow und Francis, 2003](#)), hält sie jedoch für nicht schlüssig genug, um die Datenwerte zu übernehmen. Ursprünglich hatte das DOE die Daten für den P&R Abbau mit 0 als untere Grenze angenommen.

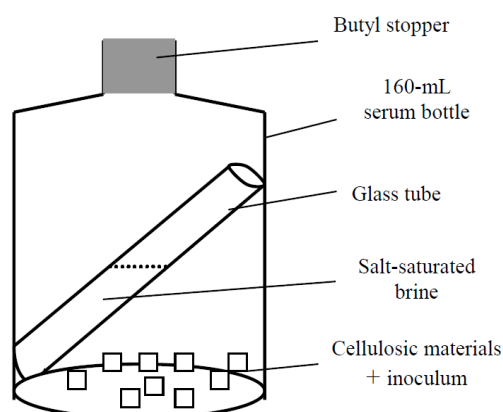
Bei dem Argument, dass es bei niedrigeren mikrobiellen Raten zu einer leicht erhöhten Freisetzung (von Radioaktivität?) kommen könnte, handelt es sich um ein Missverständnis. Die Analyse der Gasbildungsraten in den beiden Performance Assessments 2004 und 2009 zeigen sehr ähnliche Resultate. Das DOE glaubt nicht, dass es bei geringeren Gasbildungsraten zu einer erhöhten Freisetzung kommt. *(Inhalt gekürzt und sinngemäss übersetzt)*

Kommentar ZHAW: Die mikrobiellen Gasbildungsraten im WIPP sind im Jahr 2009 alles andere als sicher. Besonders was P&R Materialien angeht, sind die Langzeitprognosen sehr unsicher. Dadurch sind ebenfalls die Druckentwicklung und dessen Folgen (wie z. B. Freisetzungen) als sehr unsicher einzustufen.

## 2.9 Ergänzende Gasbildungs-Daten aus (Gillow und Francis, 2003)

### Kurzbeschreibung:

Im Folgenden werden die experimentellen Daten zur mikrobiellen Gasbildung dargestellt, die von (Gillow und Francis, 2003) unter WIPP-ähnlichen „feuchten“ Bedingungen erhoben wurden. Es wurde der biologische Abbau von verschiedenen Formen von Cellulose und Cellulose-Mix, sowie Elektronenstrahl-behandelten Kunststoffen und Gummi-ähnlichen Materialien Polyethylen, PVC, Neopren, Hypalon (Chlor-Sulfat-Polyethylen) und bleihaltiges Hypalon untersucht. Die Untersuchungen zur Gasbildung wurden in dicht verschlossenen, teils mit Argon begasten Ansätzen unter anaerober Atmosphäre und Luftfeuchte durchgeführt (siehe Abbildung 4). Für eine detaillierte Beschreibung der experimentellen Ansätze und der 105 Variationen eines Sets von Experimenten (siehe (Wang, 2002)). Wassergehalte und Zusätze von Nährlösungen für die Mikrobiologie wurden in den Experimenten variiert und die mikrobielle Gasbildung ermittelt, siehe Tabelle 8, Tabelle 9 und Tabelle 10. Eine Produktion von Methangas trat in den Ansätzen erst nach 7.4 Jahren in wassergesättigten Proben mit Nährstoffen bzw. nach 9.5 Jahren in den Ansätzen ohne zusätzliche Nährstoffe auf.



**Abbildung 4:** Experimenteller Aufbau der Messung der mikrobiellen Gasbildung aus CPR-Material (Cellulosics, Plastics, Rubber) von (Gillow und Francis, 2003). Abbildung aus (Wang, 2002).

**Tabelle 8:** Auszug von mikrobiellen CO<sub>2</sub>-Bildungsraten aus (Gillow und Francis, 2003). Es handelt sich hier um den Cellulose-Abbau unter wassergesättigten Bedingungen.

Bedingungen		Gasbildung in 10 a (total)	CO <sub>2</sub> Bildung in 10 a	Gas-bildungsrate pro Tag	CO <sub>2</sub> -Bildungsrate
		(ml / g Cellulose)	(mmol / kg Cellulose)	(ml / kg Cellulose * d)	(μmol / kg Cellulose * d)
<b>Aerob</b>	Cellulose	0.84 ± 0.1	16.3 ± 1.3	0.3	3
	Cellulose mit Nährstoffen	1.71 ± 1.03	41.4 ± 7.8	0.4	3
	Cellulose mit Nitrat	12.2 ± 0.0	186	1.6	34
<b>Anaerob</b>	Cellulose	2.48 ± 0.31	27.4 ± 2.8	0.6	18
	Cellulose mit Nährstoffen	4.12 ± 0.76	66.9 ± 1.1	0.8	30
	Cellulose mit Nitrat	18.1 ± 0.38	251 ± 5	2.5	54

Unter feuchten Bedingungen sind die Gasbildungsraten geringer, liegen aber in derselben Größenordnung wie unter wassergesättigten Bedingungen (siehe Tabelle 9). Eine direkte Vergleichbarkeit der Daten ist jedoch aufgrund der unübersichtlichen Darstellung der Daten erschwert.

Ob die relativ hohen Raten durch das Versuchs-Layout bedingt sind, kann nicht klar nachvollzogen werden. Die Luftfeuchte wurde zwar anfangs kontrolliert und betrug ca. 72% rel. Feuchte, jedoch wurde der (Kondens-)Wassergehalt in bzw. auf der Probe nicht ständig kontrolliert. Methan trat nach 9 Jahren Inkubationszeit nur in einem Ansatz mit Bentonit auf, und das in relativ kleinen Mengen. Eine spezifische Rate (z.B. ml pro Tag und Gramm Substrat) wurde hier nicht ermittelt. Bentonit steigerte die Gasbildung in einigen Ansätzen und ermöglichte die Methanbildung in einem Ansatz, siehe Tabelle 9.

Umgerechnet in ml Gas pro kg Substanz ergibt sich bei Cellulose anaerob, ohne Nährstoff einen Wert von umgerechnet 286 ml CO<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup> (= 12.7 mmol CO<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup>) und bei Cellulose anaerob mit Bentonit-Zusatz eine Methanbildungsrate von 81 ml CH<sub>4</sub> kg<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup> (= 3.6 mmol CH<sub>4</sub> kg<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup>).

#### ❖ Untersuchung von Plastik und Gummi – Materialien in (Gillow und Francis, 2003)

Radioaktiv bestrahlte Plastik- und Gummi-Materialien (Dosis bis 4000 Mrad) wurden in Gegenwart einer Mikrobengemeinschaft inkubiert. Nach 7 Jahren Inkubationszeit wurde in Ansätzen mit unbestrahltem Polyethylen und PVC keine erhöhte Gasbildung (gegenüber der Kontrolle) festgestellt. Bei bestrahltem PVC kann es sogar zu einer Hemmung der mikrobiellen Aktivität kommen, wahrscheinlich durch Freisetzung von toxischen Abbau-Produkten. Bestrahlte Neopren- und Hypalon-Materialien führten jedoch zu einer erhöhten Gasbildungsrate.

**Tabelle 9:** Mikrobielle Methan-Akkumulation und CO<sub>2</sub>-Bildungsraten aus Cellulose unter feuchten Bedingungen. Daten aus (Gillow und Francis, 2003).

Bedingungen		CH <sub>4</sub> Akkumulation in 9 a	CO <sub>2</sub> Bildung in 9 a
		(μmol / kg Cellulose)	(mmol / kg Cellulose)
<b>Anfangs Aerob</b>	Cellulose	-	6.09 ± 2.41
	Cellulose mit Nährstoffen	-	0.48 ± 0.29
	Cellulose mit Nitrat	-	
<b>Anaerob</b>	Cellulose	0	115 ± 20
	Cellulose mit Nährstoffen	0	21.9 ± 3.3
	Cellulose mit Bentonit	0	591 ± 135
	Cellulose mit Bentonit	32.6 ± 9.3	

--; n.d.

Tabelle 10 zeigt weitere Methan-Akkumulation in verschiedenen Ansätzen aus (Gillow und Francis, 2003) nach verschiedenen langen Inkubationszeiten bis zu 9.5 Jahren (Original S. 42, Tab. 10). Bemerkenswerterweise unterscheiden sich die Methanbildungsraten unter den verschiedenen Bedingungen zum Ende der Experimente nach 9.5 Jahren nicht substantiell. Zusatz von Bentonit ermöglichte die Methanbildung in einem Ansatz. Die Methanbildung aus den Ansätzen mit Bentonit erreichen bis zu 3.84 mmol CH<sub>4</sub> kg<sup>-1</sup> in 1490 Tagen. Das ergibt umgerechnet eine Rate von 0.94 mmol Methan pro kg Cellulose und Jahr (= 0.94 · 10<sup>-3</sup> mol kg<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup>).

**Tabelle 10:** Experimentelle Methanbildungsraten aus Cellulose unter wassergesättigten Bedingungen (aus [Gillow und Francis, 2003](#), Tabelle 10).

Table 10. Methane produced in anaerobic inundated cellulose samples.

Sample	Incubation Time (d)		
	<u>1228</u>	<u>2718</u>	<u>3462</u>
	----- (nmol g <sup>-1</sup> cellulose) -----		
<b>Anaerobic</b>			
Unamended	nd	3.92 ± 0.27	4.40 ± 0.28
Unamended/Inoculated	nd	4.03 ± 1.38	5.89 ± 1.30
Amended/Inoculated	nd	0.85 ± 0.7	2.74 ± 0.90
Amended/Inoc. + Exc. Nitrate	nd	nd	2.57 ± 0.79
<b>Anaerobic + Bentonite</b>			
Unamended	nd	3.84 ± 0.40	4.51 ± 0.06
Unamended/Inoculated	nd	3.52 ± 0.20	4.06 ± 0.15
Amended/Inoculated	nd	1.12 ± 0.03	3.41 ± 0.13
Amended/Inoc. + Exc. Nitrate	nd	nd	2.81 ± 0.16

nd = not detected

#### ❖ Kommentar zu den Daten von [\(Gillow und Francis, 2003\)](#)

Die Untersuchungen zu den Gasbildungsraten von Cellulose und anderen CPR-Materialien scheinen im Vergleich zu anderen Arbeiten sauber und mikrobiologisch fachmännisch durchgeführt worden zu sein, wenngleich die Daten nicht sehr übersichtlich dargestellt und beschrieben wurden. Besonders die Daten zum anaeroben Abbau von Cellulose unter feuchten Bedingungen (72% Luftfeuchte) und die Abbauversuche von Plastik und Gummi-Materialien scheinen für eine Abschätzung der Gasbildung in einem Schweizer Tiefenlager interessant zu sein. Die Gasbildungsraten sind wesentlich geringer als bei vorhergehenden Studien und liegen bei 0.28 Liter CO<sub>2</sub> pro kg Cellulose und Jahr = 12.5 mmol CO<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup>, resp. 0.94 mmol Methan pro kg Cellulose und Jahr. Sie liegen somit um etwa den Faktor 1000 tiefer als in früheren Arbeiten, wie z.B. in [\(Wiborgh, Höglund, und Pers, 1986\)](#). Ausdem ist ersichtlich, dass die CH<sub>4</sub>-Produktionsraten deutlich tiefer liegen als die CO<sub>2</sub>-Produktion, was darauf hinweist, dass das organische Material nicht vollständig zu Methan abgebaut wird.

Es gibt jedoch auch Unstimmigkeiten in den Daten. Es ist schwer erklärbar, warum die Ansätze, die mit Nährstoffen versetzt wurden, weniger Gas bildeten, als die Ansätze ohne Nährstoffe. Dieser Effekt trat mehrmals auf (siehe Tabelle 9). Zusatz von Bentonit hatte einen stimulierenden Einfluss

auf die CO<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Bildung aus Cellulose. Die Eigenschaft von Bentonit, Ionen zu binden und zu puffern, hat möglicherweise bei Vorhandensein von Hemmstoffen die positive Wirkung hervorgerufen. Vermutlich hat es zusätzlich eine Pufferwirkung auf den pH (Francis A.J., pers. Mitteilung).

Trotz der oben genannten Unstimmigkeiten werden die Daten von ([Gillow und Francis, 2003](#)) als brauchbar eingestuft, da sie sorgfältig und fachmännisch ermittelt wurden, wie auch aus der Beschreibung von ([Wang, 2002](#)) hervorgeht. Schwankungen der experimentellen Daten sind bei mikrobiologischen Experimenten durchaus möglich und bedürfen einer genaueren Analyse der Ursachen. Wünschenswert wären grössere Versuchsansätze als die hier verwendeten 160 ml-Serumflaschen Ansätze mit wenigen Gramm Substrat zur Verminderung der Messfehler, welche durch zu kleine Versuchsansätze hervorgerufen werden können.

Zusätzlich wäre es lohnenswert gewesen, eine Reihe von Experimenten mit Wasserstoff in der Gasphase anzusetzen, da Wasserstoff in allen Studien zur Gasbildung in einem SMA-Tiefenlager erwartet wird. Klar gezeigt wurde von ([Gillow und Francis, 2003](#)), dass die Materialien Polyethylen und PVC im Langzeitversuch über 7 Jahre nicht zur Gasbildung beitragen, d. h. resistent gegen mikrobiellen Abbau sind. Es wäre durchaus gerechtfertigt gewesen, die Ergebnisse von ([Gillow und Francis, 2003](#)) im Performance Assessment WIPP-PA wenigstens qualitativ zu berücksichtigen.

### 3. “Nirex Sources“

Die Nirex (Nuclear Industry Radioactive Waste Executive) war eine in 1992 von der Britischen Regierung gegründete Organisation, die sich mit der Endlagerung von radioaktiven Abfällen beschäftigt. Die Nirex wurde von den grossen Produzenten atomaren Abfalls und dem U.K. Verteidigungsministerium finanziert. Seit 2004 sind die Funktionen der NDA (Nuclear Decommissioning Authority) mit Sitz in Harwell/Cumbria übertragen worden. Die neue Behörde soll nun unabhängig von der Industrie auftreten.

#### 3.1 Einleitung aus dem *Gasnet Report* ([Rodwell und Norris, 2003](#))

Im Jahre 2003 ist die Einschätzung der Briten, resp. der Europäischen Kommission für *Nuclear Science and Technology* bezüglich mikrobieller Gasbildung in einem Tiefenlager alles andere als klar. Im sogenannten britischen “Gasnet Report” ([Rodwell und Norris, 2003](#)) wird folgende Aussage gemacht: „*There is no certainty about what the rate of microbial gas production will be in a repository over the timescale while degradable organic materials remain present.*“, d. h. die Raten der Gasbildung sind ziemlich unklar, solange sich noch organisches Material im geologischen Endlager befindet.

Viele der bisherigen Sicherheitsstudien, welche die mikrobielle Gasbildung beschreiben, sind einfache Abschätzungen, mit Unterstützung experimenteller Daten innerhalb der gewählten Systemgrenzen wie z.B. das organische Inventar eines Lagers. Konkrete und verwertbare mikrobielle Gasbildungsraten sind schwierig zu nennen, da sie oft nur spezifisch für eine bestimmte Stoffgruppe gelten, und oft in einer sehr spezifischen Form (Einheiten) angegeben werden ([Rodwell und Norris, 2003](#)).

Ein Beispiel einer generellen Grössengabe stellen die Daten von ([Moreno, 2001](#)) dar:

$$\begin{array}{ll} 2 \text{ l Gas a}^{-1} \text{ pro kg Cellulose) } & = 0.089 \text{ mol Gas kg}^{-1} \text{ a}^{-1} \\ 0.02 \text{ l Gas a}^{-1} \text{ pro kg andere Organika) } & = 0.89 \text{ mmol Gas kg}^{-1} \text{ a}^{-1} \end{array}$$

Eine Zehnerpotenz niedriger fallen die Wert von ([Kannen und Müller, 1999](#)) aus. Man muss hier wiederum beachten, dass die Wassergehalte in einzelnen Abfallfässern sehr verschieden sind, zu den Werten wie sie für das *Postclosure Assessment* (Bewertung der Phase nach dem Verschluss eines Lagers) angenommen werden.

Die umfangreichen Arbeiten von ([Bracke und Müller, 2003](#)) ergeben Maximalwerte für einzelne organische Abfälle in einer wassergesättigten, salzhaltigen Umgebung von:

$$1 - 5 \text{ l Gas a}^{-1} \text{ pro kg Organika) } = 0.044 - 0.22 \text{ mol Gas kg}^{-1} \text{ a}^{-1}$$

Diese Werte sind Anfangswerte, die im Laufe der Zeit kontinuierlich abnehmen, laut *Gasnet Report* von ([Rodwell und Norris, 2003](#)).

Im Folgenden wird näher auf weitere Literatur eingegangen, die sich mit der Endlagerung Britischer Nuklearer Abfälle beschäftigt.

### 3.2 Nirex Report N/080 Generic Repository Studies: Generic post-closure Performance Assessment (Nirex, 2003). Abk. Nirex = Nuclear Industry Radioactive Waste Executive

Dieser Bericht stellt das „Generic post-closure Performance Assessment“ (Sicherheitsstudie nach Schliessung) eines generischen Tiefenlagers mit einem definierten Inventar dar. Das Dokument wurde im Jahre 2003 aktualisiert. Es gibt spezifisch das Nirex-Konzept wider, das für ein geologisches Referenz-Tiefenlager unter typischen Bedingungen für Grossbritannien für radioaktive (L/ILW)-Abfälle entwickelt wurde. Daraus werden die zukünftigen Stahlenrisiken kalkuliert.

#### ❖ Fachlicher Hintergrund der Verfasser

Der Bericht N/080 ist ein umfassendes offizielles Multi-Autoren Dokument der Nirex (siehe oben).

#### Kurzbeschreibung

Im Nirex Report N/080 wird in Kapitel 8 allgemein auf die verschiedenen Möglichkeiten der Gasbildung und Gasmigration unter verschiedenen *post-closure* Szenarien eingegangen. Betrachtet werden die Metallkorrosion, mikrobiologische Gasbildung, Radiolyse von Wasser, und Freisetzung von Radon aus Radium. Neben der mikrobiologischen Bildung der Gase CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S wird auch die nennenswerte Freisetzung von radioaktiven Gasen (<sup>14</sup>CH<sub>4</sub> und <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>), Tritium aus dem Inventar (flüchtig als HT-Gas) und <sup>222</sup>Radon aus Radium diskutiert. <sup>14</sup>C-haltiges Gas kann bei der Korrosion von Karbonstahl oder aus Graphit freigesetzt werden, wenn sich solches im Inventar befindet. Für eine ausführliche Betrachtung (siehe auch ([Rodwell, 2003](#))). Ob sich tatsächlich gasförmige Produkte aus diesen Substraten bilden ist jedoch laut Rodwell noch unklar.

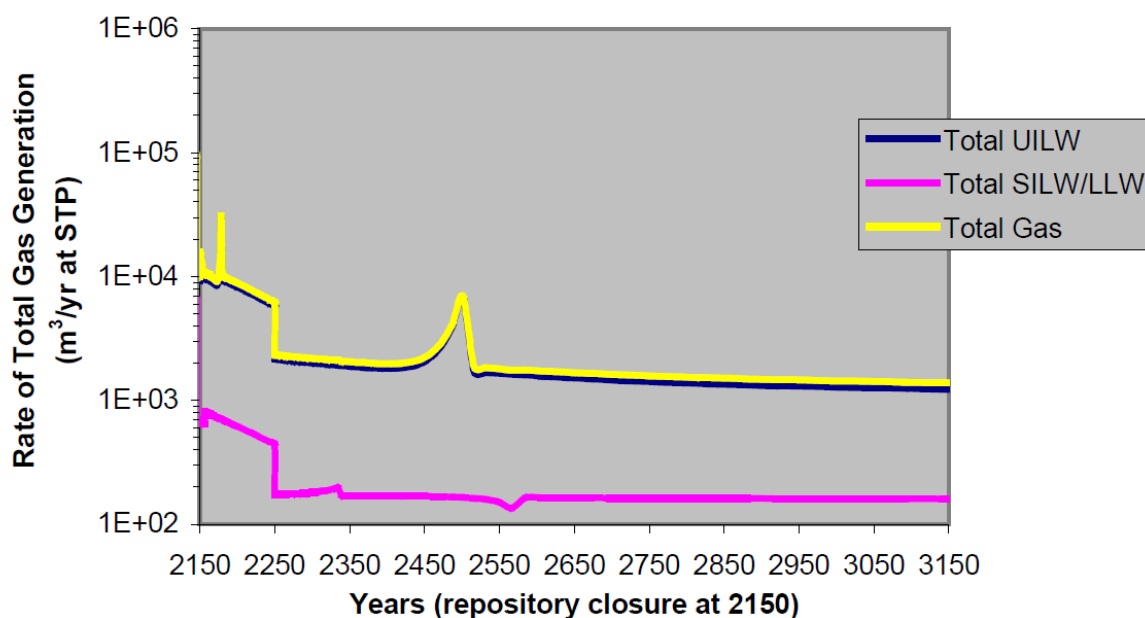
Organische Polymere werden nach ([Hoch und Rodwell, 2003](#)) in die zwei Kategorien „*reactive amorphous cellulose or recalcitrant crystalline cellulose*“ eingeteilt und liegen im Verhältnis 1:9 vor. Sie werden im alkalischen Milieu chemisch mit verschiedenen kinetischen Parametern zu ISA (Iso-Saccharinsäure) abgebaut (siehe Tabelle 4.4.3 in der Originalliteratur). ISA wird danach weiter mikrobiell abgebaut, was zur Gasbildung nach den üblichen Wegen führen kann.

Die Verfügbarkeit von Wasser wird als wichtig erachtet, da die Wasserverfügbarkeit limitierend für chemische und biologische Reaktionen sein kann und dadurch Raten bestimmend ist (S. 86). Die konkreten Raten sind abhängig von der Porosität und der geochemischen Zusammensetzung des Porenwassers. Nitrat und Sulfat können die Gasbildung hemmen oder verhindern, da kein bzw. weniger CH<sub>4</sub> gebildet wird. Das Modell, mit dem die Gasbildung berechnet wird, nennt sich GAMMON, welches verschiedene Prozesse der mikrobiellen und chemischen Gasbildung (Menge, Rate, Zusammensetzung) über wählbare Zeitabschnitte und Kompartimente (z.B. ganzes Tiefenlager oder nur 1 Fass) modelliert. Die Modellierung erlaubt es, verschiedene Prozesse an- bzw. abzuschalten, wie beispielsweise die mikrobiologische Wasserstoff-Reaktion  $4 \text{ H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 +$

2 H<sub>2</sub>O, welche für die konservative Betrachtung der Gasbildung abgeschaltet wurde (S. 91, 6.1.3 Variant Study).

#### ❖ Gibt es konkrete Messdaten/Berechnungen zur Gasbildung?

In (Nirex, 2003) werden keine konkreten Gasbildungsraten genannt bzw. mit dem Modell GAMMON und SMOGG (*simple model of gas generation*) berechnet, sondern es wird auf die Daten von (Hoch und Rodwell, 2003) verwiesen. GAMMON benötigt 50 Input-Variablen für die Berechnung der Gasbildung, die oft nicht näher spezifiziert werden. Die Ergebnisse der Modellierung sind die Gesamtgasbildungen eines Lagers (*bulk gas generation*) und werden unter verschiedenen Szenarien präsentiert, wie das folgende Beispiel der „*post-closure*“ Gasbildung eines Tiefenlagers im Verlauf von 1000 Jahren zeigt (siehe Abbildung 5.)



**Abbildung 5:** Simulation der *post-closure* bulk Gasbildung in einem Tiefenlager im Zeitraum von 1000 Jahren nach der Schliessung. Die Gelbe Linie zeigt die gesamte Gasbildungsrate eines Lagers. Der Peak ca. im Jahre 2470 stammt aus der mikrobiologischen Gasbildung und wird durch schnelles Wachstum von Mikroorganismen durch eine vorübergehende Akkumulation von Acetat hervorgerufen. Die Jahreszahlen sind absolute Jahreszahlen (A.D.). STP = Standard Druck und Temperatur. Aus (Nirex, 2003), S. 98, Originaltitel: "Rates of total bulk gas generation in the reference case calculation at standard temperature and pressure (0°C, 0.1 MPa), for whole repository, UILW vaults and SILW/LLW vaults". Note: UILW = Unshielded Intermediate-Level Waste; SILW/LLW = Shielded Intermediate-Level Waste / Low-Level Waste.

Gleichzeitig werden in Textform die vorhergesagten Abläufe, sogenannte *Events* beschrieben (siehe Tabelle 11; Original-Tabelle 7.1 aus (Nirex, 2003)). Ein besonderes Merkmal der Beschreibung ist die Bildung des Zwischenprodukts Isosaccharinsäure (ISA) aus der alkalischen Hydrolyse von Cellulose, welches Komplexe mit zweiwertigen Kationen (z. B. Nukliden) bildet (siehe (BNFL, 2002; Van Loon und Glaus, 1998; Vercammen, 2000)).

**Tabelle 11:** Original Tabelle 7.1 aus (Nirex, 2003) zeigt den Ablauf der Geschehnisse (sog. *events*) in einem generischen ILW-Tiefenlager nach der Schliessung auf. Daraus resultieren die verschiedenen Phasen der Gasbildung im Lager.

**Table 7.1 Sequence of events affecting gas generation rates, UILW vaults**

Year	Event
2150	The repository is closed; uranium corrosion is assumed to start in the analytical model of this process and gives rise to a small peak in the gas production rate.
~2152	The system becomes anaerobic; hydrogen generation from steels will start.
~2154	The uranium inventory is exhausted.
~2178	The peak in gas generation rates around this time is associated with the rapid build up of the concentration of a microbe population responsible for anaerobic acidogenesis, which produces acetate and volatile fatty acids (VFA) from isosaccharinic acid (ISA) and releases hydrogen. The contribution from this process is short-lived as the initial inventory of ISA becomes exhausted and the microbe population falls back to a lower level. This microbe population is not inhibited by the presence of sulphate. It continues to produce carbon dioxide at a lower level, but this is assumed to combine with cement.
~2180	The sulphate initially present is exhausted, and the population of microbes responsible for hydrogen-utilising sulphate reduction falls off. The methanogenic bacteria are no longer inhibited by the sulphate initially present (although there is sulphate inflow with the groundwater).

Year	Event
~2250	The repository temperature is reduced to 35°C, with a consequent reduction in reaction rates.
~2500	The peak around this time is due to the build up of the population of microbes responsible for acetoclastic methanogenesis, which converts acetate to methane and carbon dioxide (the latter combining with cementitious materials). The pool of acetate is rapidly exhausted, and this microbe population drops back to a lower level.
~8000	The aluminium in the inventory becomes exhausted.
~40000	The mild steel plate becomes exhausted.
~10 <sup>5</sup> years	The stainless steel plate and then the mild steel spheres become exhausted.

UILW = unshielded intermediate- and low-activity waste.

❖ **Welche Gase wurden im vorliegenden Bericht berücksichtigt?**

Siehe oben.

❖ **Wurde die Thermodynamik berücksichtigt?**

Möglicherweise ja, jedoch nicht nachvollziehbar.

### ❖ Welche Annahmen wurden für die Modelle gemacht?

Aufgrund der Komplexität der Modellierung sind die Annahmen nicht genau nachvollziehbar. Die Modellierung mittels GAMMON scheint rekursiv bzw. mindestens erster Ordnung zu sein.

### ❖ Wo bestehen Datenlücken, Daten-Unsicherheiten?

- a) H<sub>2</sub>S wird als mögliches mikrobiell produziertes Gas in der Gasphase diskutiert. Es ist unwahrscheinlich, dass H<sub>2</sub>S in grösseren Mengen als Gas auftritt, da die mikrobiologische Bildung von H<sub>2</sub>S bei relativ geringen Konzentrationen gelöstes Sulfid in Lösung sich selbst hemmt (ab ca. 15 mM). Es sind bei diesen Konzentrationen bei pH 7 keine hohen H<sub>2</sub>S-Gas Konzentrationen in der Gasphase zu erwarten. Bei alkalischem pH liegt das meiste Sulfid als S<sup>2-</sup>-Ionen vor (pK<sub>a</sub>=11.96), was praktisch nicht in die Gasphase übergeht.
- b) Isosaccharinsäure (ISA) und deren Komplexe mit zweiwertigen Kationen treten laut ([Nirex, 2003](#)) als Zwischenprodukt auf. Iso-Saccharinsäure ist offensichtlich ein mikrobiell einfach abzubauenendes Substrat. Daher ist nicht zu erwarten, dass sich grössere Mengen an Iso-Saccharinsäure und deren Komplexe in einem Endlager anreichern. Die Kinetik des anaeroben Abbaus von ISA ist jedoch unklar und in der Literatur nicht beschrieben.

### ❖ Bewertung der Plausibilität der Daten, Schwachstellen der Quelle

Die Nirex hat in Ihrem Bericht N/080 versucht, eine möglichst vollständige Darstellung der Verhältnisse eines geplanten Endlagers nach der Schliessung (*post-closure*) unter verschiedenen Szenarien in langen Zeiträumen zu präsentieren. Es werden hier keine Rohdaten, sondern die Ergebnisse aufwändiger Simulationen dargestellt (z.B. m<sup>3</sup> Gas a<sup>-1</sup> gegen die Zeit), die mit dem generischen GAMMON Modul berechnet wurden. Das Modell ist komplex und betrachtet die verschiedenen Wechselwirkungen der Gase, Substrate, Mikroben, Produkte und deren weiteren Verbleib im Lager. Das Modell für die Berechnungen scheint wissenschaftlich sehr gut durchdacht zu sein.

### ❖ Unterschiede in der Interpretation zum Hooker-/Galson-Bericht

- a) Das Nirex-Modell mit seiner Reaktionskinetik 1. Ordnung und den vielfältigen mikrobiellen Substrat- und Produkt-Interaktionen ist laut ([Hooker, 2007](#)) viel detaillierter, als das relativ einfache Modell der Nagra ([Nagra, 2004](#)). Ob jedoch die erzielten Ergebnisse der Nirex den tatsächlichen zukünftigen Verlauf der Gasbildung besser abbilden ist unklar.
- b) ([Hoch und Rodwell, 2003](#)) geben die Kinetik des chemischen Abbaus von amorpher und kristalliner Cellulose zu ISA an, welche danach zu den typischen mikrobiellen Gasen umgesetzt werden kann. Ob diese Vorstellung für ein Lager-Umfeld anwendbar ist, ist nicht klar. Möglicherweise akkumuliert das für Nuklidmobilisierung verantwortliche ISA überhaupt nicht, da bakterielle Enzyme die Cellulose-Aufspaltung übernehmen, bzw. das Produkt ISA sofort mikrobiell metabolisiert wird. Diese Einschätzung wird auch von anderen unterstützt (AJ Francis, pers. Mitteilung).
- c) ([Hooker, 2007](#)) bemängelt, dass sich die Gasbildungs-Daten von ([Hoch und Rodwell, 2003](#)) in der Einheit (h<sup>-1</sup>) nicht mit Nagra-Einheit (mol Gas kg<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup>) vergleichen lassen. Dies ist zutreffend, jedoch kann die Anfangsrate der Gasbildung aus dieser Angabe abgeschätzt

werden. Ist das Substrat und der Abbauweg bekannt, können die Daten näherungsweise umgerechnet werden. Zum Beispiel lässt sich Cellulose, zusammengesetzt aus  $C_5H_{10}O_5$ -Einheiten und der Stöchiometrie:  $1 \text{ mol Glucose} \rightarrow 6 \text{ mol Gas}$ , von  $h^{-1}$  auf  $\text{mol Gas a}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  umrechnen. Beispiel: Eine Celluloseabbaurate von  $0.1 \text{ a}^{-1}$  ergibt bei vollständiger Umsetzung zu Methan näherungsweise eine Anfangsrate  $0.33 \text{ mol Gas kg}^{-1} \text{ a}^{-1}$ . Die zeitliche Entwicklung ist bei den beiden kinetischen Angaben jedoch verschieden.

- d) Laut ([Hooker, 2007](#)) ist die Methodik der Verwendung verschiedener Kinetiken für verschiedene Arten von Cellulose (amorphe oder kristalline Cellulose) eine sehr vielseitige und flexible Methode. Jedoch hält sich ([Hooker, 2007](#)) mit einer Bewertung zurück, ob die angewandte Methodik auch gut und zielführend ist.

### ❖ Zusammenfassung

Der Nirex-Report N/080 beinhaltet eine umfassende Beschreibung der Prozesse in einem SMA-Lager, die zu einer Gasbildung führen. Es sind vielfältige mikrobiologische Prozesse und Interaktionen in einem generischen (fiktiven) Referenz-Modell unter typischer Umgebung eines Standortes für ein geologisches Tiefenlager in Grossbritannien untersucht worden.

Jedoch ist unklar, inwieweit die Wasserverfügbarkeit, welche als sehr wichtig betrachtet wird, tatsächlich in die Modellierung der Gasbildung eingegangen ist.

In Nirex N/080 wird davon ausgegangen, dass Cellulose zunächst chemisch zu ISA hydrolysiert wird, welche dann zu einem späteren Zeitpunkt von Mikroorganismen zu gasförmigen Produkten umgesetzt werden. Diese Auffassung, dass sich ISA anreichert und den Verlauf der Gasbildung in einem Lager wesentlich beeinflusst, ist nach unserer Auffassung möglicherweise überbewertet. Ob sich diese relativ einfachen und gut biologisch abbaubaren Substanzen überhaupt akkumulieren ist überprüfungswürdig. Ferner ist die Hydrolyse durch bakterielle Exo-Enzyme zu beachten, was im Nirex Bericht N/080 offenbar nicht berücksichtigt wurde.

Das Inventar eines generischen Nirex-Lagers unterscheidet sich erheblich von jenem eines geplanten SMA-Lagers in der Schweiz. Die Menge an Cellulose ist bei Nirex mit 1562 Tonnen recht hoch, wogegen in einem Schweizer Lager „nur“ 87 Tonnen erwartet werden. Dafür ist der Gehalt an Polystyrol in der Schweiz höher, der bei Nirex nicht erwähnt wird. Die Schwerpunkte der Nirex-Studie sind somit verschieden von den Nagra-Modellen.

---

## 4. „Dounreay Sources“

---

### ❖ Verfasser & Titel der Publikationen

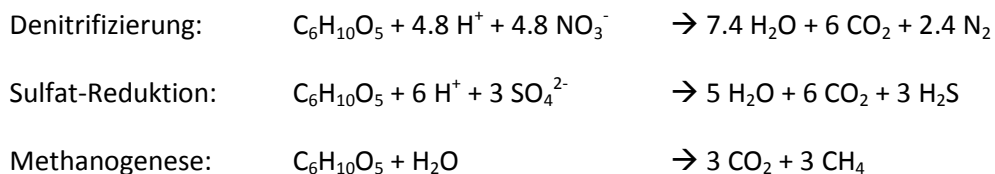
Daten über mikrobielle Gasbildung in einem hypothetischen Endlager für schwachradioaktiven Abfall (LLW) beim Kernkraftwerk Dounreay in Nord-Schottland wurden vor allem von ([Bennett, 2001](#)) im Bericht „Development of a Near-Field Database to Support Low-Level Waste Management PA at Dounreay“ publiziert. Der uns vorliegende Bericht No. 9930c3 von März 2002 scheint eine aktuellere Version zu sein, als die in ([Hooker, 2007](#)) zitierte Version von Januar 2001. Als Grundlage für die Gasbildungsdaten wird der Bericht ([Hoch und Rodwell, 2003](#)) genannt. Der Bericht von ([Bennett, 2001](#)) wurde als Information für das UKAE (United Kingdom Atomic Energy Authority), und der Bericht von ([Hoch und Rodwell, 2003](#)) wurde für die britische Nirex (Nuclear Industry Radioactive Waste Executive) verfasst.

### ❖ Fachlicher Hintergrund der Verfasser

Die Autoren des ([Bennett, 2001](#))-Berichts gehören der britischen Galson Sciences Ltd. an, einer Beratungsfirma im Bereich „Radioactive waste management services“, die ausdrücklich Ihre eigene Sichtweise als Ratschlag für die UKAE darstellen. Galson Sciences Ltd. ist eine etablierte Firma in ihrem Fachgebiet und kann eine Vielzahl von internationalen Kunden im *Nuclear-waste-management*-Umfeld vorweisen. Hoch und Rodwell gehören zu der Serco Assurance, einer Firma die zu Serco gehört, welche im Bereich „Technical Consulting Services“ aktiv ist. Ihr Marktumfeld sind die Kernenergie (zivile und militärische Nutzung), Verteidigung und zivile Einrichtungen sowie die Eisenbahnindustrie. Auch Serco kann viele internationale Referenzen vorweisen.

### ❖ Relevante Ergebnisse in Bezug auf Gasbildung:

In ([Bennett, 2001](#)) Kapitel 7 wird näher auf Gasbildung und Gas-Migration eingegangen. In der Einleitung werden 3 anaerobe Abbauewege vorgestellt, die bereits 1996 von ([Wang und Brush, 1996](#)) publiziert wurden:



Es wird bemerkt, dass Substrate mit einer hohen Oberfläche (wie Cellulose) mit höherer Rate abgebaut werden als Plastik und Bitumen, welche eine geringere Oberfläche aufweisen (p. 62). Bei der Berechnung des organischen Inventars wird Plastik und Gummi zu der „für Gasbildung verfügbaren Cellulose“ hinzuaddiert. Es wird offensichtlich nicht detailliert in verschiedene Substrate aufgeschlüsselt, was die Mengen der Organik im Inventar betrifft. Es wird weiter angenommen, dass aus Plastik und Gummi 1.7-fach mehr Gas produziert wird als aus Cellulose, was aus der Stöchiometrie hervorgeht.

Die Daten zur mikrobiellen Abbaukinetik werden aus der (älteren) Literatur zitiert und stammen aus ([Wang und Brush, 1996](#); [Wiborgh, Höglund, und Pers, 1986](#), siehe Tabelle 12).

**Tabelle 12:** Gasbildungskinetik und Gasertrag aus organischen Substanzen aus ([Bennett, 2001](#), Tabelle 7.1).

	Recommended Value	Lower Estimate	Upper Estimate
Degradation of Cellulose – anaerobic [116]	0.15 mol/year/kg (order of magnitude less for unsaturated conditions)	-	-
Degradation of Cellulose – aerobic [114]	0.7 mol/year/kg (yield 37 mol/kg)	-	-
Degradation of Plastics and Bitumen – aerobic [114]	0.05 mol/year/kg (yield 30 mol/kg)	-	-

All rates are for neutral pH conditions.

Rates under alkaline conditions are likely to be reduced.

H<sub>2</sub>-Bildung aus anaerober Stahl- und Eisenkorrosion wird nachfolgend erläutert. Die Raten (*recommended values*) liegen zwischen 10<sup>-7</sup> und 10<sup>-6</sup> m/a, mit der typischen Unsicherheit, die unter anderem von der Oberfläche der Metalle im Inventar abhängt.

In Kapitel 8 von ([Bennett, 2001](#)) wird mithilfe des „Nirex microbial model“, im GAMMON-Code versucht die Gasbildung zu berechnen. Hier wird im Gegensatz zur Einleitung nun mit acht verschiedenen mikrobiellen Stoffwechseln gearbeitet:

1. Aerobic Decomposition  $C_6H_{12}O_6 + O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O$
2. Nitrate Decomposition  $5 C_6H_{12}O_6 + 24 HNO_3 \rightarrow 30 CO_2 + 12 N_2 + 42 H_2O$
3. Acidogenesis  $C_6H_{12}O_6 + H_2O \rightarrow 2CO_2 + 2 H_2 + C_2H_5OH + CH_3COOH$
4. Acetogenesis  $C_2H_5OH + H_2O \rightarrow CH_3COOH + 2 H_2$
5. Methanogenesis 1  $CH_3COOH \rightarrow CO_2 + CH_4$
6. Methanogenesis 2  $CO_2 + 4 H_2 \rightarrow CH_4 + 2 H_2O$
7. Sulphate Reduction 1  $CH_3COOH + H_2SO_4 \rightarrow H_2S + 2 CO_2 + 2 H_2O$
8. Sulphate Reduction 2  $4 H_2 + H_2SO_4 \rightarrow H_2S + 4 H_2O$

Unter Berücksichtigung der Wachstums und Absterberaten der Mikroben, deren Ruhestoffwechsel und der Mikrobenmassen (in kg), die natürlicherweise im Lager vorhanden sind, wird mit GAMMON die Gasbildung im Rahmen eines *Performance assessment* (PA) „Funktionsbewertung“ berechnet.

In ([Hoch und Rodwell, 2003](#)) wird ausdrücklich die Abhängigkeit mikrobieller Aktivitäten vom pH-Wert berücksichtigt. Die Gasbildungskinetiken werden mit mikrobiellen pH-Optimum-Kurven verrechnet, siehe Formel 3. Dies ist einerseits eine sehr fortschrittliche Methode, andererseits wurde sie nicht experimentell überprüft.

$$\log_{10} F_{pH} = - \left[ \sum_{j=0}^6 \gamma_j (p_H)^j \right]^2 \quad (4.4.1)$$

where

$\gamma_j$  are polynomial coefficients chosen to fit an elicited function [13];  
 $p_H$  is the pH.

**Formel 3:** Funktion aus ([Hoch und Rodwell, 2003](#)) zur Implementierung der pH-Abhängigkeit mikrobieller Reaktionen. Nähere Erläuterung siehe Originalpublikation, S. 26.

#### ❖ Gibt es konkrete Messdaten/ Berechnungen zur Gasbildung?

Nein, es werden ausschliesslich Literaturdaten verwendet.

#### ❖ Welche Gase wurden im vorliegenden Bericht berücksichtigt?

Es wird die Bildung von CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S berücksichtigt.

#### ❖ Wurde die Thermodynamik berücksichtigt?

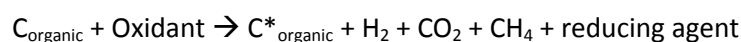
In der Modellierung mit GAMMON und insbesondere im von ([Bennett, 2001](#)) erwähnten ähnlichen BNFL-Modell ([BNFL, 2000](#)) spielen mikrobiologische Parameter wie O<sub>2</sub>-Konzentration, Temperatur, Redoxpotenzial und pH eine Rolle. Jedoch wird nicht näher auf die prinzipielle mikrobiologische Abbaubarkeit und Energetik (z. B. von Kunststoffen) unter anaeroben Bedingungen eingegangen.

#### ❖ Welche Annahmen wurden für die Modelle gemacht?

Alles organische Material wird abgebaut. Kunststoffe werden Cellulose gleichgesetzt. Die kinetischen Daten wurden von anderen Quellen übernommen, die selbst wiederum ausdrücklich als unsichere Abschätzungen ausgewiesen sind.

#### ❖ Wo bestehen Datenlücken, Daten-Unsicherheiten?

- Fehler: In der Einleitung zur mikrobiellen Gasbildung wird behauptet, dass Kohlehydrate zu Kohlenwasserstoffen abgebaut werden. Dies ist inkorrekt, da Mikroorganismen normalerweise keine Kohlenwasserstoffe ausser Methan bilden, siehe das Originalzitat aus ([Bennett, 2001](#), Kapitel 7). *“In the first phase, complex carbohydrates are degraded to simpler hydrocarbons, carbon dioxide and hydrogen. The simpler hydrocarbons are further broken down to carbon dioxide, hydrogen, and methane.”*
- In der Einleitung von Kapitel 7 wird versucht den anaeroben Stoffwechsel der Mikroorganismen in einer Formel darzustellen, die jedoch keinen Sinn macht bzw. deren Sinn nicht ersichtlich ist.



- c) Auf die Frage der Wasserverfügbarkeit in einem LLW-Lager wird nicht eingegangen. Das liegt vermutlich daran, dass in dem hypothetischen Lager in Dounreay Wasser reichlich vorhanden ist.
- d) Absterberaten, sogenannte „death rate“ in (Bennett, 2001) von Mikroorganismen sind eher als Laborwerte von schnellwachsenden Kulturen zu interpretieren, was nicht unbedingt auf natürliche Standorte übertragen werden kann.

#### ❖ Bewertung der Plausibilität der Daten, Schwachstellen der Quelle

Der Bericht (Bennett, 2001) bringt keine neuen Daten oder an den Standort angepasste Daten zur mikrobiellen Gasbildung, es werden nur alte Daten zitiert, die mit Vorsicht zu verwenden sind. Aus mikrobiologischer Sicht hat der Bericht Fehler (Mikrobielle Bildung von Kohlenwasserstoffen) und Schwachstellen, Sachverhalte werden oft vereinfacht dargestellt. Die genauen Grundlagen für die Modellierung mit GAMMON und dem BNFL-Modell sind nicht nachvollziehbar. Der Bericht von (Bennett, 2001) ist generell nicht mehr aktuell, da er sich auf unsichere, veraltete Daten stützt.

(Hoch und Rodwell, 2003) beschreiben genau die Kinetiken der chemischen Degradation von kristalliner und amorpher Cellulose, wie die „peeling rate, degradation rate and Rate of mid-chain scission“. Die Datengrundlage hierfür ist unklar, es wird auf (Nirex, 2001) verwiesen, jedoch handelt es sich offensichtlich um Nagra-Daten von (Van Loon und Glaus, 1998) oder (Askarieh et al., 2000). Eine enzymatische Hydrolyse von Cellulose wird nicht diskutiert.

Die besondere Berücksichtigung des pH-Bereichs für mikrobielle Reaktionen in (Hoch und Rodwell, 2003) ist zwar eine elegante Methode, jedoch wird nicht berücksichtigt, dass es Mikroorganismen gibt, die im alkalischen Bereich oder bei tiefen pH-Werten ihr Optimum besitzen. Eine gemischte Population wird sich an verschiedene pH-Bereiche adaptieren. Damit sind auch die genannten Wachstumsraten der Mikroorganismen und Abhängigkeiten vom pH-Wert in Frage zu stellen, denn diese sind offensichtlich Laborwerte von Reinkulturen unter definierten Bedingungen (siehe Tabellen 4.4.4 und 4.4.6 in (Hoch und Rodwell, 2003)).

(Hoch und Rodwell, 2003) geben die Inhibierungs- und Sättigungskonstanten für Substrate, Wasser und Wasserstoff an, die in die Modellierung mit GAMMON eingehen (siehe Tab 4.4.5 in (Rodwell, 2003)). Dies ist sehr positiv für eine realistische Modellierung zu bewerten, jedoch sind die Werte offensichtlich nicht im richtigen Bereich angesiedelt. Zum Beispiel wird die Halbsättigungs-Konstante für Wasser für mikrobiologische Reaktionen einer Monod-Typ-Kinetik mit  $4 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$  angegeben. Das sind 4 g Wasser pro  $\text{m}^3$  Substrat, was bei weitem nicht für den Stoffwechsel der Mikroorganismen ausreicht. Es wird bei lebenden Bakterien typischerweise ein Wert von ca. 60 – 70%  $\text{H}_2\text{O}$  (=  $700 \text{ kg m}^{-3}$ ) notwendige Wasserverfügbarkeit angegeben. Auch wenn nur der verfügbare Porenraum mit einem Wert von 0.2 (20%) betrachtet wird, ist der Wert für die Wasserkonzentration der Halbsättigungskonstante massiv zu niedrig für mikrobielle Aktivität.

#### ❖ Unterschiede in der Interpretation zum Hooker/Galson Bericht

Die Aussage von (Hooker, 2007), dass in (Bennett, 2001) keine neuen Daten zur Gasbildung erarbeitet wurden, sondern nur alte, unsichere Quellen verwendet (Wang und Brush, 1996; Wiborgh, Höglund, und Pers, 1986) (z. B.  $0.7 \text{ mol gas kg}^{-1} \text{ a}^{-1}$ ) und Raten nicht nachvollziehbar abgeändert

wurden, kann hier nur zugestimmt werden. ([Hooker, 2007](#)) versucht nachzuvollziehen, wie diese Werte zustande gekommen sind, aber kann nur darüber spekulieren.

Zusätzlich möchten wir noch anmerken, dass viele Annahmen mit grossen Unsicherheiten behaftet sind, wie die Annahme, dass Kunststoffe (*Plastics*) mikrobiell wie Cellulose abgebaut werden, jedoch mit einer geringeren Rate.

Biologische Umsetzungen werden generell recht treffend mit einer Monod-Kinetik beschrieben, wie sie laut ([Hoch und Rodwell, 2003](#)) in die GAMMON-Modellierung eingeht. Jedoch sind die kinetischen Konstanten, die nach ([Hoch und Rodwell, 2003](#)) für mikrobiologische Monod-Kinetiken in das GAMMON Modell eingehen, mit Vorsicht zu betrachten, da sie teilweise um Grössenordnungen unterschiedlich (evtl. falsch) erscheinen.

### ❖ Zusammenfassung

Der Bericht von ([Bennett, 2001](#)) über das geplante Dounreay Lager trägt keine wesentlich neuen Informationen oder Erkenntnisse zur mikrobiellen Gasbildung in einem Schweizer L/ILW-Lager bei. Teilweise mangelt es in diesem Bericht an den mikrobiologischen Grundverständnissen. Die Daten zur mikrobiologischen Gasbildung stammen aus alten, unsicheren Quellen und sind nicht ganz nachvollziehbar abgeändert worden. Andere Teile, wie die Modellierung mittels GAMMON- und dem *BNFL*-Modell, sind ebenfalls nicht nachvollziehbar. Es ist verwunderlich, dass der Bericht ([Bennett, 2001](#)) von ([Hooker, 2007](#)) nicht genau nachvollzogen werden kann, da beide bei derselben Firma Galson Sciences Ltd. angestellt sind bzw. waren.

Die viel zitierte Datengrundlage ([Hoch und Rodwell, 2003](#)) bezieht sich vor allem auf die Modellierung der Gasbildung mittels GAMMON-Modell. Biologische Vorgänge werden generell gut mit einer Monod-Kinetik beschrieben, was sehr fortschrittlich ist. Jedoch werden möglicherweise unrealistische Parameter verwendet, oder die Modellierung von ([Hoch und Rodwell, 2003](#)) ist nicht nachvollziehbar. Schwerpunkte der Betrachtung des Abbaus organischer Substanzen liegt bei ([Hoch und Rodwell, 2003](#)) auf Cellulose, welche in einem Schweizer Lager keine Hauptrolle spielt. Andere organische Substanzen werden in ([Bennett, 2001](#)) ähnlich wie Cellulose behandelt, jedoch mit einer veränderten Kinetik. Die wissenschaftlichen Grundlagen hierfür sind jedoch unklar.

---

## 5. Finnland: „large scale“ Gas Generation Experiment

---

### ❖ Verfasser & Titel der Publikationen

(Small et al., [2006](#)), Testing of a near-field biogeochemical model against data from a largescale gas generation experiment.

(Small et al., [2008](#)), Experimental and modelling investigations of the biogeochemistry of gas production from low and intermediate level radioactive waste

### ❖ Fachlicher Hintergrund der Verfasser

J. Small: J. Small hat einen BSc in **Geology** und einen PhD in **clay mineral diagenesis and organic geochemistry**. Er arbeitet bei **National Nuclear Laboratory UK** (früher Nexia Solutions Ltd, Warrington, UK (früher British Nuclear Fuels Ltd (BNFL))

M. Nykyri: M. Nykyri arbeitet bei Safram, Oy, Espoo, Finland  
Safram (Safety research and management) ist ein Beratungsunternehmen im Bereich der Entsorgung von radioaktivem Abfall.

N. Paaso, M. Helin, U. Hovi: Sie arbeiten beim finnischen Kernkraftwerksbetreiber Teollisuuden Voima Oy, Eurajoki, Finland

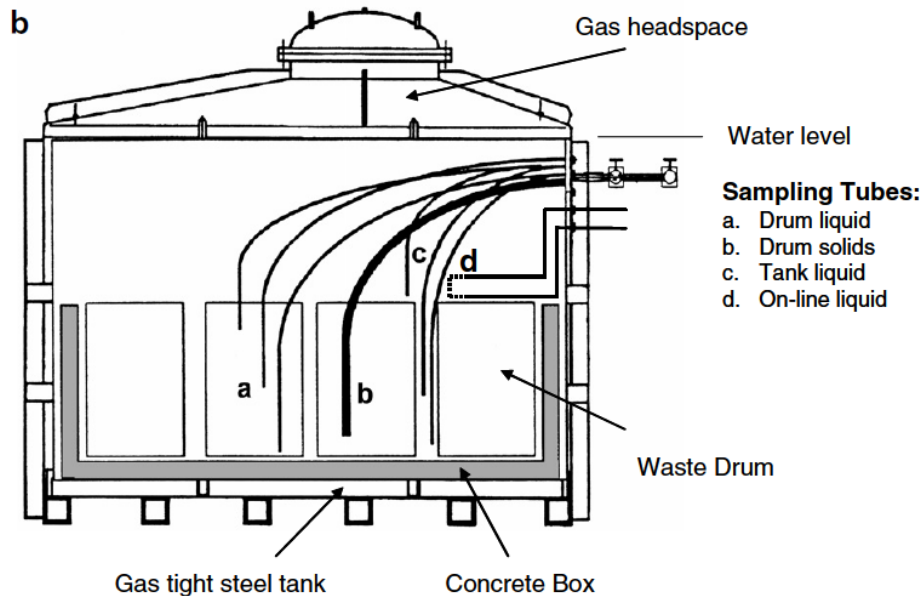
M. Itävaara, T. Sarlin: Sie arbeiten bei VTT Technical Research Centre of Finland, Espoo, Finland und bilden die **mikrobiologische Expertise**.

### ❖ Relevante Ergebnisse in Bezug auf Gasbildung

#### Kurzer Studienbeschreibung

Der finnische Kernkraftwerksbetreiber Teollisuuden Voima Oy startete 1997 ein „**Large Scale Gas Generation Experiment**“ (GGE) mit 20 m<sup>3</sup> Volumen, um die Gasproduktion des seit 1992 in Betrieb genommenen geologischen Tiefenlagers für schwach- und mittlerradioaktiven Abfall zu untersuchen. In diesem Experiment werden 16 Fässer mit schwach radioaktiven Abfällen in eine Betonwanne gestellt, mit Süßwasser geflutet und durch eine gasdichte Stahlhülle abgeschlossen. Verschiedene Parameter, wie Gaszusammensetzung, Gasbildung und pH werden regelmässig gemessen (Abbildung 6).

Das bereits in Betrieb genommene geologische Tiefenlager befindet sich auf etwa 70-100 m Tiefe in kristallinem Gestein. Wie im Experiment wird auch im Endlager der Abfall in Fässern in Betonboxen gelagert. Dabei werden jeweils 12 - 16 Fässer in 5.2 m<sup>3</sup> oder 3.9 m<sup>3</sup> grosse Betonboxen gestellt ([Kekki und Tiitta, 2000](#)).



**Abbildung 6:** Seitenansicht des „gas generation experiment“. Es zeigt die Position von den Abfallfässern und die Probenahmestellen (aus (Small et al., 2008)).

Parallel zum „large scale“-Experiment wird versucht die Prozesse die im Experiment stattfinden durch ein **Generalised Repository Modell (GRM)** abzubilden. Dabei werden neben unabhängigen Parametern lediglich Anfangsbedingungen des Experiments benutzt, was zu einem „blinden“ Modelltest führt. Das GRM berücksichtigt diverse biogeochemische Prozesse, die beim Abbau von schwach und mittel radioaktivem Abfall ablaufen (können) (Abbildung 9). Ursprünglich wurde das GRM von BNFL entwickelt um die biogeochemischen Prozesse des Oberflächenlagers schwach radioaktiver Abfälle bei Drigg (U.K.) zu modellieren (BNFL, 2002).

In (Small et al., 2006) wird eine zeitliche Experiment- und Modelldauer von 7 Jahren betrachtet, in (Small et al., 2008) eine Dauer von 9 Jahren.

## Resultate

### Gemessene Gasbildung und -zusammensetzung

In den ersten 18 Monaten bilden sich anaerobe Bedingungen und eine methanogene Gasbildung kann sich etablieren. Nach dieser initialen Phase kann eine Gasbildungsrate von ungefähr 70 l pro Monat gemessen werden (Abbildung 8). Bezogen auf die 1600 kg Abfall<sup>3</sup> im Tank entspricht dies einer jährlichen Rate von  $0.0235 \text{ mol a}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ . Die  $\text{CH}_4$ -Konzentration im Gasraum steigt kontinuierlich an und liegt nach anfänglicher Etablierungsphase zwischen 50 und 90%.  $\text{H}_2$  kann während den ersten 18 Monaten bis zu einer maximalen Konzentration von 1% detektiert werden. Danach liegt die  $\text{H}_2$ -Konzentration nahe der Detektionsgrenze. Die gemessene  $\text{CO}_2$ -Konzentration liegt meistens unter 1%, was auf eine gute Zement Pufferung zurückzuführen ist. Die geringe  $\text{O}_2$ -Konzentration stammt möglicherweise aus im Abfall eingeschlossener Luft und beeinflusst die anaeroben Prozesse wahrscheinlich nicht.  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  konnten nicht detektiert werden, siehe Abbildung 7.

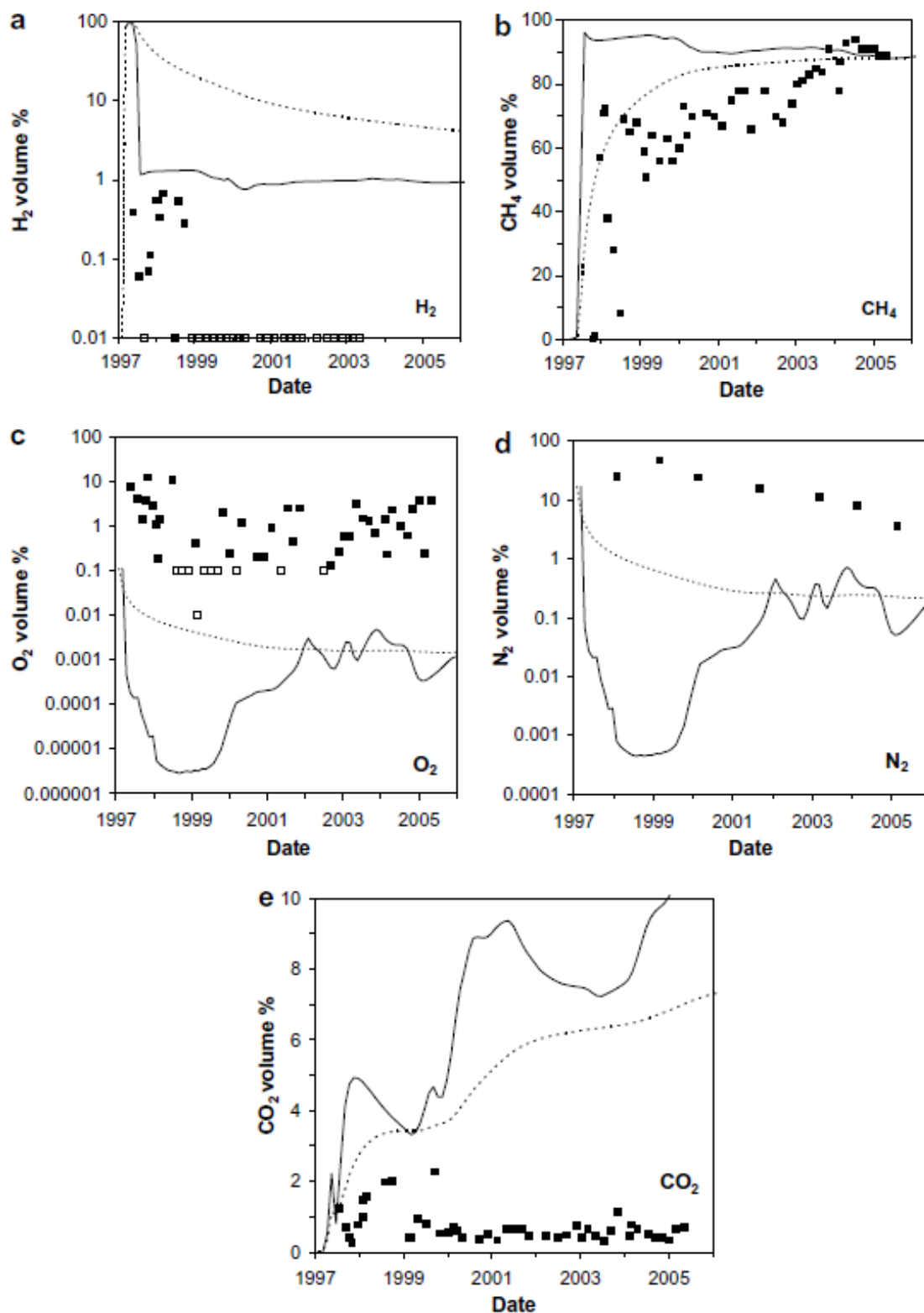
<sup>3</sup> Abfallzusammensetzung im Tank: 379.4 kg Metall, 620 kg „reactive Cellulose“, 596 kg „less reactive Cellulose“.

### Modellierte Gasbildung und -zusammensetzung

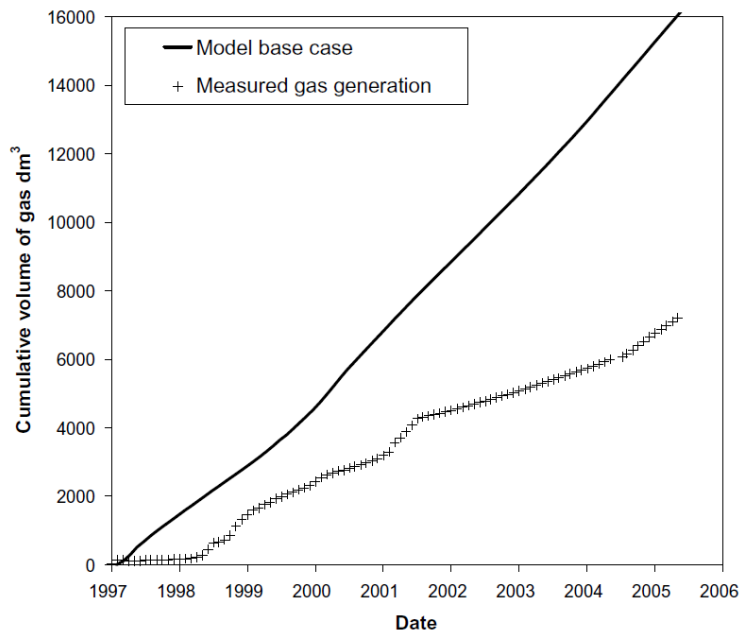
Die modellierte Gasbildungsrate (base case) überschätzt die tatsächlich gemessene um Faktor 2 – 2.5 während den neun Jahren Experimentdauer (Abbildung 8). Die modellierte Gasproduktionsrate ist ziemlich konstant und nur geringe Änderungen ihrer Steigung deuten darauf hin, dass im Modell unterschiedliche biogeochemische Prozesse aktiv werden. In Realität variiert die Gasbildungsrate viel stärker.

Die modellierte Gaszusammensetzung im Gasraum prognostiziert die gemessene CH<sub>4</sub>-Konzentration ziemlich zuverlässig, insbesondere gegen Ende der acht-jährigen Messkampagne. Jedoch werden die CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>-Konzentrationen stark überschätzt und die O<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>-Konzentration unterschätzt (Abbildung 7). (Small et al., [2008](#)) versuchen, die Überschätzung der CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>-Konzentrationen zu erklären. Die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> beziehungsweise die Konzentration im Gasraum wird stark vom pH des Wassers bestimmt. Im Modell wird jedoch der pH der Abfallkompartimente dazu verwendet, welcher einiges tiefer lag als derjenige des Wassers, was zu einer geringeren Löslichkeit von CO<sub>2</sub> und folglich zu einer zu hohen CO<sub>2</sub>-Konzentration im Gasraum führt. Das Modell berücksichtigt zwar die H<sub>2</sub>-Aufnahme der Mikroorganismen für verschiedene Reaktionen, jedoch rechnete das Modell möglicherweise mit einer zu langen Entwicklungszeit dieser Organismen. Allenfalls wird H<sub>2</sub> in gewissen ökologischen Nischen auch rascher durch Organismen verbraucht, als im Modell angenommen wird.

Unter Berücksichtigung der vielen Unsicherheiten, die einer solchen Simulierung zugrunde liegen, wird das Model als vernünftig betrachtet. *„Rates of gas generation from LLW in the GGE have remained fairly constant, once the initial saturation of waste occurred after the first 18 months of operation. These measured rates have been reasonably well reproduced with the GRM model, using independent kinetic parameters.“* ([Small et al., 2008](#)).



**Abbildung 7: Gaskonzentrationen des GGE und GRM.** Schwarze Quadrate stellen gemessene Konzentrationen im Gasraum dar; gestrichelte Linie zeigt die modellierten Konzentrationen im Gasraum und die durchgezogene Linie präsentiert die modellierten Konzentrationen des aktuell gebildeten Gas (aus Small et al., [2008](#)).



**Abbildung 8: Kumulatives Gasvolumen.** "Cumulative volume of gas recorded from the gas generation experiment, and results of the base case GRM model of the experiment." Aus Small et al., (2008).

#### Weitere Mess- und Modellierungswerte (pH, Eh und S, N, Kohlenstoffspezies)

In der Experimentanlage besteht eine grosse **pH**-Variabilität. So werden basische Werte im oberen Bereich des Tankwassers gemessen, während am Boden des Tankes und innerhalb der Abfallfässer neutrale bis saure pH Werte detektiert werden. In Regionen mit neutralem pH kann eine höhere mikrobielle Aktivität festgestellt werden verglichen mit Regionen mit alkalischen Bedingungen. Im Verlaufe des Experimentes sinkt der pH im Wasser wahrscheinlich auf Grund mikrobieller Aktivität. Das GRM modelliert den pH-Verlauf im Wasser und Abfall zuverlässig mit einer maximalen Abweichung von einer pH-Einheit.

**Sulfat** kann nur während der ersten 3 Jahre im Tankwasser nachgewiesen werden, was auf  $\text{SO}_4^{2-}$  Reduktion schliessen lässt. Sulfid wird ein Jahr länger nachgewiesen. Das Modell prognostiziert den Konzentrationsverlauf von  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{S}^{2-}$  gut, nur verschwinden diese zwei Spezies im Modell ein Jahr später als im Experiment. Das Modell geht davon aus, dass  $\text{SO}_4^{2-}$  zuerst mit  $\text{H}_2$ , dann mit Acetat reduziert wird und danach FeS bildet.

Die **DOC**- und **DIC**-Werte steigen im Verlaufe des Experimentes an, was auf einen Abbau von Cellulose hindeutet.

**Mikroorganismen:** Alkaliphile Bakterien, Denitrifizierer,  $\text{SO}_4^{2-}$  Reduzierer, acetogene Bakterien und Methanogene können nachgewiesen werden, wobei sich ihre Zusammensetzung zeitlich und örtlich ändert.

In (Small et al., 2006) wird kurz ein **angepasstes Modell** erwähnt, bei welchem die Inputdaten für die Korrosionsrate und die Hydrolyserate von Cellulose halbiert werden. Dieses Modell liefert für die Gasbildungsrate in der Zeitspanne 1999 bis 2004 sehr gute Werte. Dieses angepasste Modell wird jedoch in (Small et al., 2008) nicht mehr erwähnt.

### ❖ Gibt es konkrete Messdaten zur Gasbildung?

Nach der initialen Phase von 18 Monaten kann eine Gasbildungsrate von etwa **70 l pro Monat** gemessen werden. Bezogen auf den organischen und metallenen Teil des Abfalls entspricht dies einer Rate von  $0.0235 \text{ mol a}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ .

### ❖ Welche Gase wurden im vorliegenden Bericht berücksichtigt?

GGE:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  werden regelmässig (häufig) und  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  jährlich gemessen.

GRM:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ .

### ❖ Wurde die Thermodynamik berücksichtigt?

Die Thermodynamik wird nur hinsichtlich chemischer Spezies und Mineralien, nicht aber für mikrobielle Prozesse berücksichtigt. Die im GRM verwendeten thermodynamischen Daten für aquatische Spezies und Mineralien stammen aus der HATCHES Thermodynamic Databasis.

### ❖ Welche Annahmen wurden für die Modelle gemacht?

Das GRM berücksichtigt verschiedene biogeochemische Prozesse (Abbildung 9), insbesondere die Metallkorrosion, die Hydrolyse von Cellulose, mineralogische Prozesse, sowie den mikrobiellen Abbau (Tabelle 13). Dabei werden die Metallkorrosion und die Hydrolyse von Cellulose als ratenbestimmend betrachtet. (Small et al., [2008](#)) bezeichnen niedermolekulare organische Verbindungen mit „reaktiver Cellulose“ und hochmolekulare organische Verbindungen mit „weniger reaktiver Cellulose“.

Die verwendete lineare **Stahlkorrosionsrate** von  $5 \mu\text{m a}^{-1}$  basiert auf Messungen unter anaeroben Bedingungen von (BNFL, [2002](#)) und auf Literaturdaten.

Die mikrobiellen **kinetischen Konstanten** für die Hydrolyse und das mikrobielle Wachstum wurden bereits von BNFL für das Post-Closure Radiological Safety Assessment (PCRSA) des Endlagers bei Drigg zusammengestellt und werden für das finnische GRM übernommen (Tabelle 14).

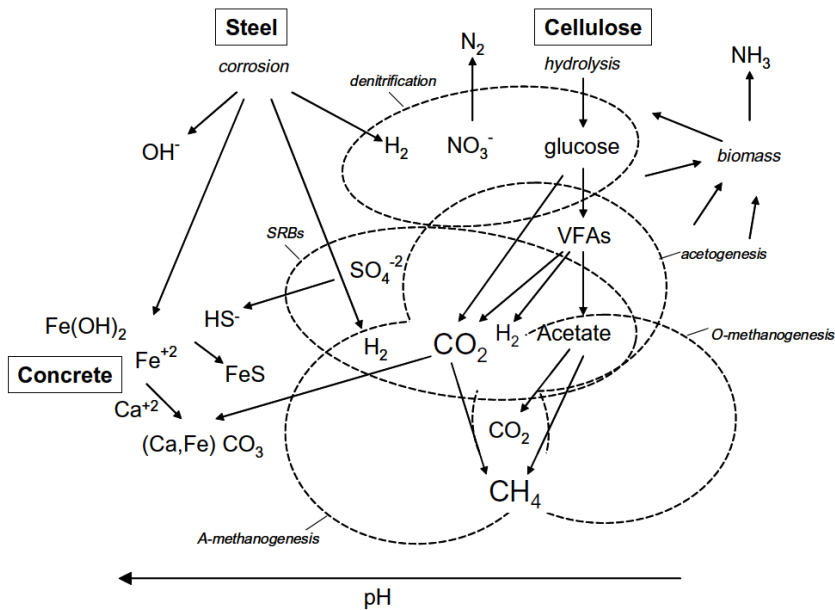
Das GRM nimmt an, dass das ganze System vom **Zement gepuffert** wird. Die Zementminerale werden durch „Ca silicate hydrate“ und durch „amorphous silica“ beschrieben.

Die **Heterogenität** eines Endlagers wird sowohl im GGE als auch im GRM berücksichtigt. Die 16 Fässer enthalten unterschiedliche Abfallzusammensetzungen und werden auch als 16 Abfallkompartimente modelliert. Das Modell für den Wasserteil setzt sich sogar aus 65 verschiedenen Kompartimenten zusammen, wobei die Output Daten des Modells für den Abfall beziehungsweise das Wasser meistens Durchschnittswerte dieser 16 beziehungsweise 65 Modellkompartimente darstellen.

**Tabelle 13: Mikrobiologische Reaktionen und Stöchiometrien, die im GRM berücksichtigt werden** (aus (Small et al., 2008)).

Microbial groups and metabolic reactions considered by the GRM (Graham et al., 2003)

Microbe group	Substrate	Reaction
Aerobic respiration	Glucose	$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$
	Peptides	$C_{46}H_{77}O_{17}N_{12} + \frac{191}{4}O_2 \rightarrow 46CO_2 + \frac{41}{2}H_2O + 12NH_3$
	Acetic acid	$CH_3COOH + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$
	VFAs	$H(CH_2)_nCOOH + \frac{3n+1}{2}O_2 \rightarrow (n+1)CO_2 + (n+1)H_2O$
De-nitrification (H <sub>2</sub> utilising)	H <sub>2</sub>	$5H_2 + 2NO_3^- + 2H^+ \rightarrow N_2 + 6H_2O$
De-nitrification (organotrophic)	Glucose	$5C_6H_{12}O_6 + 24NO_3^- + 24H^+ \rightarrow 30CO_2 + 12N_2 + 42H_2O$
	Acetic acid	$5CH_3COOH + 8NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 10CO_2 + 4N_2 + 14H_2O$
	VFAs	$5H(CH_2)_nCOOH + (6n+2)NO_3^- + (6n+2)H^+ \rightarrow (5n+5)CO_2 + (3n+1)N_2 + (8n+6)H_2O$
Acidogenesis	Glucose	$3C_6H_{12}O_6 + (16-4n)H_2O \rightarrow 2H(CH_2)_nCOOH + CH_3COOH + (30-6n)H_2 + (14-2n)CO_2$
	Peptides	$(6n+2+8F_1)C_{46}H_{77}O_{17}N_{12} + (68n+150+218F_1)H_2O + (191H(CH_2)_nCOOH + 191F_1CH_3COOH + (85n-99-14F_1)CO_2 + (72n+24+96F_1)NH_3$
Sulphate reduction (H <sub>2</sub> utilising)	H <sub>2</sub>	$4H_2 + SO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S + 4H_2O$
Sulphate reduction (organotrophic)	Acetic acid	$CH_3COOH + SO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow 2CO_2 + H_2S + 4H_2O$
	VFAs	$4H(CH_2)_nCOOH + (3n+1)SO_4^{2-} + (6n+2)H^+ \rightarrow (4n+4)CO_2 + (3n+1)H_2S + 4(n+1)H_2O$
Acetogenesis	VFAs	$H(CH_2)_nCOOH + 2(n-1)H_2O \rightarrow CH_3COOH + 3(n-1)H_2 + (n-1)CO_2$
Methanogenesis (H <sub>2</sub> utilising)	H <sub>2</sub>	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$
Methanogenesis (organotrophic)	Acetic acid	$CH_3COOH \rightarrow CO_2 + CH_4$



**Abbildung 9:** Schematische Darstellungen der biogeochemischen Prozesse, die relevant sind für die Gasbildung in einem Tiefenlager und im GRM Modell berücksichtigt werden (aus Small et al., 2008).

**Tabelle 14:** Mikrobielle kinetische Konstanten, welche im GRM verwendet werden (Small et al., 2008).

Microbe group <sup>a</sup>	Substrate utilisation rate (s <sup>-1</sup> )	Yield coefficient	Death rate (s <sup>-1</sup> )
Cellulose hydrolysis (most reactive)	$4.27 \times 10^{-11}$	–	–
Cellulose hydrolysis (less reactive)	$4.27 \times 10^{-12}$	–	–
Aerobic respiration:	$6.944 \times 10^{-5}$	0.50	$2.315 \times 10^{-6}$
De-nitrification	$5.556 \times 10^{-5}$	0.50	$2.315 \times 10^{-6}$
Acidogenesis	$2.315 \times 10^{-5}$	0.2	$2.89 \times 10^{-7}$
Sulphate reduction (organotrophic)	$1.085 \times 10^{-5}$	0.016	$1.852 \times 10^{-8}$
Sulphate reduction (H <sub>2</sub> utilising)	$4.346 \times 10^{-5}$	0.85	$1.852 \times 10^{-8}$
Acetogenesis	$3.858 \times 10^{-5}$	0.15	$5.787 \times 10^{-7}$
Methanogenesis (organotrophic)	$5.44 \times 10^{-5}$	0.053	$1.27 \times 10^{-7}$
Methanogenesis (H <sub>2</sub> utilising)	$7.29 \times 10^{-5}$	0.2	$1.27 \times 10^{-7}$

<sup>a</sup> Half saturation constants in this data compilation were considered to have a value of zero.

## ❖ Wo bestehen Datenlücken und Unsicherheiten?

### Datenlücken

Aus (Small et al., 2006, 2008) sind keine qualitativen und quantitativen Informationen zur **Abfallzusammensetzung** zu entnehmen. Es ist nicht nachvollziehbar, wie sich die durchschnittlichen 38 Gew.-% biologisch abbaubares Material konkret zusammensetzten und auch bleibt unerwähnt, woraus die restlichen 62 Gew.-% bestehen. Es wird lediglich aufgelistet, welche Mengen [kg] Metall, „reaktive“ beziehungsweise „weniger reaktive Cellulose“ in jedem der 16 Fässer enthalten sind. „weniger reaktive Cellulose“ als Sammelbegriff für Plastik, Gummi, Latex Handschuhe, PVC ... ist eigentlich nicht korrekt.

Das GGE ist eine **Blackbox** und gibt keinen Aufschluss darüber, zu welchem Zeitpunkt was genau abgebaut wird. Die einzigen Hinweise zu den Vorgängen im Tank liefern die regelmässigen Gas- und Flüssigmessungen.

Aus der Studie von (Small et al., 2006, 2008) ist nicht ersichtlich, wie die diversen kinetischen Konstanten zustande kommen. Es ist nicht erkennbar, ob sie auf Experimenten, Modellierungen oder einer Mischung aus beiden basieren. Die **Hydrolyseraten** zum Beispiel ( $4.27 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$  für „reaktive Cellulose“ und von  $4.27 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$  für „weniger reaktive Cellulose“) sollten auf experimentellen Messdaten von (Small et al., 2004) beruhen. Jedoch führt diese Studie keine Experimente durch und verweist wiederum auf eine weitere Studie von (Beadle et al., 2001). Die experimentell gefundene Rate dieser letzten Studie liegt jedoch bei  $6 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ . Die experimentellen Bedingungen (Abfallzusammensetzung, pH, Temperatur) sind darin jedoch nicht beschrieben. So bleibt auch unklar, ob die Rate mehrheitlich durch alkaline oder mikrobielle Hydrolyse zustande kommt.

Eine umfassende Studie am PSI von (Van Loon und Glaus, 1998) untersucht die alkaline Degradation von Cellulose (alkaline Hydrolyse und Peeling-off) unter Bedingungen, die für das geplante Schweizer Tiefenlager im Opalinuston zutreffen. Die dabei generierte alkaline Degradationsrate liegt für den Zeitabschnitt 1 - 100 Jahre um mehr als Faktor 100 tiefer, als die bei (Small et al., 2006, 2008) verwendete Hydrolyserate von reaktiver Cellulose.

### Unsichere Inputparameter für das GRM-Modell laut (Small et al., 2006 und 2008)

Die angenommenen Raten für die **Hydrolyse** von Cellulose und für die **Stahlkorrosion** gehören zu den grossen Unsicherheiten, welche die Gasproduktion und -konzentration stark beeinflussen.

**Stoff-Transportraten** zwischen Wasser, Abfall und Beton und innerhalb des Abfalls sind unsicher. Diese Transportraten werden für eine zuverlässige pH-, sowie die biochemische-Modellierung benötigt, jedoch sollten sie eine geringe Signifikanz für die Prognose der Gasbildungsrate haben.

Weitere Informationen zu **oxidierten Spezies** ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) sind nötig um die mikrobielle Konkurrenz um  $e^-$ -Donoren abzuschätzen, welche einen Einfluss auf die Gasbildung und –zusammensetzung haben könnte.

#### ❖ Zusammenfassung

Die Studie von (Small et al., 2006, 2008) umfasst ein „large scale gas generation experiment“ und ein dazugehöriges, unabhängiges biogeochemisches Modell, welches neben anderen Parametern auch die Gasbildung und Gaszusammensetzung prognostiziert.

Die gemessene Gasbildungsrate nach Etablierung der methanogenen Gasbildung von ungefähr  $70 \text{ dm}^3/\text{Monat}$  wird vom Modell um Faktor 2 – 2.5 überschätzt. Während das Modell die  $\text{CH}_4$ -Konzentration im Gasraum ziemlich zuverlässig voraussagt, überschätzt es die  $\text{CO}_2$ - und die  $\text{H}_2$ -Konzentration stark. So werden auch gleichzeitig  $\text{H}_2$ -Konzentrationen von 1 – 10% und  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen von 3 – 6% prognostiziert, trotz Berücksichtigung der hydrogenotrophen Methanbildung im Modell.

Das Modell wird von den Autoren generell als vernünftig bewertet. „... the GRM model provides a comprehensive representation of the microbiological and geochemical processes monitored in the GGE. The sequence and timing of processes involved in the establishment of the methanogenic gas generation is well represented by the model“ (Small et al., 2008).

#### ❖ Bestehen Unterschiede in der Interpretation zum Galson-Bericht?

(Hooker, 2007) bezog nur (Small et al., 2006) in seinen Bericht ein, jedoch wurde dieser Studie keine grosse Beachtung geschenkt.

#### ❖ Relevanz

Das GRM Modell berücksichtigt die **Heterogenität** des Systems und modelliert dazu verschiedene Abfallkompartimente mit unterschiedlicher Abfallzusammensetzung, als auch diverse Wasserkompartimente. Die Heterogenität des Systems, insbesondere auch die der Abfallzusammensetzung, ist ein sehr relevanter Faktor für die Gasbildung!

Obwohl das Modell sehr umfassend ist, viele mikrobiologische Reaktionen miteinbezieht und die modellierten Daten zum Teil ziemlich gut durch das Experiment gestützt werden, ist es schwierig, die Ergebnisse aus Experiment und Modell für die Schweiz zu adaptieren. Es bestehen einige entscheidende Unterschiede zwischen der Finnischen Studie und dem geplanten Tiefenlager in der Schweiz, was zu verschiedenen Bedingungen führt.

- In den Studien von (Small et al., 2006, 2008) werden die Abfallfässer mit Süsswasser geflutet und **Wasser** steht somit in **Übermengen** zur Verfügung. Dies wird beim Schweizer Tiefenlager wohl nicht der Fall sein. Inwieweit dort das Wasser sogar als limitierender Faktor (für Transport, Mikrobiologie, Korrosion etc.) auftritt ist abzuklären.

- Während die radioaktiven Abfälle in der finnischen Studie bei Small et al. ([2006, 2008](#)) in Fässern in eine grosse Betonwanne gestellt werden, wird der Abfall in der Schweiz vorwiegend mit Beton konditioniert.
- Die biologisch abbaubare Abfallzusammensetzung ist im GGE und GRM von (Small et al., [2008](#)) ganz verschieden, als die zu erwartende im geplanten Tiefenlager der Schweiz. Bei (Small et al., [2008](#)) war das Verhältnis „**niedermolekulare**“/„**hochmolekulare organische Verbindungen**“ 1.04, wohingegen auf Grund der Inventarliste von NAGRA ein Verhältnis von ungefähr 0.141 in der Schweiz zu erwarten ist. (Small et al., [2008](#)) bezeichnen niedermolekulare organische Verbindungen mit „reaktiver Cellulose“ und hochmolekulare organische Verbindungen mit „weniger reaktiver Cellulose“).

Die gemessene Gasproduktionsrate bei (Small et al., 2006, 2008) ist folglich nicht vergleichbar mit der zu erwartenden Gasproduktion des projektierten Tiefenlagers der NAGRA in der Schweiz.

## 6. England: Drink-Modell für das Oberflächenendlager bei Drigg

### ❖ Verfasser & Titel der Publikationen

Integrating microbiology into the Drigg Post-closure radiological safety assessment ([Beadle et al., 2001](#)).<sup>1)</sup>

Drink: a biogeochemical source term model for low level radioactive waste disposal sites ([Humphreys et al., 1997](#)).<sup>2)</sup>

Drigg Post-Closure Safety Case: Near-Field Biogeochemistry ([BNFL, 2002](#)).

### ❖ Fachlicher Hintergrund der Verfasser

Ian R. Beadle<sup>1)</sup>: Ph.D. in **environmental microbiology**, arbeitete bei BNFL im Bereich „environmental microbiology – radioactive waste and geological disposal“.

Paul Humphreys<sup>1+2)</sup>: Ph.D. in **environmental microbiology**. Arbeitete bei BNFL im Bereich „environmental microbiology – radioactive waste and geological disposal“. Momentan unterrichtet er „food and medical microbiology, bioremediation and infection control“ an der University of Huddersfield.

Joe Small<sup>1)</sup>: arbeitete bei **Nexia Solutions Ltd**.

Ray McGarry<sup>2)</sup>: Ph.D. in theoretical Physics; arbeitete bei BNFL im Bereich „Environmental Assessment“.

Alex Hofmann<sup>2)</sup>: Physik, Umweltmanagement.

Peter Binks<sup>2)</sup>: Company Research Laboratory, BNFL.

### ❖ Relevante Ergebnisse in Bezug auf Gasbildung

In der Nähe von Drigg (UK) ist seit 1959 ein Oberflächenendlager für festen, schwach radioaktiven Abfall in Betrieb. Für dessen Sicherheitsanalyse verwendete British Nuclear Fuels plc (BNFL) das biogeochemische DRINK-Modell.

**DRINK** (DRIgg Near field Kinetic): *“DRINK was designed to generate gaseous and liquid source terms for far field assessment studies, and as a research tool to aid the understanding of near field behaviour. ... DRINK is built around a 2-dimensional, geochemical transport code which is interfaced with a number of other functional units. These units are model sorption, corrosion, microbiology, ..., gaseous release.”* (aus Humphreys et al., [1997](#)).

### Kurze Studienbeschriebe

Die Publikation von (Beadle et al., [2001](#)) gibt einen Überblick, inwieweit mikrobielle Prozesse ins Drigg Post-closure radiological safety assessment (PCRSA) integriert werden. „*This paper outlines how and where microbiology is integrated into the Drigg PCRSA and indicates areas of active research.*“ (Beadle et al., [2001](#)). Im Weiteren führen (Beadle et al., [2001](#)) Langzeit-Experimente (>3 Jahre, 10- und 215-l-Experimente) zum Abbau von simuliertem LLW und zur Gasbildung aus LLW durch. Sowohl die „small scale“, als auch die „large scale“ Experimente enthalten einen LLW-Mix aus etwa 40% Papier, 50% Plastik-Gummi-Mix und etwa 10% Karbonstahl. Die Experimentgefäße werden mit Regenwasser gesättigt und auf einen pH > 6 eingestellt ([Quintessa Ltd. und Geofirma Engineering Ltd., 2011](#)). Aus der gemessenen Methanproduktionskurve wird vereinfacht auf die Cellulose-Degradationsrate geschlossen unter Vernachlässigung der hydrogenotrophen Methanbildung und der Celluloseumwandlung in lösliche Substanzen oder Biomasse. Weiterführende Experimente mit einer längeren Dauer sind vorgesehen.

Die mikrobiellen Aspekte des DRINK-Transport-Modells, insbesondere die relevanten Reaktionen sind ausführlich bei (Humphreys et al., [1997](#)) beschrieben.

„*This paper will outline the microbial aspects of the DRINK code, describe the underpinning assumptions and supporting experimental data and demonstrate the biogeochemical aspects of the code which are central to the whole DRINK conceptual approach*“ ([Humphreys et al., 1997](#)).

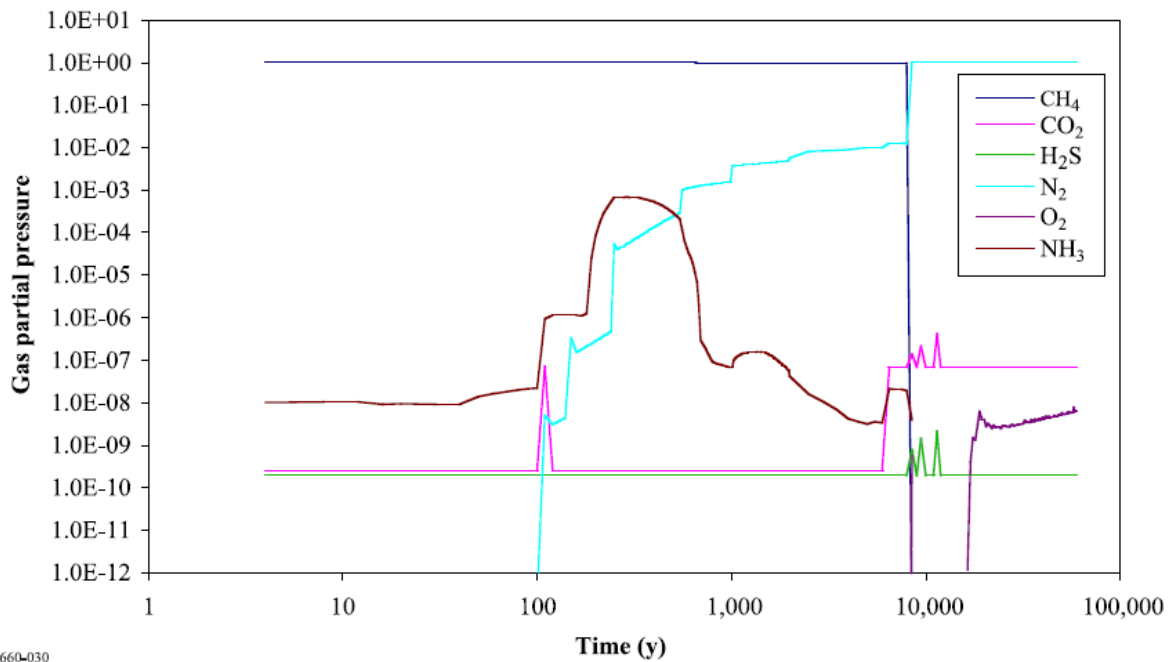
Im Post-Closure Safety Case von (BNFL, [2002](#)) werden die Langzeit-Auswirkungen des Tiefenlagers diskutiert, bei welchem der radioaktive Abfall in „trenches“ und „vaults“ deponiert wird. Unter anderem werden auch die mikrobiellen Abbaureaktionen und die Gasbildung im Tiefenlager thematisiert.

### Resultate

Das DRINK-Modell prognostiziert die **partiellen Gas-Drücke** für die „vaults“ und „trenches“ für die wichtigsten Gase (Abbildung 10). Sowohl in den „vaults“ als auch in den „trenches“ sind die mikrobiellen Abbaureaktionen sowie die Metallkorrosion die dominierenden Gasbildungsprozesse. Der mikrobielle Abbau von Cellulose findet hauptsächlich während den ersten 4'000 Jahren und die Metallkorrosion während den ersten 8'000 Jahren statt. Die CO<sub>2</sub> Konzentration in den „vaults“ ist auf Grund der vorherrschenden alkalischen Bedingungen ziemlich gering.

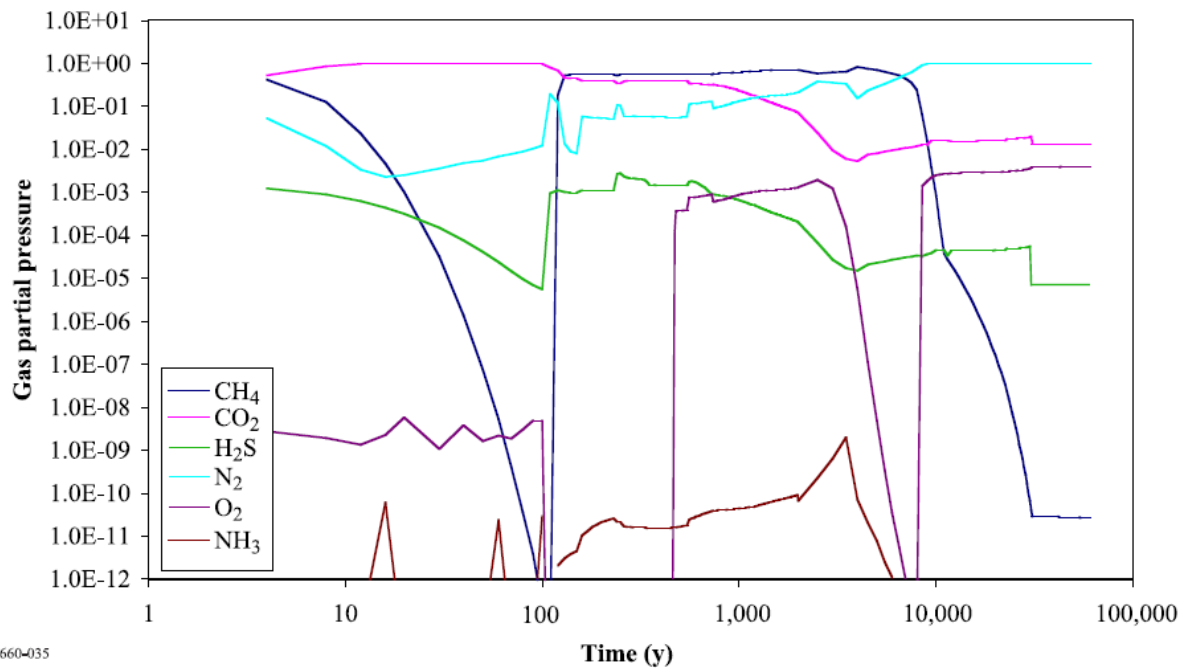
(Beadle et al., [2001](#)) stellen experimentell generierte Raten für die **Hydrolyse von Cellulose** vor für die anfängliche Phase im Zeitraum von 0.5 - 1.5 Jahren, sowie für die sekundäre Phase.

- Anfängliche Phase       $3.1 \cdot 10^{-9} - 4.1 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$
- Sekundäre Phase       $4.8 \cdot 10^{-10} - 7.9 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$



4660-030

a) Variation in gas partial pressures in representative vault DRINK model cells



4660-035

b) Variation in gas partial pressures in representative trench DRINK model cells

**Abbildung 10: Prognostizierte partielle Gasdrücke** in den a) „vaults“ und b) „trenches“, wobei die durchschnittliche Abfallzusammensetzung der vaults zu über 50% aus Mörtel, 5% aus Plastik, 5% aus Cellulosehaltigem Abfall und knapp 20% Metall besteht. Während der Anteil an Cellulosehaltigem Abfall in den „trenches“ bei über 31% und derjenige von Plastik bei 14% liegt. Die Einheit der partiellen Gasdrücke ist vermutlich bar. Aus (BNFL, [2002](#)).

Zur **Abbauraten von hochmolekularen organischen Verbindungen** führen weder (Beadle et al., 2001) noch (Humphreys et al., 1997) Experimente durch. Auch in der Literatur findet sich nicht viel Information über deren Abbau (nach (BNFL, 2002)): „Literature concerning biodegradation of synthetic organics under anaerobic conditions is scarce. The current available information (DTP/90) would suggest that the majority of the higher molecular weight polymers would remain undegraded for a considerable length of time, particularly addition polymers.“

Die Tabelle 15 aus (BNFL, 2002) stellt die relevantesten organischen Polymere mit den theoretisch möglichen Abbauprozessen zusammen. Die Abbauprozesse werden in „unwahrscheinlich“, „möglich“ und „keine Hinweise dazu“ eingeteilt.

**Tabelle 15: Zusammenfassung der wichtigsten organischen Polymere und deren Abbauprozesse.** „Summary of organic polymer degradation pathways, shaded cells represent processes, which are unlikely to occur at the Drigg site. Crosses indicate that there is no evidence for the degradation of plastics under the referenced conditions whereas ticks indicate that degradation is possible.“ Aus BNFL (2002).

Polymer type	Process	Chemical			Ionising radiation		Microbial degradation		Comments
		Thermal	Thermo-oxidative	Alkali hydrolysis	Photo-oxidation	Radiolysis	Aerobic	Anaerobic	
Addition	Polyethylene	✓	✓	%	✓	✓	%	%	Degradation of impurities (often 3% to 6%)
	Polyvinylchloride	✓	✓	%	✓	✓	%	%	Degradation of additives (as much as 40%)
	Polystyrene	✓	✓	%	✓	✓	%	%	
Condensation	Polyester (aliphatic)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	Polyester (aromatic)	✓	✓	✓	✓	✓	%	%	
	Polyamide (non-crystalline)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	Polyamide (crystalline)	✓	✓	✓	✓	✓	%	%	
Rubber	Polyisoprene (non-vulcanised)	✓	✓	%	✓	✓	✓	%	Most natural rubbers are vulcanised to increase degradation resistance
Synthetic rubber	Neoprene (polychloroisoprene)	✓	✓	%	✓	✓	%	%	

Schattierte Flächen repräsentieren unwahrscheinliche Abbauprozesse für das Endlager bei Drigg.

✓ zeigen an, dass der Abbau dieser Organika möglich ist.

% entsprechen vermutlich den oben erwähnten „crosses“ und deuten an, dass noch keine Hinweise vorliegen für den Abbau dieser Organika.

### ❖ Gibt es konkrete Messdaten zur Gasbildung?

Im mehrjährigen „small scale“-Experiment bei (Beadle et al., 2001) werden die produzierten Gasmengen von CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S regelmässig gemessen (Abbildung 11). Aus der kumulativen Methan-Bildungskurve wird auf die Abbauraten von Cellulose geschlossen (anfängliche Phase:  $3.1 \cdot 10^{-9} - 4.1 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ , sekundäre Phase:  $4.8 \cdot 10^{-10} - 7.9 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ ).

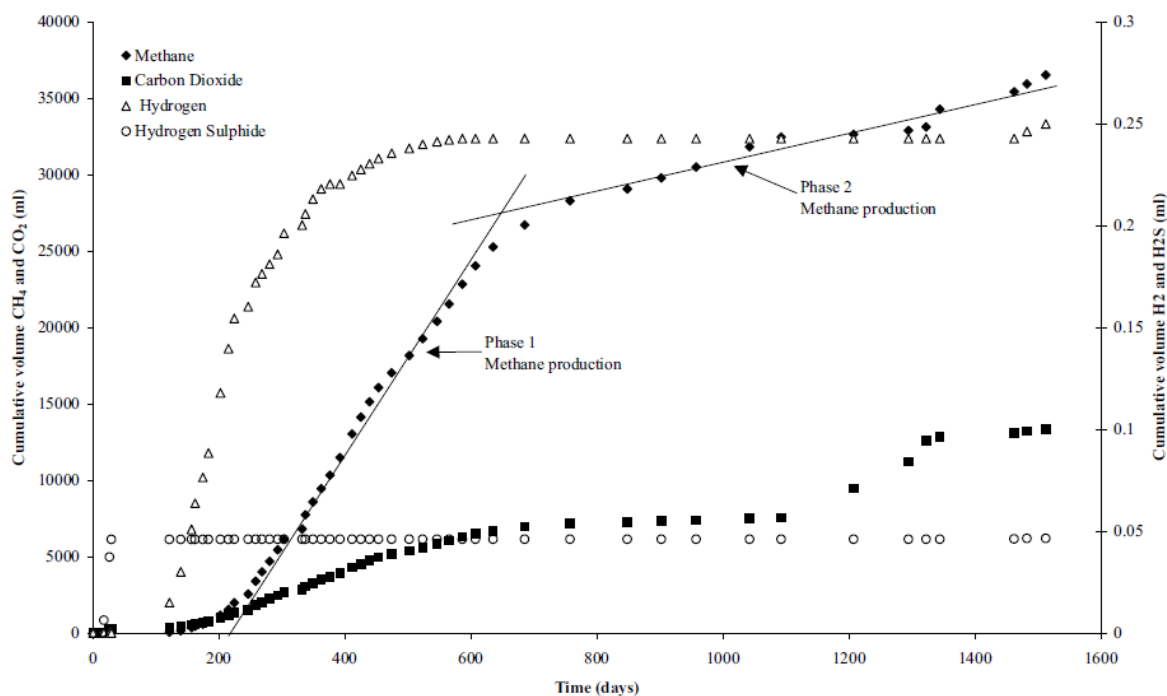


Abbildung 11: Gasbildung aus einem "small scale"-Experiment (aus Beadle et al., [2001](#)).

Beim "large scale"-(215-l)-Experiment werden lediglich die prozentualen Anteile der Gase  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ , Ar und  $H_2$  angegeben, jedoch weder die Gasproduktionsrate noch die gesamte produzierte Gasmenge. Bis Tag 149 zeigt  $CH_4$  eine verschwindend geringe Konzentration (lag-Phase), die jedoch bis Tag 430 auf 30 – 70% steigt und bis zum aufgeführten Messkampagnen Ende (1172 Tage) stets über 70% beträgt.

Gasmessungen im Feld bei einem installierten Standrohr über dem Endlager zeigen über die gemessenen vier Jahre hinweg konstante  $CH_4$ -Konzentrationen von etwa 10%,  $CO_2$ -Konzentration von etwa 4% und vernachlässigbare  $O_2$ -Konzentrationen.  $N_2$  bildet den anteilmässigen Rest.

#### ❖ Welche Gase wurden im vorliegenden Bericht berücksichtigt?

Das DRINK-Modell berücksichtigt die Gase:  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2$ ,  $H_2S$  und  $CH_4$ . In den Experimenten von (Beadle et al., [2001](#)) werden die Konzentrationen von  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ , Ar,  $H_2$  im gebildeten Gas gemessen.

#### ❖ Wurde die Thermodynamik berücksichtigt?

Die Thermodynamik wird nur hinsichtlich chemischen Spezies und Mineralien, nicht aber für mikrobielle Prozesse berücksichtigt. Die im Modell verwendeten thermodynamischen Daten für aquatische Spezies und Mineralien stammen aus der HATCHES Thermodynamic Database. Mehr über die im Modell verwendeten thermodynamischen Daten findet man in (BNFL, 2002, DTP/ 82).

## ❖ Welche Annahmen wurden für die Modelle gemacht?

### Bezüglich Mikrobiologie

Dem DRINK-Modell liegen bezüglich Mikrobiologie drei Hauptannahmen zugrunde:

- Mikroorganismen sind allgegenwärtig.
- Sobald ein Lebensraum für Mikroorganismen zur Verfügung steht, werden mikrobielle Gemeinschaften diesen ausnutzen.
- Es ist einfacher, die Mikrobiologie über die Prozesse zu definieren, als über den Spezieslevel.

Zusätzlich wird davon ausgegangen, dass

- neben den Mikroorganismen auch **Wasser** stets vorhanden ist.
- kein Transport von mikrobiellen Zellen stattfindet.
- keine mikrobiellen Gruppen aussterben.
- die Modellierung eines Biofilms einfachheitshalber weggelassen werden darf.
- Wasserstoff und organische Kohlenstoffverbindungen, wie Cellulose die einzigen zwei Elektronen-Donoren sind.

(Humphreys et al., [1997](#)) stellen eine **vereinfachte 1D-Version des DRINK-Modell** vor (Abbildung 12). Dabei geht man vereinfacht von 8 Zellen aus, durch die sauerstoffgesättigtes Grundwasser fließt. Alle 8 Zellen besitzen einen Gasraum. Während die äussersten Zellen lediglich mit Boden gefüllt sind, enthalten die mittleren 6 LLW (Abbildung 12). Dabei wird die Monod-Kinetik ([McCarty und Mosey, 1991](#)) für die Modellierung des mikrobiologischen Abfallabbaus und des Biomassewachstums verwendet und die Hydrolyse wird als exponentieller Zerfall modelliert.

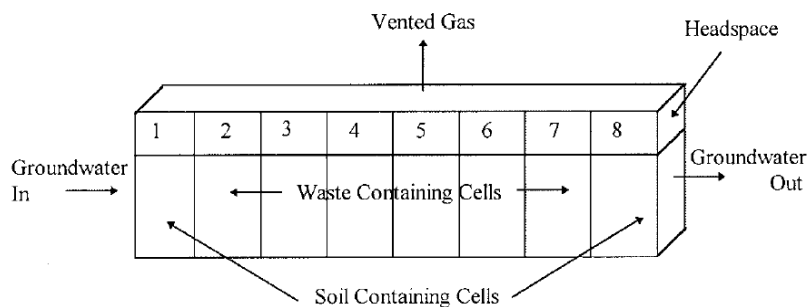
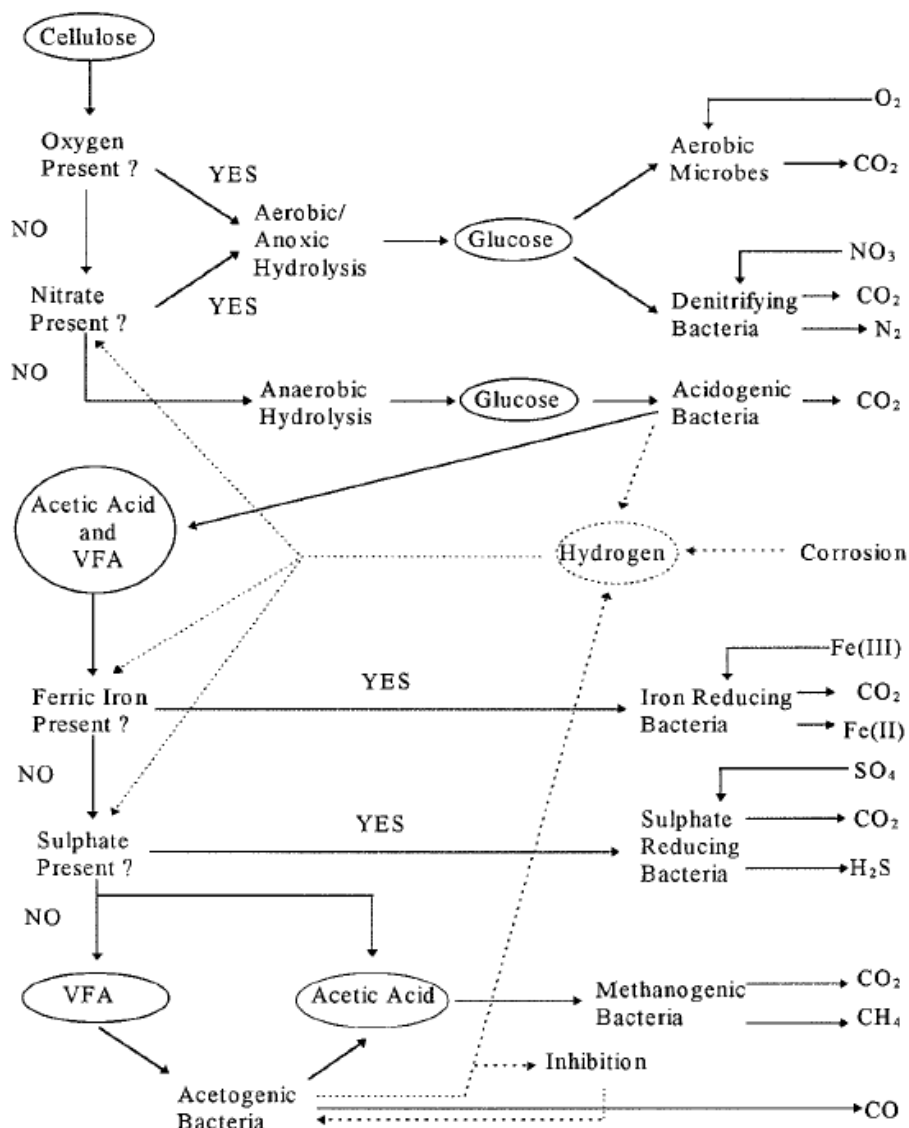


Abbildung 12: 1D-Demonstrations Modell für das DRINK-Modell (aus Humphreys et al., [1997](#)).

**Sieben mikrobielle Prozesse** werden im DRINK-Modell berücksichtigt:

- Aerober Metabolismus
- Denitrifikation
- Fermentation
- Fe-Reduktion
- Sulfat-Reduktion
- Acetogenese
- Methanogenese

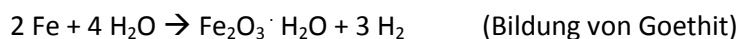
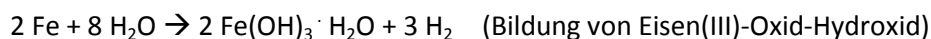
(Humphreys et al., [1997](#)) zeigen alle im DRINK-Modell berücksichtigten mikrobiellen Cellulose-Abbauprozesse von der Cellulosehydrolyse bis zur Methanproduktion auf und fassen dazu alle relevanten Prozesse in Abbildung 13 zusammen.



**Abbildung 13: Schematische Darstellung der im DRINK-Modell berücksichtigten möglichen Cellulose-Abbauwege.** Cellulose wird zu Beginn aerob oder anaerob zu Glucose hydrolysiert. Glucose wird bevorzugt durch aerobe Veratmung, gefolgt von Denitrifikation und schlussendlich durch Fermentation zu Gas und Abbauprodukten, wie flüchtige Fettsäuren (VFA) abgebaut. Diese Abbauprodukte werden wiederum weiter mikrobiell abgebaut. Das Vorhandensein der Stoffe gibt die Abbauwege vor (angedeutet durch die Yes und No Pfeile). Die gestrichelten Linien beziehen sich auf die H<sub>2</sub>-Produktion und Verbrauch. Auch eine mögliche Inhibition der acetogenen Bakterien durch erhöhte H<sub>2</sub>-Konzentrationen ist eingezeichnet (aus Humphreys et al., 1997).

## Allgemein

Für die Metallkorrosion werden sowohl die aeroben wie auch anaeroben Prozesse berücksichtigt. Für die H<sub>2</sub> Bildung sind die folgenden anaeroben Prozesse verantwortlich.



Mehr Informationen über die Metallkorrosion, insbesondere über experimentell generierte Daten finden sich in (BNFL, 2002, DTP/ 94).

## ❖ Wo bestehen Datenlücken, Unsicherheiten?

### Allgemein

**Keine konkreten Angaben** zu den verwendeten kinetischen Konstanten sind ersichtlich, weder in (Humphreys et al., [1997](#)) noch in (Beadle et al., [2001](#)) noch in (BNFL, [2002](#)). Möglicherweise sind mehr Informationen zu den verwendeten Inputdaten in (BNFL, 2002, DTP/ 81) zu finden.

Gezeigte **Modelloutputs**: Weder die prognostizierte CH<sub>4</sub>-Bildungsrate noch die gesamte Gas-Produktionsrate werden in (Beadle et al., [2001](#)), (Humphreys et al., [1997](#)) oder in (BNFL, [2002](#)) aufgezeigt. In (BNFL, [2002](#)) werden lediglich die prognostizierten partiellen Gasdrücke vorgestellt und in (Beadle et al., [2001](#)) wird ein Graph zur Bildungsrate von CO<sub>2</sub> (mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) präsentiert, jedoch nicht weiter diskutiert.

Inwieweit die **Heterogenität** des Abfalls im DRINK-Modell berücksichtigt ist, wird nicht klar aus den betrachteten drei Berichten (([Beadle et al., 2001](#)); ([BNFL, 2002](#)); ([Humphreys et al., 1997](#))). Mehr dazu sollte in (BNFL, 2002), Inventory of Past and Potential Future Disposals stehen: „*The methodology of compiling the Drigg inventory is described by BNFL (2002) together with discussion of heterogeneity of waste distribution and uncertainties in compilation of the inventory*“ ([BNFL, 2002](#)).

Zwar werden die H<sub>2</sub>-bildende Metallkorrosion und die hydrogenotrophe Methanbildung ins Modell einbezogen, aber es ist nicht ersichtlich, ob eine **Inhibierung** der mikrobiellen Prozesse durch eine erhöhte H<sub>2</sub>-Konzentrationen berücksichtigt wird. In Abbildung 13 wird die Inhibierung der acetogenen Bakterien zumindest angedeutet.

### Hydrolyserate von Cellulose ([Beadle et al., 2001](#))

Der **genaue Ansatz** für die „small“- und „large scale“-Experimente zur Berechnung der Hydrolyserate von Cellulose wird nicht nachvollziehbar beschrieben. So weiss man z.B. über den verwendeten simulierten LLW, dass der Abfall ein Mix ist aus 40% Papier, 50% Plastik-Gummi-Mix und etwa 10% Karbon-Stahl, jedoch findet man weder in (Beadle, [2001](#)) noch in (BNFL, [2002](#)) Informationen über die Zusammensetzung des Plastik-Gummi-Mixes. Auch geht nicht hervor, welche Materialien während den knapp vierjährigen Experimente abgebaut werden und welche Stoffe intakt bleiben.

Die **Hydrolyserate von Cellulose** aus dem „large scale“-Experiment (215 l) werden in (Beadle et al., [2001](#)) nicht gezeigt. Jedoch listet die Datenübersicht von (Quintessa Ltd. und Geofirma Engineering Ltd., [2011](#)) auch die Cellulose-Abbauraten aus dem „large scale“-Experiment von (Beadle et al., 2001) mit folgenden Raten auf: Initiale Rate:  $9.2 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$  und finale Rate:  $3.2 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ .<sup>4</sup> Es zeigt sich, dass die Cellulose-Degradationsraten im „large scale“-Experiment etwas verglichen mit dem „small scale“-Experiment geringer sind.

In wieweit die experimentell ermittelte **Hydrolyserate-Konstante** mit derjenigen, die für das DRINK-Modell verwendet wurde übereinstimmt ist nicht ersichtlich. Möglicherweise gibt (BNFL, 2002, DTP/ 81) mehr Auskunft darüber.

## ❖ Kurze Zusammenfassung

Das biogeochemisch-Modell DRINK wird in (Humphreys et al., [1997](#)), (Beadle et al., [2001](#)), aber hauptsächlich in (BNFL, [2002](#)) vorgestellt. Das DRINK-Modell versucht diverse Prozesse im Oberflächenendlager bei Drigg (UK) über die nächsten 100'000 Jahre zu simulieren. Dazu gehören

<sup>4</sup> Die Literaturwerte wurden von der Einheit a<sup>-1</sup> auf s<sup>-1</sup> umgerechnet.

auch der mikrobielle Abfallabbau, die Metallkorrosion sowie die damit verbundene Gasbildung. (Beadle et al., [2001](#)) führten zudem Langzeit-Experimente (> 3 Jahre) zur Hydrolyse von Cellulose durch. Dabei werden für die „small scale“-Experimente Hydrolyseraten von durchschnittlich etwa  $4 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$  für die erste und  $6 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$  für die zweite Phase generiert.

#### ❖ Unterschiede in der Interpretation zum Galson-Bericht

(BNFL, [2002](#)) wurde im Galson-Bericht (2007) kurz erwähnt, jedoch nicht ausführlich diskutiert. (Beadle et al., [2001](#)) und (Humphreys et al., [1997](#)) wurden im Galson-Bericht nicht berücksichtigt.

#### ❖ Relevanz

Das DRINK-Modell scheint ein detailliertes Modell zu sein, welchem auch einige experimentelle Daten zu Grunde liegen. Möglicherweise wäre es sinnvoll, die von BNFL durchgeführten Experimente zu einem späteren Zeitpunkt nochmals genauer zu analysieren (BNFL, 2002, DTP/ 83; BNFL, 2002, DTP/ 96).

Die **Unterschiede** zwischen dem Drigg-Endlager und dem geplanten Schweizer Endlager für L/ILW sind ziemlich bedeutend, was die Relevanz der Drigg-Studien schwächt.

- Ein zentraler Unterschied betrifft die **Tiefe des Endlagers**. Beim Endlager bei Drigg handelt es sich um ein Oberflächenlager, wohingegen es sich beim von der Nagra geplanten Endlager um ein geologisches Tiefenlager handelt.
- Im DRINK-Modell steht stets genügend Wasser zur Verfügung und die Möglichkeit einer Abbaulimitierung durch einen **Wassermangel** wurde daher nicht modelliert und auch nicht wirklich diskutiert. „*Water is freely available in the Drigg near-field. The trenches and vaults are located within the Upper groundwater (BNFL, 2002i). In the post-closure design it is envisaged that recharge water will pass from the cap and through the waste and exit the near-field by an engineered drainage system (BNFL, 2002d; BNFL, 2002e). Water availability is therefore unlikely to limit microbial activity.*“ (BNFL, [2002](#)). Auch die bei (Beadle et al., [2001](#)) experimentell generierten Raten für die **Cellulose-Hydrolyse** beziehen sich auf Bedingungen mit genügend verfügbarem Wasser (Wasser im Überschuss).
- Der modellierte **pH-Wert** im DRINK-Modell liegt zwischen 5 und 8 in den „trenches“, wobei in den ersten 100 – 1000 Jahren ein tieferer Wert vorausgesagt wird, aufgrund von mikrobiellen Prozessen (CO<sub>2</sub>- und Acetatbildung). Beim geplanten Schweizer Tiefenlager wird mit einem anfänglich höheren pH gerechnet, aufgrund der Betonkonditionierung des Abfalles. Hingegen ist der pH in den betonierten „vaults“ in den ersten ca. 20'000 stark alkalisch (pH 11) und somit eher vergleichbar mit den erwarteten pH-Werten im geplanten Schweizer Endlager.

Darüber, ob sich cellulosehaltiger L/ILW in einem Endlager mikrobiell abbauen lässt, besteht kein grosser Zweifel in der aktuellen Literatur. Einzig über die Abbaurate wird diskutiert, und viele, zum Teil völlig unterschiedliche Raten werden angegeben. Bei den **hochmolekularen organischen Verbindungen** sieht die Datenlage noch schlechter aus. (BNFL, [2002](#)) stellen eine Tabelle (Tabelle 15) zusammen mit Informationen über den möglichen Abbau solcher Materialien. Es zeigt sich, dass im Jahre 2002 noch keine Hinweise über einen möglichen mikrobiellen Abbau von Polystyrol bekannt sind und BNFL dazu neigt zu behaupten, dass Polystyrol wenn überhaupt nur sehr langsam abgebaut wird. Polystyrol wird im Inventar des geplanten Schweizer Tiefenlagers mengenmässig voraussichtlich eine dominante Rolle spielen.

**❖ Weiterführende Literatur von BNFL**

BNFL (2002) DTP/ 81. Compilation of parameter input forms for the Drigg source terms.

BNFL (2002) DTP/ 82. Thermodynamic data for the Drigg source term model.

BNFL (2002) DTP/ 83. Long-term Trench Experiment, Progress Report.

BNFL (2002) DTP/ 94. Near-field corrosion dates, 2000 update.

BNFL (2002) DTP/ 96. A review of past near-field experimental work.

---

## 7. Schweden: Tiefenlager SFL 3-5

---

### ❖ Titel & Verfasser der Publikation

Gas generation in SFL 3-5 and effects on radionuclide release ([Skagius, Lindgren, und Pers, 1999](#)).

### ❖ Fachlicher Hintergrund der Verfasser

Kristina Skagius: Ph.D. in Chemieingenieurwesen, arbeitet bei Kemakta Konsult AB im Bereich der Sicherheitsbewertung von Endlagern für radioaktive Abfälle. Modellierungen.

Maria Lindgren: M.Sc. Chemical Engineering, arbeitet bei Kemakta Konsult AB im Bereich der Sicherheitsbewertung von Endlagern für radioaktive Abfälle. Umweltverträglichkeitsprüfung, Schadstofftransport in Boden, Sediment, Wasser und Fels.

Karin Pers: Arbeitet(e) ebenfalls bei Kemakta Konsult AB.

*“Kemakta Konsult AB is an independent, personnel-owned consulting company specialising in environmental risk assessment, waste disposal and nuclear technology. ....Kemakta currently has a staff of about 20 chemical engineers, biologists, hydrogeologists and physicists. The managing director is Bertil Grundfelt and vice managing director is Marie Wiborgh.”*

### ❖ Relevante Ergebnisse in Bezug auf Gasbildung

#### Kurzer Studienbeschrieb

Schweden plant ein geologisches Tiefenlager in kristallinem Gestein für langlebige schwach- und mittelaktive radioaktive Abfälle. Dieses Tiefenlager (Slutförvar för Langlivat Radioaktivt Avfall = SFL) soll aus drei Kavernen (3-5) bestehen und in einer Tiefe von etwa 300 m liegen. Für dieses geplante SFL 3-5 kalkulieren (Skagius et al., [1999](#)) die potentielle Gasbildung aus den Abfallgebänden. Im Weiteren wird der potentielle Gasdruck, die Bewegung des kontaminierten Wassers, sowie die Freisetzung von Nukleotiden betrachtet. Bezüglich des Tiefenlager-Designs und -Inventars stützen sich (Skagius et al., [1999](#)) für diese Abschätzungen auf die Vorstudie von (Wiborgh, [1995](#)) ab.

Zwar änderte sich das Inventar der drei Kavernen sowie die Lagertiefe (die Tiefe reduzierte sich von den einst geplanten 500 m Tiefe auf etwa 300 m) seit dieser Vorstudie, doch hat dies keinen groben Einfluss auf die Modellierungsergebnisse. Die angepassten Modellierungsergebnisse werden bei (Skagius et al., [1999](#)) im Appendix diskutiert. Die Reduktion der Tiefe hat eine erhöhte Gasbildung und somit eine Druckerhöhung zur Folge.

#### Resultate

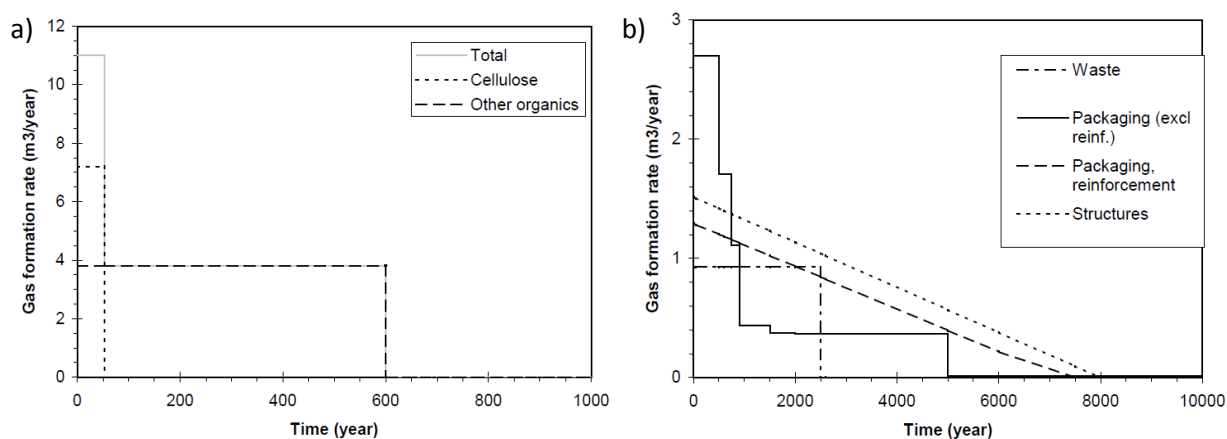
(Skagius et al., [1999](#)) diskutieren die Resultate aller drei Kavernen (SFL 3-5). Hier wird hauptsächlich auf SFL 3 eingegangen, da voraussichtlich nur diese Kaverne organische Verbindungen im Abfall enthalten wird. Somit spielt der mikrobielle Abbau von organischen Verbindungen nur im SFL 3 eine Rolle (Tabelle 18).

### Gasbildung und Druckaufbau:

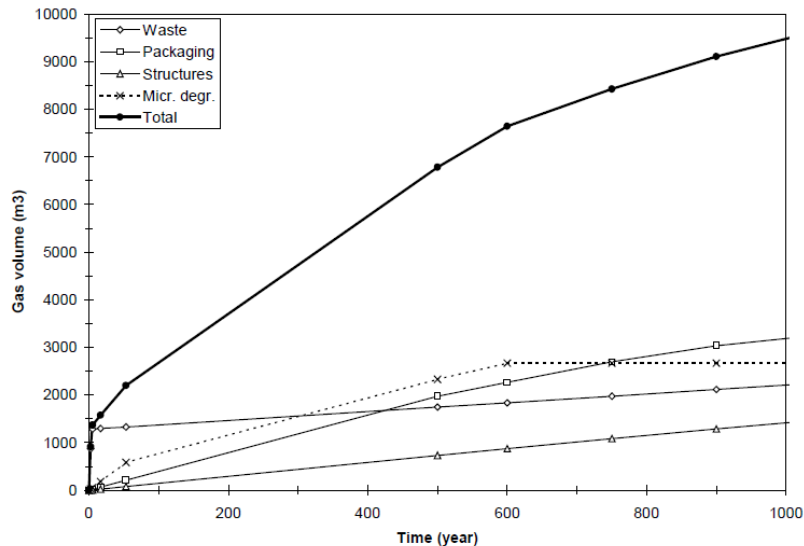
Das Modell besagt, dass im SFL 3 die cellulosehaltigen Organika innerhalb der ersten 50 Jahre nach Deponieschliessung mikrobiell abgebaut werden, wobei die restlichen organischen Verbindungen etwa 600 Jahre für den vollständigen Abbau brauchen (Abbildung 14).

In den ersten 10 Jahren nach der Schliessung korrodiert das im Abfall vorhandene Aluminium, durch die alkalischen Bedingungen rasch und bildet hohe Gasmengen. Neben dieser Aluminium-Korrosion tragen die mikrobiellen Prozesse während den ersten 600 Jahren bedeutend zur gesamten Gasbildung bei. Danach wird das Gas durch die Korrosion der restlichen Metalle mit einer geringeren Rate gebildet (Abbildung 14, Abbildung 15).

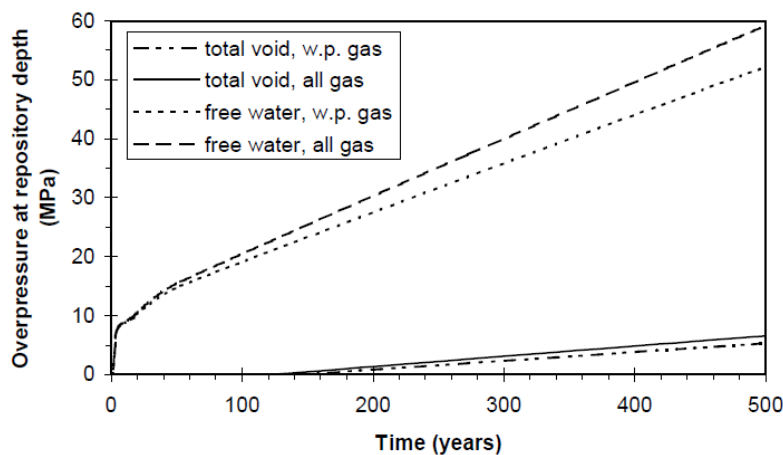
Der Modellierung für die Druckbildung liegen zwei verschiedene Annahmen zu Grunde, welche zu sehr unterschiedlichen Resultaten führen. Beide Annahmen gehen jedoch davon aus, dass kein Gas durch die Bentonit-Barriere aus der Kaverne entweichen kann. In der ersten Annahme, welche zu einem geringeren End-Druck führt, wird angenommen, dass der gesamte Porenraum vom gebildeten Gas genutzt werden kann. Die zweite Annahme hingegen geht davon aus, dass lediglich das Volumen des freien Wassers, welches nicht durch kapillare Kräfte gebunden ist, dem Gas zur Verfügung steht. Die Druckbildung steigt je nach Annahme im SFL 3 auf ungefähr 7 oder 60 MPa innerhalb der ersten 500 Jahre. Der geringere Druck von 7 MPa ist vergleichbar mit den kanadischen Modellierungen von (Geofirma Engineering Ltd. und Quintessa Ltd., [2011](#)), welche End-Drücke im Tiefenlager von 7 bis 9 MPa voraussagen, siehe Abbildung 16.



**Abbildung 14: Gasbildungsrate im SFL 3.** a) „Insoluble gas formation rate at repository depth due to microbial degradation of organic materials in SFL 3.“ b) „Gas formation rates at repository depth due to corrosion in SFL 3.“ (aus [Skagius, Lindgren, und Pers, 1999](#)).



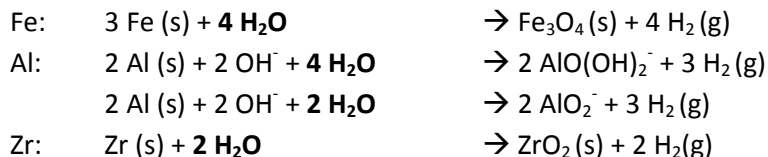
**Abbildung 15: Gasbildung im SFL 3.** "Gas volumes generated at repository depth by corrosion of metals in waste, in packaging, in concrete structures and by microbial degradation of organics in the waste in SFL 3." Die gepunktete Linie stellt die mikrobielle Gasbildung dar (aus Skagius et al., 1999).



**Abbildung 16: Druckaufbau im SFL 3 unter verschiedenen Szenarien.** "Overpressure inside the bentonite barriers in SFL 3 at repository depth as a function of time due to gas generated by the waste packages (w.p. gas) and due to all gas generated inside the bentonite barriers (all gas)." (aus Skagius et al., 1999).

### Wasserverbrauch der Korrosionsprozesse:

Die H<sub>2</sub>-bildenden Metallkorrosions-Prozesse im SFL 3-5 verbrauchen H<sub>2</sub>O, wie folgt.



Durchschnittlich wird ein mol H<sub>2</sub>O gebraucht, um ein mol H<sub>2</sub>(g) zu bilden. Daraus folgt, dass  $8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{O}$  für die Bildung von  $1 \text{ m}^3 \text{ (STP) H}_2\text{(g)}$  verbraucht würden, beziehungsweise  $0.04 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{O}$  für  $1 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{(g)}$  in Deponietiefe.

Angewendet auf das SFL 3 ergibt dies folgenden H<sub>2</sub>O-Verbrauch (Tabelle 16):

**Tabelle 16: Wasserverbrauch für die H<sub>2</sub>-Bildung durch Metallkorrosion.** „Generated volume of hydrogen gas in SFL 3 at repository depth and corresponding required volumes of water.“ (aus (Skagius et al., 1999, Appendix C).

SFL 3	Gas volume [m <sup>3</sup> ]		Water volume, [m <sup>3</sup> ]	
	5 years	total	5 years	total
Waste packages	1 360	14 510	54.4	580
Concr. struct.	7.6	6 060	0.3	242
<b>Total</b>	<b>1 368</b>	<b>20 570</b>	<b>55</b>	<b>822</b>

#### ❖ Gibt es konkrete Messdaten zur Gasbildung?

(Skagius et al., 1999) stellen nur Modellierungen auf und führt keine Experimente durch.

#### ❖ Welche Gase wurden im vorliegenden Bericht berücksichtigt?

CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, jedoch wurden nur Resultate zur gesamten Gasbildung (m<sup>3</sup>) beziehungsweise zum Druck vorgestellt.

#### ❖ Wurde die Thermodynamik berücksichtigt?

Über eine mögliche Berücksichtigung der Thermodynamik ist (Skagius et al., 1999) nichts zu entnehmen.

#### ❖ Welche Annahmen wurden für die Modelle gemacht?

Gas kann hauptsächlich aus drei Prozessen gebildet werden: Metallkorrosion, mikrobieller Abbau und radiolytische Spaltung von Wasser, was jedoch zu vernachlässigen ist.

#### Korrosion:

Nur Stahl, Aluminium und Zirkalloy werden als relevant bezüglich der Gasbildung betrachtet. Alle anderen Metalle sind thermodynamisch stabil oder mengenmässig vernachlässigbar.

Die Gasbildungsrate  $G$  wird wie folgt berechnet (Skagius, Lindgren, und Pers, 1999):

$$G = A \cdot r \cdot \rho \cdot \frac{1}{M_V} \cdot X \cdot V_0$$

where:

- $G$  is the gas generation rate (m<sup>3</sup>(STP)/year)
- $A$  is the surface area (m<sup>2</sup>)
- $r$  is the corrosion rate (m/yr)
- $\rho$  is the density of the metal (kg/m<sup>3</sup>)
- $M_V$  is the weight per mole of metal (kg/kmole)
- $X$  is the stoichiometric coefficient (kmole H<sub>2</sub>/kmol metal)
- $V_0$  is the molar volume of ideal gas at 0°C and 1 atm = 22.4136 m<sup>3</sup> (STP)/kmole gas.

(Skagius et al., 1999) nehmen für die spezifischen Korrosionsraten der Metalle folgende Werte an:

Stahl:  $r = 10^{-6} \text{ m a}^{-1}$

Zirkaloy:  $r = 10^{-8} \text{ m a}^{-1}$

Aluminium:  $r = 10^{-3} \text{ m a}^{-1}$  (unter alkalischen Bedingungen)

### Mikrobieller Abbau:

Die Abbauraten hängen vom Material und deren Oberfläche (Zugang für Mikroorganismen) ab. So teilen (Skagius et al., 1999) organische Abfälle in zwei Gruppen ein, in cellulosehaltige Organika mit einem grossen Oberfläche zu Volumen Verhältnis und in andere Organika mit einem kleinen solchen Verhältnis.

Gasbildungsraten und maximale Gaserträge unter anaeroben Bedingungen werden von (Wiborgh et al., 1986) beziehungsweise von (Brandberg und Wiborgh, 1982) übernommen (Tabelle 17).

**Tabelle 17: Mikrobielle Abbauraten und Maximum Yield** (aus (Skagius et al., 1999).

	<u>Cellulose</u>	<u>Other organics</u>
Rate (mole gas/year, kg organic)	0.7	0.05
Maximum yield (mole gas/kg organic)	37	30

Unter der Annahme, dass beim mikrobiellen Abbau dieser Organika 50% CO<sub>2</sub> und 50% CH<sub>4</sub> gebildet werden und der Vereinfachung, dass für Cellulose die Summenformel C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> und für die anderen Organika C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> gilt, berechneten (Quintessa Ltd. und Geofirma Engineering Ltd., 2011) die entsprechenden Abbauraten in a<sup>-1</sup>.

Papier (Cellulose)

$$1.9 \cdot 10^{-2} \text{ a}^{-1}$$

Plastik, Gummi, Holz (andere Organika)

$$6.5 \cdot 10^{-4} \text{ a}^{-1}$$

Verglichen mit den Abbauraten, die in der Studie von (Small et al., 2008) verwendet werden, liegen diese Raten Faktor 15 (für Cellulose) und Faktor 5 (für Plastik, Gummi) höher.

### Inventar und schematische Darstellung SFL 3:

Der konditionierte oder unkonditionierte L/ILW kommt entweder in Beton oder Stahlbehältern in das SFL 3. Abbildung 17 gibt einen schematischen Überblick über die Struktur des geplanten SFL 3. In der Studie von (Skagius et al., 1999) werden auch schematische Darstellungen zum SFL 4 und 5 gezeigt. Tabelle 18 zeigt die L/ILW-Mengen der drei Kavernen, sowie deren geschätzten Porenraum.

**Tabelle 18: Inventar in SFL 3-5.** Zusammengestellt aus (Skagius et al., 1999).

Kaverne	Metalle [t]			Organika [t]		Porenraum [m <sup>3</sup> ] geschätzt
	Stahl/ Fe	Aluminium	Zirkaloy	Cellulose	Andere*	
SFL 3	987	51	-	46	340	1'485
SFL 4	10'055	-	-	-	-	8'408
SFL 5	3'133	-	30	-	-	1'534

\* besteht hauptsächlich aus Ionenaustauscherharzen (Wiborgh, 1995).

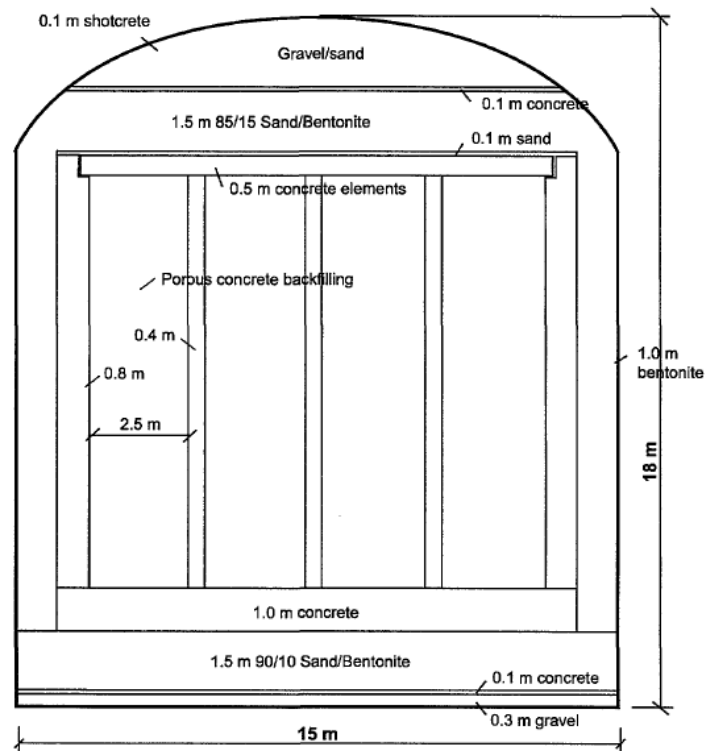


Abbildung 17: Schematische Darstellung eines Querschnitts des geplanten SFL 3 (aus (Skagius et al., [1999](#))).

## ❖ Bestehen Datenlücken und Unsicherheiten?

### Datenlücken

Es ist nicht ersichtlich, ob die hydrogenotrophe mikrobielle Methanbildung im Modell berücksichtigt wird oder nicht.

Wie die Abbauraten von Cellulose und anderen organischen Verbindungen bei (Wiborgh, [1995](#)) zu Stande kamen, ist bei (Skagius et al., [1999](#)) nicht erwähnt, obwohl deren Modell unter anderen auch auf jenen Werten basiert.

(Chapman et al., [2000](#)) kritisieren im Peer Review die Analyse der Gasbildungsrate wie folgt: „*The analysis of gas generation and its impacts is incomplete, and the review team has made a range of suggestions as to how this could be improved. These include examination of slower rates of gas production, impacts of gas-induced cracking on concrete permeability, the potential hazards associated with hydrogen gas flammability, and the production of additional radioactive volatile and gaseous species to those considered by SKB.*“

Die eine Annahme für den Druckaufbau im SFL 3, bei welcher enorm hohe Gasdrücke von über 600 bar entstehen ist für uns nicht nachvollziehbar. Bei dieser Annahme steht lediglich das Volumen des freien Wassers innerhalb der Bentonit-Barriere dem gebildeten Gas zur Verfügung.

Zwar diskutieren (Skagius et al., [1999](#)) den Wasserverbrauch für die Metallkorrosion, jedoch ist nicht ersichtlich, wann wieviel H<sub>2</sub>O in der Kaverne den Prozessen zur Verfügung steht. So stellt sich für uns auch die Frage, ob kurz nach der Lagerschliessung die Aluminiumkorrosion nicht H<sub>2</sub>O-limitiert wäre.

### ❖ Zusammenfassung

(Skagius et al., [1999](#)) analysieren die Gasbildung und den Druckaufbau im geologischen Tiefenlager SFL 3-5 in Schweden. Dabei zeigen ihre Modellierungen, dass die Metallkorrosion am meisten zur Gasbildung beiträgt, gefolgt von der mikrobiellen Gasbildung.

Bei der Metallkorrosion wird im Modell zwischen Stahl, Zirkaloy und Aluminium unterschieden und es wird jeweils eine spezifische Korrosionsrate verwendet. Für die Modellierungen verwenden (Skagius et al., [1999](#)) mikrobielle Abbauraten von  $0.7 \text{ mol a}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  Organika für Cellulose und von  $0.05 \text{ mol a}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  für die übrigen Organika. Die mikrobiellen Prozesse sollten die vorhandenen 46 t Cellulose innerhalb 50 Jahren nach Deponieschliessung und die 340 t andere Organika innerhalb 600 Jahren abgebaut haben. Während dieser Zeit wird eine Gasbildung von etwa  $2500 \text{ m}^3$  aus den mikrobiellen Abbauprozessen vorausgesagt.

Im Weiteren betrachten (Skagius et al., [1999](#)) den Wasserverbrauch für die gasbildenden Prozesse. So wird ein Wasserverbrauch von  $822 \text{ m}^3$  benötigt um die vorausgesagten  $20'570 \text{ m}^3 \text{ H}_2$  Gas aus der Metall-Korrosion im SFL 3 zu gewinnen.

### ❖ Unterschiede in der Interpretation zum Galson-Bericht

Übereinstimmung. (Hooker, [2007](#)) hat jedoch lediglich die mikrobiellen Abbauraten angegeben und die Metallkorrosion vernachlässigt. Auch wurden die prognostizierten Gasbildungsraten und die Gasdrücke nicht erwähnt.

### ❖ Relevanz

Das SFL 3-5 ist wie das geplante Schweizer Endlager ein geologisches Tiefenlager. Zwar wird das SFL 3-5 voraussichtlich weniger tief angelegt, dennoch beziehen sich die Modellierungen von (Skagius et al., [1999](#)) auf eine Tiefe von 500 m. Beim Wirtsgestein für das geplante SFL 3 handelt es sich um kristallines Gestein, wohingegen für die Schweiz ein Tiefenlager in Opalinuston geplant ist.

Im SFL 3 werden, wie im geplanten Schweizer Endlager alkalische Bedingungen erwartet aufgrund der Verwendung von Zement und Beton.

Das Inventar des SFL 3 ist vergleichbar mit demjenigen des geplanten Schweizer Endlagers. Viel Metall, wenig Cellulose und etwas mehr andere organische Verbindungen verglichen mit der vorhandenen Cellulose. Jedoch geht aus der Schweizer Inventarliste hervor, dass für die Schweiz anteilmässig noch weniger Cellulose, dafür noch mehr Metall bilanziert wird. Als Barriere für Radionuklide wird im SLF 3 Bentonit eingesetzt, was für das Schweizer SMA-Lager derzeit ebenfalls geplant ist.

In (Nagra, [2004](#)) werden dieselben mikrobiellen Abbauraten verwendet, welche von (Wiborgh et al., [1986](#)) generiert wurden und auch in den Modellierungen von (Skagius et al., [1999](#)) verwendet werden.

---

## 8. Kanada: OPG's Tiefenlager bei Ontario

---

### ❖ Verfasser & Titel der Publikation

The development and use of T2GGM: a gas modelling code for the postclosure safety assessment of opg's proposed I&ILW deep geologic repository, Canada ([Suckling et al., 2009](#)).

Postclosure Safety Assessment (V1): Gas Modelling; NWMO DGR-TR-2009-07 ([Calder et al., 2009](#)).

Postclosure Safety Assessment: Gas Modelling, NWMO DGR-TR-2011-31 ([Geofirma Engineering Ltd. und Quintessa Ltd., 2011](#)).

### ❖ Fachlicher Hintergrund der Verfasser

Paul Suckling: Ph.D. in theoretischer Physik und angewandter Mathematik. Arbeitet momentan bei Quintessa Limited im Bereich Umwelt und Energie.

Nicola Calder: arbeitete bei Intera Engineering Ltd.

Paul Humphreys: Ph.D. in **environmental microbiology**. Arbeitete bei BNFL im Gebiet: Environmental microbiology – radioactive waste and geological disposal. Momentan unterrichtet er „food and medical microbiology, bioremediation and infection control“ an der University of Huddersfield.

King Fraser: Korrosions-Spezialist. Mikrobielle Korrosion. Arbeitete bei Integrity Corrosion Consulting Ltd.

Helen Leung: arbeitet bei Nuclear Waste Management Organization, Toronto, Ontario, Canada

John Avis: B.Sc., Systems Design Engineering. Seine Fachkompetenz liegt im Erstellen von Flow- und Transport-Modellen, sowie in der Software-Entwicklung, insbesondere im Bereich der radioaktiven Abfallentsorgung. J. Avis arbeitet momentan bei Geofirma Engineering Ltd.

Robert Walsh: Numerical Modeller bei Geofirma Engineering Ltd.

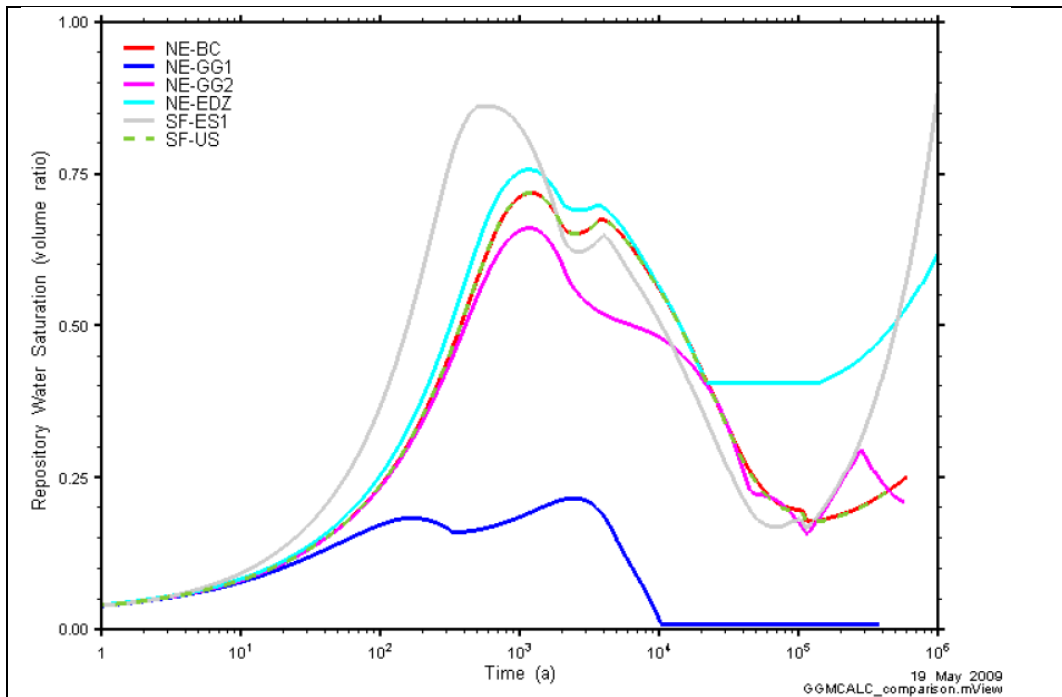
### ❖ Relevante Ergebnisse in Bezug auf Gasbildung:

#### Kurzer Studienbeschrieb

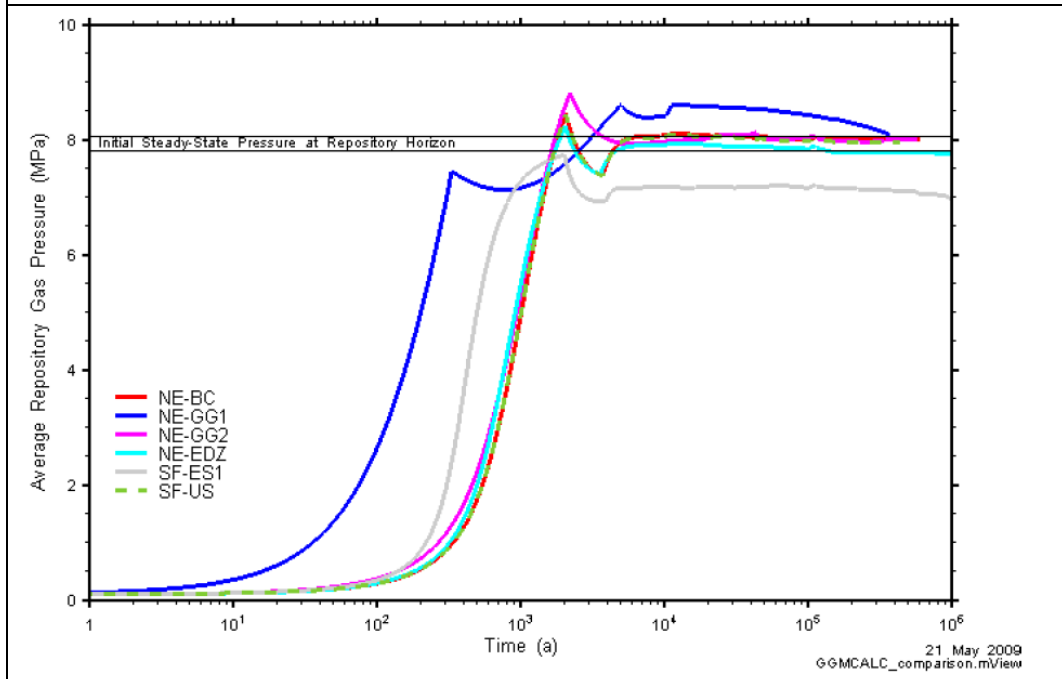
Ontario Power Generation (OPG) plant ein geologisches Tiefenlager in Ontario, Kanada für schwach- und mittelradioaktive Abfälle in einer Tiefe von 500 Metern. Für dessen „Postclosure Safety Assessment“ wird unter anderem die Gasbildung im Tiefenlager und die Gasmigration zur Oberfläche hin analysiert und modelliert.

## Resultate

- Alles O<sub>2</sub> wird innert einigen Jahren verbraucht und es bilden sich anaerobe Bedingungen.
- Vorhandenes Wasser unterstützt den mikrobiellen Abbau von organischem Abfall, sowie die anaerobe Metallkorrosion, wodurch Gas gebildet wird und der Druck steigt.
- Methan ist das dominierende Gas, wobei es bis zu über 95% der Gasphase ausmacht.
- Es besteht eine Wechselwirkung zwischen Gasdruck und Wassergehalt in der Deponie. Mit steigendem Gasdruck wird Wasser aus dem Deponiekörper gedrückt, während bei sinkendem Gasdruck eine Wasserversickerung in den Deponiekörper stattfindet, jedoch kann diese bis zu 2000 Jahre verzögert sein.
- Die meisten, der gezeigten Modellsimulationen besagen maximale Gasdrücke von 7 – 9 MPa (70 – 90 bar) voraus (Abbildung 18, Abbildung 19), und liegen somit einiges tiefer als der lithostatische Druck beim Deponiehorizont (500 m Tiefe) von 17 MPa.

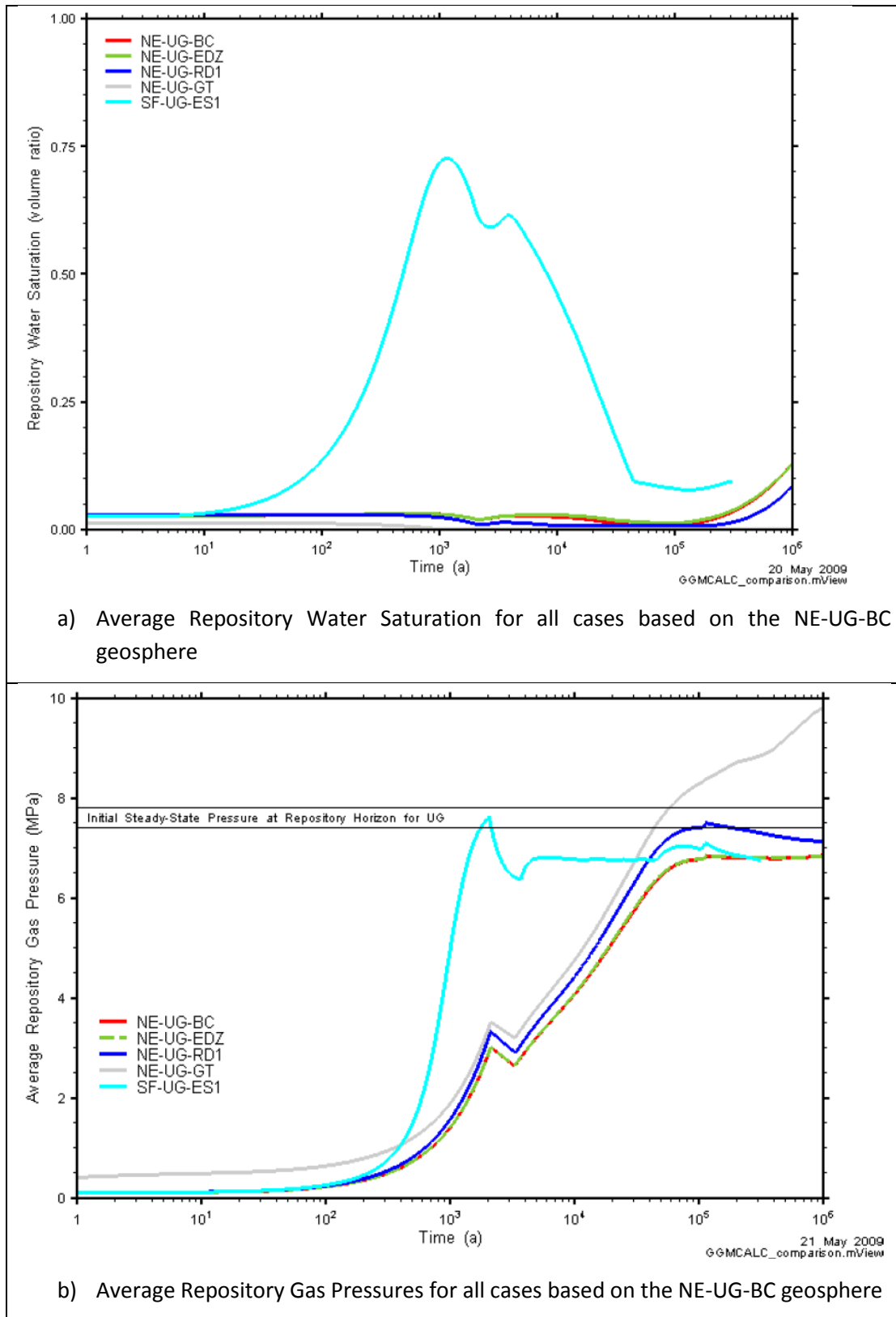


a) Average Repository Water Saturation for all cases based on the NE-BC geosphere



b) Average Repository Gas Pressures for all cases based on the NE-BC geosphere

**Abbildung 18: Modellerte Wassersättigung und Gasdrücke:** a) zeigt die modellerte Wassersättigung im Tiefenlager und b) die dazugehörigen modellierten Gasdrücke über einen Zeithorizont von  $10^6$  Jahren (aus Suckling et al., 2009).



**Abbildung 19: Modellerte Wassersättigung und Gasdrücke für das aktualisierte Geosphäre-Modell.** Das aktualisierte Geosphäre-Modell geht von einer geringeren Permeabilität und daher auch von einer geringeren Wasserdiffusion aus, verglichen mit dem herkömmlichen Modell, welches in Abbildung 18 verwendet wird. a) zeigt die modellierte Wassersättigung im Tiefenlager und b) die dazugehörigen modellierten Gasdrücke über einen Zeithorizont von  $10^6$  Jahren (aus Suckling et al., 2009).

### ❖ Gibt es konkrete Messdaten zur Gasbildung?

Nein, nur Modelle.

### ❖ Welche Gase wurden im vorliegenden Bericht berücksichtigt?

CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S.

### ❖ Wurde die Thermodynamik berücksichtigt?

Für die Löslichkeit von Spezies wie CO<sub>2</sub> wird die Thermodynamik berücksichtigt. Die „Pitzer thermodynamic database „data0.ypf.R2““ wird dazu verwendet.

### ❖ Welche Annahmen wurden für die Modelle gemacht?

Zur Modellierung der Gasbildung und des Gastransportes wird ein Gas Generation Model (GGM) mit einem Zwei-Phasen-Gas-Transport-Modell (TOUGH2) kombiniert, woraus das kombinierte Modell **T2GGM** entsteht (Abbildung 20). Das GGM berechnet die Gas- und Wasserbildung beziehungsweise deren Verbrauch, basierend auf einem Modell, das den mikrobiellen Abbau sowie die Metallkorrosion berücksichtigt. Diese Daten werden als Inputdaten für das TOUGH2 verwendet!

In einem unabhängigen, umfassenden GGM wurde festgestellt, dass einige Prozesse einen geringen Einfluss ausüben auf das ganze Modell. So werden viele e<sup>-</sup>-Akzeptoren (O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Fe(III) und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) innerhalb von kurzer Zeit (10 - 20 Jahren) reduziert und tragen verhältnismässig wenig zur gesamten Gasproduktion bei. Ebenfalls beeinflusst das Einbeziehen der Biomasse (Wachstum und Tod) die Gasproduktion nur gering. Die in (Calder et al., [2009](#)) und (Suckling et al., [2009](#)) vorgestellten Resultate basieren auf einem vereinfachten GGM, welches nur die „key-player“-Prozesse berücksichtigt.

Das **GGM** für die Gasbildung und den Wasserkonsum beinhaltet **vier Schlüssel-Mechanismen**.

- Mikrobieller Abbau von organischem Material
- Methanogenese *via* mikrobiellen „Hydrogen Mechanismus“
- Metallkorrosion
- Beschleunigte Metallkorrosion durch CO<sub>2</sub> und Bildung von Siderit (FeCO<sub>3</sub>)

**Organischer Abfall** wird in folgende drei Gruppen aufgeteilt: cellulosehaltiger Abfall, Ionenaustauscherharze, Plastik-Gummi-Mix (Mix aus PVC, Polyethylen, Neopren, Nitril und Latex).

- Cellulosehaltiger Abfall wird als Cellulose modelliert und nach folgender bekannten Reaktion mit Wasser abgebaut. Der limitierende Schritt dabei ist die Hydrolyse von Cellulose.  

$$C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow 3 CO_2 + 3 CH_4$$
- Ionenaustausch-Harz wird als Styrol, dem Ausgangsprodukt von Polystyrol, modelliert. Der limitierende Schritt beim Abbau der Ionenaustauscherharze ist die Hydrolyse von Styrol.  

$$C_8H_8 + 6 H_2O \rightarrow 3 CO_2 + 5 CH_4$$

Die funktionellen Gruppen des Harzes machen einen beachtlichen Teil der Masse aus und können dadurch die Gasbildung beeinflussen.  
 Sucklinge et al. ([2009](#)) nehmen an, dass Styrol auch ein hypothetisches Abbauprodukt von Polystyrol sein kann.
- Der Abbau des Plastik-Gummi-Mix wird hinsichtlich der Gasbildung wie die Ionenaustauscherharze modelliert.

**Metallischer Abfall** wird in folgende vier Gruppen eingeteilt: Karbonstahl und verzinkter Stahl, passivierter Karbonstahl, Edelstahl und Nickelbasislegierungen, Zirkoniumlegierungen. Die Korrosion dieser Metalle verbraucht  $H_2O$  und setzt  $H_2$  frei.

- Die wahrscheinlichste anoxische Korrosion von Karbonstahl und verzinktem Stahl wird durch die folgende Gleichung repräsentiert ([Agg, 1993](#)):  

$$3 Fe + 4 H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4 H_2$$
- Passivierter Karbonstahl, Edelstahl und Nickelbasislegierungen werden auch wie Fe modelliert, jedoch liegt die Korrosionsrate tiefer als bei Karbonstahl und verzinktem Stahl.
- Zirkoniumlegierungen werden nach folgender Reaktion korrodiert:  

$$Zr + 2 H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2 H_2$$

Unter hohem  $CO_2$  Partialdruck wird die Metallkorrosion beschleunigt, hauptsächlich als Folge des tieferen pH und folgt folgender Reaktion:  $Fe + H_2CO_3 \rightarrow FeCO_3 + H_2$ . (Für Zirkoniumlegierungen wird keine  $CO_2$ -basierte Korrosionserhöhung modelliert.)

Das Modell geht davon aus, dass die mikrobielle Aktivität sowie die Metallkorrosion sowohl in der Wasser-, als auch in der Gasphase stattfinden können, wobei beide Prozesse bei einer geringeren **relativen Luftfeuchtigkeit** als 60% zum Erliegen kommen. Die „Kommunikation“ zwischen TOUGH2 und GGM bei einer Wassersättigung von Null funktioniert bei diesem Modell nicht korrekt und somit liegt die relative Feuchtigkeit bei allen modellierten Simulationen über diesem Schwellenwert von 60% (meistens 100%).

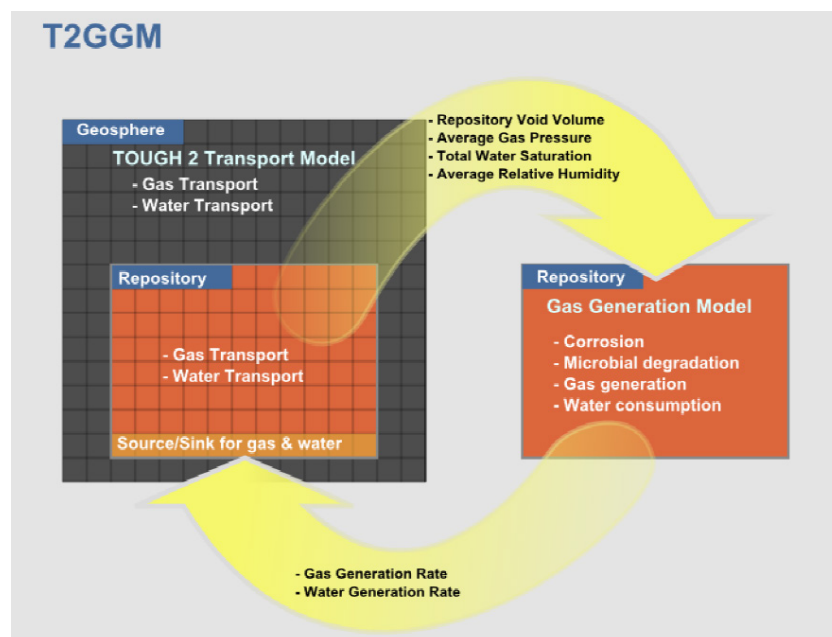


Abbildung 20: Das kombinierte Modell T2GGM verbindet das TOUGH 2 mit dem GGM (aus (Suckling et al., [2009](#))).

**TOUGH2** umfasst den Deponiekörper selbst sowie den Bereich innerhalb eines Umfangs von mehreren Kilometern. Die Geosphäre um den Deponiekörper herum wurde vereinfacht als horizontale Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften betrachtet. Neuere Bohrlochmessungen lieferten Hinweise auf eine geringere Permeabilität als zuvor angenommen. Daher wird für einige Simulationen ein aktualisiertes Geosphäre-Modell verwendet, welches von einer geringeren Permeabilität des Gesteins und daher auch von einer geringeren Wasserdiffusion ausgeht ([Calder et al., 2009](#); [Suckling et al., 2009](#)).

Generell werden 2 Szenarien betrachtet, einmal für eine **normale Entwicklung** und einmal für eine **gestörte Entwicklung**, bei der der Schacht nicht richtig dicht ist. Für beide Szenarien werden diverse Modellierungen durchgeführt. Eine detaillierte base-case-Modellierung (BC) wurde für das erste Szenario aufgestellt, welches jedoch die Einflüsse einer möglichen Eiszeit vernachlässigt. Weitere Modellierungen basieren auf dem BC, haben jedoch etwas variierte Inputdaten (Metallkonzentration, H<sub>2</sub>-Konsumation, Degradationsrate). Annahmen für den BC werden bei (Suckling et al., [2009](#)) aufgelistet. Hier einige davon:

- Konstantes gegenwärtiges Klima (keine Eiszeiten)
- 1'000'000-jährige Simulationsperiode
- Permeabilität respektive Porosität der über dem Lager liegenden Gesteinsschicht (≈250m):  $2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$  resp. 0.02.
- Initiales Inventar:  $5.8 \cdot 10^7$  kg Metall und  $2.2 \cdot 10^7$  kg organische Masse
- Mikrobielle H<sub>2</sub>-Verbrauchsrate:  $1 \text{ a}^{-1}$

### ❖ Wo bestehen Datenlücken, Unsicherheiten?

#### Datenlücken & Verbesserungsmöglichkeiten laut (Calder et al., [2009](#)) und (Suckling et al., [2009](#))

Um vorhandene Unsicherheiten zu minimieren, werden verschiedene Simulationen mit etwas variierenden Annahmen und Inputdaten durchgerechnet. Dennoch bleiben einige Unsicherheiten auch bezüglich Gasbildung bestehen:

- **Variabilität:** Die Heterogenität des Abfalles wird im GMM berücksichtigt indem Abfallgruppen definiert und deren Abbau mit spezifischen Korrosions- und mikrobiellen Degradationsraten modelliert werden. Dennoch sollte die Variabilität bezüglich der örtlichen Heterogenität des Abfalls, der chemischen Abfallzusammensetzung und auch der Umgebung, wo der Abfall deponiert wird, in Zukunft stärker einbezogen werden. Diese Variabilität könnte unter Anpassungen in einem 3D-Modell besser berücksichtigt werden.
- **Wassersättigung von Null:** Die Kommunikation zwischen dem GMM und dem TOUCH2 funktioniert bei einer Wassersättigung von Null noch nicht gut. So laufen die „wasserverbrauchenden Reaktionen“ im Modell auch bei einer Sättigung von Null mit der maximalen Rate ab und ohne, dass die relative Feuchtigkeit dadurch reduziert würde. Das Modell sollte so angepasst werden, dass in diesem Fall den „wasserverbrauchenden Reaktionen“ nur das Wasser zur Verfügung stünde, das von aussen in die Deponie drückt.
- **Salzgehalt:** Möglicherweise reduziert die hohe Salzkonzentration im Wasser, das in das Lager drückt, die mikrobielle Aktivität.
- **H<sub>2</sub>-Verbrauch:** Es wird diskutiert, ob die gewählte mikrobielle H<sub>2</sub>-Verbrauchsrate von  $1 \text{ a}^{-1}$  zu gering gewählt ist. Die weiterentwickelte Modellierung für das Postclosure Safety Assessment 2011 verwendet für alle mikrobiellen H<sub>2</sub>-Reaktionen eine durchschnittliche Rate von  $250 \text{ a}^{-1}$  ([Quintessa Ltd. und Geofirma Engineering Ltd., 2011](#)).
- **Metalloberfläche:** Das Modell rechnet stets mit der anfänglichen Metalloberfläche, obwohl die verbleibende Oberfläche mit der Zeit abnimmt. Auch dies ist eine konservative Modellannahme. Im Weiteren bestehen Unsicherheiten über die anfängliche Metalloberfläche.

### Unsicherheiten unsererseits

Inwieweit Transportmechanismen bei einer geringen Wassersättigung limitiert sind und ob diese möglichen Limitierungen im Modell berücksichtigt sind, ist nicht ersichtlich.

Die Annahme, dass die mikrobielle Aktivität bei einer geringeren relativen Feuchtigkeit als 60% zum Erliegen kommt, mag für einige Mikroorganismen stimmen. Doch wie sieht dieser Schwellenwert bei den empfindlichen Methanogenen aus? Ob eine relative Feuchtigkeit von 60% und darüber für die Methanogenese ausreicht, wurde bisher noch nicht eingehend untersucht und ist deswegen unklar.

Es wird angenommen, dass Ionenaustauscherharze zu Styrol-Monomeren abgebaut werden. Bei Abbau-Reaktionen ist das Produkt Styrol eher unwahrscheinlich.

### ❖ Zusammenfassung

Gasbildung und -transport eines geplanten Tiefenlagers in Kanada wird mittels eines T2GGM simuliert. Diverse Simulationen mit variierenden Inputdaten sind aufgezeigt, die somit einen breiten Resultatebereich abdecken (minimal bis maximal). In allen Simulationen ist Methan das überaus dominierend gebildete Gas und bei den meisten Simulationen stellt sich ein maximaler Gleichgewichtsgasdruck von 7 – 9 MPa ein, was einiges unter dem lithostatischen Druck auf Deponiehorizont von 17 MPa liegt. Die Möglichkeit eines Einbruches der mikrobiellen Aktivität sowie der Metallkorrosion durch Wasserlimitation wird diskutiert. Das bei (Calder et al., 2009) und (Suckling et al., 2009) verwendete Modell hat jedoch noch Verbesserungspotential im Falle einer Wassersättigung von Null.

### ❖ Unterschiede in der Interpretation zum Galson-Bericht

(Hooker, 2007) konnte das vorliegende Modell (T2GGM) von (Suckling et al., 2009) nicht einbeziehen.

### ❖ Relevanz

Die Modellierung scheint ausführlich aber sehr komplex zu sein. Die bei (Calder et al., 2009) und (Suckling et al., 2009) verwendeten Inputparameter, wie etwa die Hydrolyseraten, die Korrosionsraten, etc. werden in diesen Studien nicht präsentiert. Auch sind keine Angaben zur Herkunft vieler verwendeter Inputparameter gemacht. So weiss man weder, ob die Parameter modelliert oder experimentell gefunden wurden, noch ob sie aus der Literatur stammen. Eine gute, umfassende Zusammenstellung der verwendeten Inputparameter befindet sich aber im Postclosure Safety Assessment Report von (Quintessa Ltd. und Geofirma Engineering Ltd., 2011) (Tabelle 20, Tabelle 21).

Während (Suckling et al., 2009) die Möglichkeit einer Limitierung durch zu geringe Wasserverfügbarkeit hauptsächlich diskutiert, wurde das Modell für den Postclosure Assessment Report 2011 so weiterentwickelt, dass eine Wasserlimitierung modelliert werden konnte. Dabei ist ersichtlich, dass unter Wassermangel die mikrobiellen Prozesse und die Metallkorrosion verlangsamt ablaufen und häufig ein geringerer maximaler Gasdruck erreicht wird (Tabelle 19).

Die neuen Erkenntnisse aus dem weiterentwickelten Modell sowie die wichtigsten Inputparameter werden im folgenden Abschnitt erläutert (Tabelle 19, Tabelle 20, Tabelle 21).

Das kanadische Modell scheint im Vergleich zum DRINK-Modell den Schweizer Begebenheiten besser zu entsprechen.

### ❖ Neue Erkenntnisse aus dem OPG Postclosure Safety Assessment Report 2011

Die wichtigsten Fortschritte des im Postclosure Assessment Report 2011 verwendeten Modelles im Vergleich zum Model aus dem Jahre 2009 sind:

- die Berücksichtigung der örtlichen Variabilität durch eine 3D-Betrachtung
- das konkrete Einbeziehen einer möglichen Wasserlimitierung

Das in (Geofirma Engineering Ltd. und Quintessa Ltd., [2011](#)) verwendete Geosphären-Modell nimmt ebenfalls eine sehr geringe Permeabilität des Gesteins im „Nahfeld“ an, ähnlich wie das aktualisierte Geosphären-Modell bei (Calder et al., [2009](#)) und (Suckling et al., [2009](#)).

### Wasser-Diskussion

Die Kommunikation zwischen GGM und TOUGH2 erlaubt neu, dass bei einer Wassersättigung von Null, dass den wasserverbrauchenden Reaktionen nur noch die Menge Wasser zur Verfügung steht, die von aussen in die Deponie drückt. Eine Wasserlimitierung führt somit zu einer reduzierten Korrosion und zu einer reduzierten mikrobiellen Aktivität.

**Tabelle 19: Maximale modellierte Gasdrücke.** Diese Zusammenstellung zeigt die simulierten, maximalen Gasdrücke für verschiedene Simulationen, je einmal unter der Berücksichtigung einer möglichen Wasserlimitierung (WL) und einmal ohne diese Möglichkeit (NWL). Abgeleitet aus (Geofirma Engineering Ltd. und Quintessa Ltd., [2011](#)).

Case ID	Brief Case Description	NWL		WL	
		Peak Repository Gas Pressure [bar]	Time of Peak Gas Pressure [a]	Peak Repository Gas Pressure [bar]	Time of Peak Gas Pressure [a]
NE-RC	Reference case, parameters based on reference inventory and site characterization data. Assumption: initial Cambrian overpressure (+165m), initial underpressures and partial gas saturations of 10% in Ordovician	82	1000000	67.5	1000000
NE-SBC	Simplified Base Case, as NE-RC, but with steady-state Cambrian overpressure (+165m), and no underpressures or partial gas saturations in Ordovician	72.1	1000000	72	1000000
NE-GG1	As NE-SBC, but with increased gas generation achieved by increasing the inventory of metals and increased corrosion and degradation rates using the maximum values listed in the table below	78.1	4000	70.1	1000000
NE-GG2	As NE-SBC, both with reduced detrgradation rates, i.e., minimum values listed in the table below	78.4	36000	76.7	1000000
NE-NM	As NE-SBC, both with all methanogenic reactions turned off.	92	36000	74.7	1000000
NE-BF	As NE-SBC, except the repository is backfilled with a coarse aggregate material of approximately 30% porosity. This may increase the structural integrity of the repository and decrease rockfall, but would also decrease the void space available for gas pressurization.	162	5000	74.9	1000000

## Datenanhang: Korrosionsraten und mikrobielle Abbauraten

**Tabelle 20: Abbauraten für Cellulose und Ionenaustauscherharz (20 – 25 °C).** Zusammengestellt aus (Quintessa Ltd. und Geofirma Engineering Ltd., [2011](#)).

Mikrobielle Prozesse	Organisches Material	Abbauraten	
		[a <sup>-1</sup> ]	[mol kg <sup>-1</sup> a <sup>-1</sup> ] <sup>*</sup>
Aerobe Prozesse	Cellulose	1.5*10 <sup>-3</sup>	0.05
	Ionenaustauscherharze	5*10 <sup>-4</sup>	0.038
Anaerobe Prozesse	Cellulose	5*10 <sup>-4</sup>	0.017
	Ionenaustauscherharze	5*10 <sup>-5</sup>	0.0038

\* unsere Annahmen für die Umrechnung in [mol kg<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup>]: vollständige Umsetzung zu Gas; Summenformel für Cellulose: C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (180 g mol<sup>-1</sup>); Summenformel für Ionenaustauscherharze: C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> (104 g mol<sup>-1</sup>).

**Tabelle 21: Korrosionsraten für Metalle** (aus (Quintessa Ltd. und Geofirma Engineering Ltd., [2011](#))).

Bedingung	Metall	Korrosionsrate
		[m a <sup>-1</sup> ]
Aerob, feucht	Karbonstahl und verzinkter Stahl	10-5
	Passivierter Karbonstahl, Edelstahl, Nickelbasislegierungen	10-7
	Zirkonium Legierungen	10-8
Anaerob, feucht	Karbonstahl und verzinkter Stahl	10-6
	Passivierter Karbonstahl, Edelstahl, Nickelbasislegierungen	10-7
	Zirkonium Legierungen	10-8
Anaerob, salin, gesättigt	Karbonstahl und verzinkter Stahl	2*10-6
	Passivierter Karbonstahl, Edelstahl, Nickelbasislegierungen	10-7
	Zirkonium Legierungen	10-8

Notes: The rates in the above table are appropriate for the expected repository environment: pH 5.0-6.5 (except pH 12-13 for the passivated C-steel), temperature of ~ 20 °C, and a Na-Ca-Cl salinity of 170-215 g L<sup>-1</sup>.

In (Geofirma Engineering Ltd. und Quintessa Ltd., [2011](#)) wurde eine durchschnittliche Rate von 250 a<sup>-1</sup> (0.03 h<sup>-1</sup>) für die „mikrobiellen Wasserstoffreaktionen“ angenommen.

---

## 9. Fazit aus der Auswertung der untersuchten Literatur

---

Seit über 30 Jahren wird international an der Problematik der Gasbildung in geologischen Endlagern geforscht. Die Korrosion von Metallen und die damit verbundene Wasserstoffbildung wurde ausführlich untersucht, sowohl experimentell wie auch als Modell. Die gewonnenen Daten werden als relativ realistisch und vertrauenswürdig eingestuft. Die Modellierung der mikrobiellen Gasbildung begann relativ simpel mit linearen Reaktionskinetiken unter der Annahme, dass alles organische Material in einem Lager abgebaut würde. Moderne Modelle sind dynamisch, simulieren biologisch relevante Prozesse durch Monod-Kinetiken und haben einen rekursiven Charakter. Durch die **zunehmende Komplexität der Modelle**, die international entwickelt wurden, ist jedoch meist nicht mehr genau nachvollziehbar, wie die Parameter verrechnet werden und wie das Ergebnis zustande kommt. Die zugrunde liegenden mikrobiellen kinetischen Daten sind mit grossen Unsicherheiten behaftet und stammen von einigen wenigen experimentellen Ansätzen. Eine klassische experimentelle Ermittlung der Reaktionskinetiken gestaltet sich als schwierig, schon aufgrund der **Heterogenität** des Ausgangsmaterials, der Wasserverfügbarkeit und den variierenden Bedingungen innerhalb eines Tiefenlagers. Die bestehenden Unsicherheiten bezüglich biologischer Reaktionen sind derart hoch, dass zum Teil **mathematische Unsicherheitsfaktoren** in die Modellierung eingebracht wurden, die keine fundierte wissenschaftliche Grundlage aufweisen. Biologische Reaktionen sind im Gegensatz zu chemischen Umsätzen von einer Vielzahl von Parametern, wie Porenraum, Nährstoffen, Wasserverfügbarkeit und Adaptationszeiten abhängig. Deshalb ist es schwierig, sichere und verlässliche Vorhersagen zu treffen, und Experimente führen oftmals zu schwer interpretierbaren Negativergebnissen. Die Datenlage für den Celluloseabbau ist relativ umfassend und der Bereich der Umsatzraten ist unter gegebenen definierten Bedingungen gut eingrenzbar. Neuere Daten zu mikrobiellen Gasbildungsraten liegen etwa **um den Faktor 1000 niedriger** als bei Untersuchungen vor dem Jahr 2003. **Für Polymere sind die experimentellen Daten dürftig**. Oftmals werden die Daten einfachhalber aus den Celluloseabbaudaten abgeschätzt, was wissenschaftlich sehr fragwürdig ist, jedoch einer konservativen Abschätzung genügt. Im Nagra-Inventar spielt jedoch weniger die Cellulose, sondern vielmehr organische Polymere, namentlich Polystyrol, eine grosse Rolle. Phase 2 unserer Untersuchungen soll den Fokus auf die wenigen verfügbaren Quellen zum Polymerabbau richten. Zusätzlich sollen natürliche Analoge, sowie thermodynamische Untersuchungen wie die syntrophe Vergärung und **die Interaktionen von Wasserstoff** mit den mikrobiologischen Vorgängen untersucht werden. Eine weitere, viel diskutierte Thematik ist die **Wasserverfügbarkeit** in einem geologischen Endlager. Dieser Punkt bedarf nach unserer Auffassung weiterer Untersuchungen, speziell unter den Bedingungen im Opalinuston.

---

## 10. Literatur

---

- Agg, P. J. (1993). Modelling gas generation in radioactive waste repositories. *Nucl. Energy, Vol. 32, No. 2, pp. 81-87.*
- Askarieh, M. M., Chambers, A. V., Daniel, F. B. D., FitzGerald, P. L., Holtom, G. J., Pilkington, N. J., and Rees, J. H. (2000). The chemical and microbial degradation of cellulose in the near field of a repository for radioactive wastes. *Waste Management* **20**(1), 93-106.
- Beadle, I. R., Humphreys, P., Pettit, C., and Small, J. S. (2001). Integrating microbiology into the Drigg Post-closure radiological safety assessment. *Mat. Res. Soc. Proc.*(665).
- Bennett, D. G., Crawford, M.B. Higgs, J.J.W. and Wickham, M.W. (2001). Development of a Near-Field Database to Support Low-Level Waste Management PA at Dounreay. *Galson Sciences Limited Report for UKAEA Dounreay. 9930c-3. Version 1.1, Draft, 31 January 2001.*
- BNFL (2000). Status Report on the Development of the 2002 Drigg Post-Closure Safety Case. British Nuclear Fuels plc., Sellafield.
- BNFL (2002). Drigg Post-Closure Safety Case: Near-Field Biogeochemistry. BNFL, September 2002.
- Boyle, W. C. (1977). Energy recovery from sanitary landfills. In: *Microbial Energy Conversion*, Schlegel A., Barnea (Hrsg.), UNITAR, pp. 119-138.
- Bracke, G., and Müller, W. (2003). Modelling the Gas Generation of Intermediate and Low Level Radioactive Wastes. *ASME 2003 9th International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation (ICEM2003 September 21–25, 2003, Oxford, England , Paper no. ICEM2003-4512 pp. 811-816, doi:10.1115/ICEM2003-4512*
- Brandberg, S., and Wiborgh, M. (1982). Langtidsförändringar i SFR; SKB SFR 81-10. *Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.*
- Brush, L. H. (1995). Systems Priority Method – Iteration 2 Baseline Position Paper: Gas Generation in the Waste Isolation Pilot Plant. *Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM.*
- Brush, L. H., and Roselle, G. T. (2006). Geochemical Information for Calculation of the MgO Effective Excess Factor. *SNL/WIPP Records Center File Code: WIPP:1.4.1.2:PA:QA-L:543621. November 17, 2006.*
- Brush, L. H., Xiong, Y., Garner, J. W., Ismail, A., and Roselle, G. T. (2006). Consumption of Carbon Dioxide by Precipitation of Carbonate Minerals Resulting from Dissolution of Sulfate Minerals in the Salado Formation In Response to Microbial Sulfate Reduction in the WIPP. *SNL/WIPP Records Center File Code: WIPP:1.4.1.2:PA:QA-L:543621.*
- Buswell, A. M. (1936). Anaerobic fermentations, Div. State Water Survey. Bull. No. 32, University of Illinois p. 193.
- Calder, N., Avis, J., P., H., King, F., Suckling, P., and Walsh, R. (2009). Postclosure Safety Assessment (V1): Gas Modelling; NWMO DGR-TR-2009-07. *Nuclear Waste Management Organization (NWMO), Toronto, Canada.*

- Chapman, N., Apted, M., Glasser, F., Kessler, J., and Voss, C. (2000). Deep Repository for Long-lived Low- and Intermediate-level Waste in Sweden (SFL 3-5); An International Peer Review of SKB's Preliminary Safety Assessment; SKI Report 00:41. *Swedish Nuclear Power Inspectorate (SKI)*.
- Committee On The Waste Isolation Pilot Plant (2001). "Improving Operations And Long-term Safety Of The Waste Isolation Pilot Plant: Final Report." (B. o. R. W. Management, Ed.) Commission on Geosciences, Environment, and Resources, National Research Council, NATIONAL ACADEMY PRESS, Washington, D.C.
- DOE (2009). Title 40 CFR Part 191 Subparts B and C Compliance Recertification Application for the Waste Isolation Pilot Plant Appendix PA-2009 Performance Assessment. *US DOE, DOE/WIPP-09-3424, Carlsbad, NM*.
- Francis, A. J., Gillow, J. B., and Giles, M. R. (1997). Microbial Gas Generation Under Expected Waste Isolation Pilot Plant Repository Conditions. Contractor report SAND96-2582, UC-721. *Department of Applied Science, Brookhaven National Laboratory, Prepared by Sandia National Laboratories Albuquerque, New Mexico 87185 and Livermore, California 94550*.
- Geofirma Engineering Ltd. and Quintessa Ltd. (2011). Postclosure Safety Assessment: Gas Modelling; NWMO DGR-TR-2011-31. *Nuclear Waste Management Organization (NWMO), Toronto, Canada*.
- Gillow, J., and Francis, A. J. (2003). Microbial Gas Generation under expected Waste Isolation Pilot Plant repository conditions (Rev. 0, Oct. 6), Final Report. *ERMS532877, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY*.
- Hansen, C. W., Brush, L. H., Gross, M. B., Hansen, F. D., Park, B.-Y., Stein, J. S., and Thompson, T. W. (2004). Effects of Supercompacted Waste and Heterogeneous Waste Emplacement on Repository Performance, Rev. 2." Analysis report, January 19, 2004. Sandia National Laboratories. ERMS 533551.
- Hoch, A., and Rodwell, W. R. (2003). Gas Generation Calculations for Generic Documents Update, 2003. Serco Assurance report SA/ENV-0514.
- Hooker, P. J. (2007). A Review of the Decomposition of Organics and Gas Generation Rates, Report 0723-1, Document AN 07-332 / Appendix. *Galson Sciences LTD, Rutland, UK*.
- Humphreys, P., McGarry, R., Hoffmann, A., and Binks, P. (1997). DRINK: a biogeochemical source term model for low level radioactive waste disposal sites. *FEMS Microbiology Reviews* **20**, 557–571.
- Kannen, H., and Müller, W. (1999). Gas Generation of Radioactive Wastes – Comparison Between Laboratory Experiments and Measurements on Real Waste, in Radioactive Waste Management and Environmental Remediation, ICEM Conference Proceedings, Nagoya, Japan, Sept. 26-30, 1999, ASME 1999.
- Kekki, T., and Tiitta, A. (2000). Evaluation of the radioactive waste characterisation at the Olkiuoto nuclear power plant; STUK-YTO-TR 162. *Säteilyturvakeskus (STUK); Radiation and nuclear safety authority*.
- McCarty, P. L., and Mosey, F. E. (1991). MODELING OF ANAEROBIC-DIGESTION PROCESSES (A DISCUSSION OF CONCEPTS). *Water Science and Technology* **24**(8), 17-33.

- McGenity, T. J. (2010). Methanogens and Methanogenesis in Hypersaline Environments. In "Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology" (K. N. Timmis, Ed.), pp. 665-680. Springer Berlin Heidelberg.
- Molecke, M. (1979). Gas Generation from transuranic waste degradation: Data summary and interpretation. *Report SAND78-1245, Albuquerque, New Mexico.*
- Molecke, M. (1980). Degradation of transuranic-contaminated wastes under geologic isolation conditions. *Conf. Abstract IAEA-SM-246/37, Conference: International symposium on the management of alpha-contaminated wastes, Vienna, Austria, 2 Jun 1980.*
- Moreno, L., K. Skagius, S. Södergren, and M. Wiborgh (2001). Project SAFE; Gas Related Processes in SFR, SKB Report SKB R-01-11.
- Nagra (2004). Effects of Post-disposal Gas Generation in a Repository for Spent Fuel, High-level Waste and Long-lived Intermediate Level Waste Sited in Opalinus Clay. Nagra Technical Report NTB 04-06. *Nagra, Wetingen, Switzerland.*
- Nirex (2001). Generic Post-closure Performance Assessment, Nirex Report N/031, 2001.
- Nirex (2003). Generic Repository Studies. Generic Post-closure Performance Assessment. Design. Nirex Report No. N/080. *UK Nirex Limited, Harwell, UK.*
- Quintessa Ltd. and Geofirma Engineering Ltd. (2011). Postclosure Safety Assessment: Data; NWMO DGR-TR-2011-32. *Nuclear Waste Management Organization (NWMO), Toronto, Canada.*
- Rodwell, W., and Norris, S. (2003). A thematic Network on Gas Issues in Safety Assessment of Deep Repositories for Radioactive Waste (GASNET), Final Report on the Treatment in Safety Assessment of Issues Arising from Gas Generation. *European Commission, Nuclear Science and Technology.*
- Rodwell, W. R. (2003). Specification of a Simplified Model of Gas Generation from Radioactive Wastes, A Report produced for United Kingdom Nirex Ltd. *Serco Assurance, 424.4 Harwell IBC.*
- Skagius, K., Lindgren, K., and Pers, K. (1999). Gas Generation in SFL 3-5 and Effects on Radionuclide Release. SKB R-99-16. *Svensk Kärnbränslehantering AB, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, SE-102 40 Stockholm Sweden.*
- Small, J., Nykyri, M., Helin, M., Hovi, U., Sarlin, T., and Itävaara, M. (2008). Experimental and modelling investigations of the biogeochemistry of gas production from low and intermediate level radioactive waste. *Applied Geochemistry* **23**(6), 1383-1418.
- Small, J. S., Abratis, P. K., Beadle, I. R., Johnstone, T. L., Kelly, P., Pettit, C. L., and Stevens, G. A. (2004). A comparison of site characterisation data and modelling results from a radiological assessment of the Drigg low level radioactive waste disposal site. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **807**, 905 - 910.
- Small, J. S., Nykyri, M., Paaso, N., Hovi, U., Itävaara, M., and Sarlin, T. (2006). Testing of a near-field biogeochemical model against data from a large-scale gas generation experiment. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **932**, 111-118.
- Suckling, P., Calder, N., Humphreys P., Frase, K., and Leung, K. (2009). The development and use of T2GGM: a gas modelling code for the postclosure safety assessment of opg's proposed I&ilw

- deep geologic repository, Canada. *Proceedings of the ASME 12th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management-CD-ROM.*, 1-10.
- Telander, M. R., and R.E. Westerman, (1997). Hydrogen Generation by Metal Corrosion in Simulated Waste Isolation Pilot Plant Environments. *Report SAND96-2538, Albuquerque, New Mexico.*
- US Department of Energy (DOE) (2004). Title 40 CFR Part 191 Subparts B and C Compliance Recertification Application 2004, Attachment DOE/WIPP 2004-3231, Chapter 6, Carlsbad Field Office, Carlsbad, NM.
- US Department of Energy (DOE) (2006). Title 40 CFR Part 191 Subparts B and C Compliance Recertification Application for the Waste Isolation Pilot Plant Application of Release Limits (40 CFR § 194.31). US Department of Energy DOE/WIPP 2004-3231, Carlsbad Field Office, Carlsbad, New Mexico, March 2004., Docket A-98-49, Item II-B2-27.
- US Department of Energy (DOE) (2009a). Response to Environmental Protection Agency Letter Dated May 21, 2009 Regarding Compliance Recertification Application (C. F. O. Department of Energy, Carlsbad, NM, Ed.).
- US Department of Energy (DOE) (2009b). Title 40 CFR Part 191 Subparts B and C, Compliance Recertification Application for the Waste Isolation Pilot Plant, Appendix MASS-2009, Performance Assessment, Modeling Assumptions. *In "United States Department of Energy, Waste Isolation Pilot Plant, Carlsbad Field Office, Carlsbad, NM".*
- US\_Department\_of\_Energy\_(DOE) (2004). Title 40 CFR Part 191 Compliance Recertification Application for the Waste Isolation Pilot Plant, Vol. 1-8. DOE/WIPP 2004-3231. Carlsbad, NM.
- US\_Department\_of\_Energy\_(DOE) (2009). Title 40 CFR Part 191 Subparts B and C, Compliance Recertification Application for the Waste Isolation Pilot Plant, Appendix MASS-2009, Performance Assessment, Modeling Assumptions. *United States Department of Energy, Waste Isolation Pilot Plant, Carlsbad Field Office, Carlsbad, NM.*
- Van Loon, L. R., and Glaus, M. A. (1998). Experimental and Theoretical Studies on Alkaline Degradation of Cellulose and its Impact on the Sorption of Radionuclides. Nagra Technical Report NTB 97-04. *PSI, Würenlingen and Villigen.*
- Vaughn, P. (2006). "Impact of gas generation on the performance of the waste isolation pilot plant." *Gas Transport in Porous Media, Theory and Applications of Transport in Porous Media, 2006, Volume 20, Part 3, 385-406, DOI: 10.1007/1-4020-3962-X\_24 (W. S. W. Clifford K H, Ed.) Springer.*
- Vercammen, K. (2000). Complexation of Calcium, Thorium and Europium by  $\alpha$ -Isosaccharinic Acid under Alkaline Conditions. *Dissertation ETH Zürich, Diss. ETH No. 13466.*
- Wang, Y. (2002). Experimental study of microbial gas generation under WIPP-relevant humid conditions. *Sandian National Laboratories, report TP-02-06.*
- Wang, Y., and Brush, L. (1996). Estimates of Gas-Generation Parameters for The Long-Term WIPP Performance Assessment. Memorandum to Martin S. Tierney, January 26, 1996. Albuquerque, NM. *Sandia National Laboratories. ERMS 231943.*
- Wiborgh, M. (1995). Prestudy of final disposal of long-lived low and intermediate level waste. *Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company (SKB), Technical Report TR 95-03.*

Wiborgh, M., Höglund, L. O., and Pers, K. (1986). Gas Formation in a L/LW Repository and Gas Transport in the Host Rock. Nagra Technical Report NTB 85-17. *Kemakta Consult AB, Stockholm, Schweden.*