



DISKUSSIONSPAPIER der Entsorgungskommission

Diskussionspapier zur Kontroverse um die Verwendung kupferbeschichteter Behälter für die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung.....	2
2	Beratungshergang	2
3	Die Bedeutung des Behältermaterials für die Langzeitsicherheit eines Endlagers für hochradioaktive Abfallstoffe.....	3
4	Kupferkontroverse.....	4
5	Mechanismen der Kupferkorrosion	5
5.1	Korrosion in Kontakt mit sauerstofffreiem Wasser	6
5.2	Korrosion in Gegenwart von Sulfid	9
6	Fazit und Schlussfolgerungen für das deutsche Standortauswahlverfahren.....	11
7	Literatur.....	15

1 Einleitung

Im Rahmen des in Deutschland laufenden Standortauswahlverfahrens werden unterschiedliche Endlagerkonzepte in den Wirtsgesteinen Steinsalz, Tongestein und Kristallingestein diskutiert. In einigen für Deutschland relevanten Konzepten könnten neben anderen international diskutierten Behälterkonzepten auch kupferbeschichtete bzw. kupferummantelte Behälter eine Rolle spielen (siehe auch [1]). Schwedische Wissenschaftler hatten vor einiger Zeit die Korrosionsresistenz von Kupferbeschichtungen, wie sie im skandinavischen KBS-3-Konzept für die Endlagerung von abgebrannten Kernbrennstäben vorgesehen sind, angezweifelt. Entsprechende Veröffentlichungen führten zu einer internationalen wissenschaftlichen Kontroverse zum Korrosionsverhalten von Kupfer unter anaeroben Bedingungen. Dies war Anlass für die ESK, sich mit diesem Thema zu befassen. Das vorliegende Diskussionspapier skizziert die relevanten Prozesse des Kupferverhaltens unter Endlagerbedingungen, die sich aus den kontroversen Diskussionen ergebenden Erkenntnisse und mögliche Konsequenzen für das deutsche Standortauswahlverfahren.

2 Beratungshergang

In ihrer 76. Sitzung am 16./17.05.2019 hat die ESK die Ad-hoc-Arbeitsgruppe KUPFERBEHÄLTER (AG KUBE) eingerichtet und sie gebeten, die Problemfelder und die relevanten Fragestellungen im Hinblick auf die Kontroverse um die Verwendung kupferbeschichteter Behälter für die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle zusammenzustellen, sie mit der ESK abzustimmen und auf dieser Grundlage ein Diskussionspapier anzufertigen. Auf der 77. ESK-Sitzung am 05.09.2019 stellte die Ad-hoc-Arbeitsgruppe ein Konzept vor. Nach Diskussion des Konzepts einigte sich die ESK darauf, in dem Papier folgende Fragen zu behandeln:

- 1 Kann nach dem vorliegenden Stand von Wissenschaft und Technik Kupfer als ein Material angesehen werden, das im Kontakt mit reinem, sauerstofffreiem Wasser thermodynamisch stabil ist, und bei dem Korrosion unter diesen Bedingungen vernachlässigbar ist?
- 2 Wie beurteilt die ESK die Relevanz einer kinetisch kontrollierten Kupferkorrosion in sulfidhaltigen Grundwässern für den Sicherheitsnachweis eines Endlagers? Welche Implikationen hat dies für das deutsche Standortauswahlverfahren?
- 3 Können die für das schwedische Sicherheitskonzept getroffenen Schlussfolgerungen und Annahmen auf die Randbedingungen des deutschen Auswahlverfahrens übertragen werden? Welche weiteren Untersuchungen/Entwicklungen wären ggf. notwendig, damit die schwedischen Schlussfolgerungen für das deutsche Auswahlverfahren nutzbar gemacht werden können?

Zu diesem Thema wurde Herr Bo Strömberg von der schwedischen Strahlenschutzbehörde (SSM) zur 74. Sitzung des ESK-Ausschusses ENDLAGERUNG RADIOAKTIVER ABFÄLLE (EL) am 19.06.2020 zu einem Vortrag eingeladen. Die sich aus dem Vortrag und den anschließenden Diskussionen ergebenden Aspekte flossen in das Diskussionspapier mit ein.

3 Die Bedeutung des Behältermaterials für die Langzeitsicherheit eines Endlagers für hochradioaktive Abfallstoffe

Die Anforderungen an einen Behälter für hochradioaktive Abfallstoffe werden in einer Empfehlung der Entsorgungskommission beschrieben [2]. Sie richten sich nach den Erfordernissen, die durch das Endlagerkonzept in einem bestimmten Wirtsgestein bestimmt werden. Im Wirtsgestein Steinsalz werden an den Behälter im Wesentlichen Anforderungen gestellt, die sich auf den Betrieb des Endlagers, auf eine vom Gesetz geforderte eventuelle Rückholung sowie die Ermöglichung einer Bergung beziehen [3]. Im Wirtsgestein Tongestein übernimmt der Behälter für einen Zeitraum von einigen tausend Jahre nach Einlagerung und Verschluss des Endlagers die Funktion des Einschlusses der radioaktiven Abfälle. Für den Zeitraum danach ist der Einschluss durch das Wirtsgestein im Verbund mit der geotechnischen Barriere zu leisten [4].

In den Konzepten, die in Schweden, Finnland und Kanada für die Endlagerung von abgebranntem Kernbrennstoff im kristallinen Wirtsgestein vorgesehen sind, kommt dem Behälter im Verbund mit dem Versatzmaterial („Puffer“) eine deutlich längerfristige Schutzfunktion zu [5]. Quellfähiger Bentonit wird eingesetzt, um einen advektiven Grundwassertransport im klüftigen Gestein zu limitieren und den möglichst korrosionsresistenten Behälter zu schützen. Die vorgesehene Lebensdauer des Behälters („design life time“) beträgt mindestens 100.000 Jahre [5].

Im skandinavischen KBS-3-Konzept ist geplant, abgebrannte Kernbrennelemente in einem mit einer Kupferauflage versehenen Gusseisenbehälter einzulagern. Der dickwandige Gusseisenbehälter übernimmt die Funktion einer mechanischen Stabilisierung. Die Kupferauflage dient als Korrosionsschutz und hat nach derzeitigen Planungen eine Dicke von 5 cm. Allerdings wird international auch über „cold spray“ Beschichtungen diskutiert, bei denen die Dicke der Kupferauflage nur wenige mm beträgt [6]. Der kupferbeschichtete Behälter bildet im Verbund mit einem aus quellfähigem Bentonit bestehenden Puffer die wesentliche Barrierenkomponente, die für den Einschluss der radioaktiven Abfälle sorgt. Zur Langzeitbeständigkeit dieses Barrierensystems in einem Endlager im kristallinen Wirtsgestein tragen nach [5] eine Reihe von Faktoren bei:

- ein begrenzter diffusiver Stofftransport von und zur Behälteroberfläche durch den kompaktierten Bentonit,
- Unterdrückung mikrobieller Aktivitäten in der Nanoporenstruktur des den Behälter umgebenden kompaktierten Bentonits,
- reduzierende geochemische (anaerobe) Bedingungen im Endlagernahfeld,
- geringe Bildung von Radiolyseprodukten an der Oberfläche des dickwandigen Behälters,
- die thermodynamische Stabilität des Kupfers in sauerstofffreier wässriger Lösung (in Abwesenheit von Sulfid),
- begrenzte Verfügbarkeit von Sulfid im Bentonit und im umgebenden Grundwasser,
- die Abwesenheit schneller Lochfraßkorrosions- und Spannungsrissvorgänge und
- strukturelle Stabilität des dickwandigen Behälters.

Die Verwendung eines kupferbeschichteten Behälters für hochradioaktive Abfallstoffe kann auch für Endlagerkonzepte in anderen Wirtsgesteinen als Kristallingestein sinnvoll sein. Druckaufbau durch den bei der anaeroben Eisenkorrosion entstehenden Wasserstoff wird verschiedentlich als eine mögliche Bedrohung für die Integrität geotechnischer und geologischer Barrieren diskutiert (siehe z. B. [7]). Erreicht der Gasdruck

den Bereich des aufliegenden lithostatischen Drucks, besteht die Möglichkeit der Bildung von Fluidwegsamkeiten. Alternativ zum Schweizer Referenzbehälterkonzept (aus geschmiedetem Kohlenstoffstahl) untersucht z. B. die NAGRA daher u. a. auch kupferbeschichtete Behälter [8]. In einem Endlager im Tongestein ließe sich durch Verwendung kupferbeschichteter Behälter die Gasentwicklung und damit der Aufbau relevanter Drücke deutlich verringern (siehe z. B. [9]).

An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass international auch Endlagerkonzepte in kristallinem Wirtsgestein in Erwägung gezogen werden, die keine kupferbeschichteten Behälter vorsehen (Tschechische Republik, Russland, Volksrepublik China). Von der tschechischen Organisation für die Entsorgung radioaktiver Abfälle (SURA) werden z. B. derzeit u. a. auch doppelwandige Behälter, bestehend aus einem inneren Aufbau aus rostfreiem Stahl, der von einer äußeren Hülle aus Kohlenstoffstahl umgeben ist, diskutiert [10]. Die äußere Behälterschale soll die Funktion eines Korrosionszuschlags zum Schutz des inneren Behälters für einen Zeitraum von 10.000 Jahre übernehmen. Dieses System gilt als „corrosion acceptable concept“, wobei die erwarteten Korrosionsraten (im $\mu\text{m/a}$ Bereich) deutlich über denen liegen, die für ein „corrosion resistance concept“ z. B. unter Verwendung eines kupferbeschichteten Behälters bekannt sind (im nm/a Bereich). Im Folgenden liegt der Fokus auf der Betrachtung eines „corrosion resistance concept“ mit einem kupferbeschichteten Behälter.

4 Kupferkontroverse

Eine Forschergruppe um Gunnar Hultquist an der Königlichen Technischen Hochschule (KTH) in Stockholm veröffentlichte 1986 eine Studie, in der sie die Annahme anzweifelt, dass Kupfer unter anaeroben Bedingungen thermodynamisch stabil sei [11]. In der Folge entwickelte sich daraus eine wissenschaftliche Kontroverse, die bis in die Gegenwart reicht und die nicht nur die anaerobe Kupferkorrosion, sondern auch weitere Korrosionsprozesse thematisiert. Die schwedische Abfallentsorgungsorganisation SKB nahm sich dieses Themas im Rahmen eines umfangreichen experimentellen und theoretischen Forschungsprogramms unter Beteiligung verschiedener Universitäten an [12]. Das Swedish National Council for Nuclear Waste (SNC) empfahl 2017 in seiner Stellungnahme u. a., die kritischen Aspekte der Kupferkorrosion auch weiterhin in Forschungsprogrammen zu bearbeiten. Auch der Swedish Lands and Environment Court fordert in seiner Stellungnahme an die schwedische Regierung vom Januar 2018 weitergehende Untersuchungen zur Langzeitstabilität der Endlagerbehälter [13]. Im Einzelnen betrifft dies folgende Aspekte:

- Kupferkorrosion in sauerstofffreiem Wasser,
- Lochfraßkorrosion, die durch die Einwirkung von Sulfid im Grundwasser und durch den sogenannten „Saunaeffekt“¹ hervorgerufen werden kann [14, 15, 16],
- Spannungsrissskorrosionsprozesse durch Reaktion mit Sulfid auch im Zusammenhang mit dem „Saunaeffekt“,
- Wasserstoffversprödung und
- Strahlungseinfluss auf Korrosionsprozesse und Wasserstoffversprödung.

¹ Unter „Saunaeffekt“ wird verstanden, dass während der Phase, in der im Einlagerungsbereich erhöhte Temperaturen (bis zu 90 °C an der Behälteroberfläche) herrschen und die Bentonitbarriere noch nicht gesättigt ist, eine Aufkonzentration von Salzen an der Behälteroberfläche auftreten könnte. Diese könnte möglicherweise die Kupferkorrosion verstärken.

Im Unterschied dazu äußerte die schwedische Genehmigungsbehörde im kerntechnischen Bereich (SSM) in ihrer Empfehlung zum Genehmigungsantrag der SKB keine grundlegenden Bedenken bzgl. der Kupferkorrosion unter anaeroben Bedingungen [17].

Die SKB nahm zu den Fragen des Swedish Lands and Environment Court in Form eines Berichts mit ergänzenden Angaben zu Aspekten der Behälterintegrität Stellung [12] und erläutert, dass der anaeroben Kupferkorrosion keine hohe Relevanz eingeräumt wird, da selbst bei den von den KTH Wissenschaftlern postulierten hohen Reaktionsraten nur mit einer Kupferkorrosion von etwa 1 mm über den Zeitraum von 1 Million Jahren zu rechnen ist. Die SSM beurteilt den SKB-Bericht in ihrer Stellungnahme positiv [18]. In seiner Begutachtung des Forschungs- und Entwicklungsprogramms der SKB aus dem Jahr 2019 spricht das SNC wiederum Empfehlungen bzgl. Forschung zum Thema Behälterkorrosion aus [19]. Es empfiehlt der SKB, spezifische Fragestellungen zu Teilaspekten der Kupferkorrosion durch Sulfid, der strahleninduzierten Korrosion und der Spannungskorrosionsrissbildung zu bearbeiten. Interessanterweise führt das SNC das Problem der anaeroben Kupferkorrosion in seinen jüngsten Empfehlungen nicht mehr auf und folgt damit der Einschätzung der SSM.

Die letztliche Entscheidung der schwedischen Regierung über das Endlagerprojekt wird im Jahr 2022 erwartet.

5 Mechanismen der Kupferkorrosion

Im Rahmen der schwedischen Sicherheitsbetrachtungen wurden, wie bereits oben beschrieben, eine Reihe von Prozessen betrachtet und bewertet, die möglicherweise die Stabilität der Kupfereauflage eines Endlagerbehälters durch Korrosion beeinträchtigen könnten. Sie lassen sich unterschiedlichen Phasen der zeitlichen Endlagerentwicklung (siehe Abb. 1) zuordnen [20, 21, 22].

- 1 Aerobe Korrosion vor der Einlagerung ins Endlager.
- 2 Aerobe Korrosion inkl. Spannungsrisskorrosion in der ungesättigten geotechnischen Barriere (Bentonit) in Gegenwart von Restsauerstoff, der während eines Zeitraums von einigen Jahrzehnten bis Jahrhunderten nach der Einlagerung verbraucht sein wird.
- 3 Anaerobe Korrosion inkl. Spannungsrisskorrosion in ungesättigtem Bentonit bei erhöhten Temperaturen (bis zu 90 °C an der Behälteroberfläche) insbesondere durch den Einfluss der Aufkonzentration von Salzen durch den sogenannten „Saunaeffekt“ über einen Zeitraum von einigen hundert bis tausend Jahren nach Einlagerung [16].
- 4 Anaerobe Korrosion durch Einwirkung von Sulfid (Flächenkorrosion, Lochfraßkorrosion, mikrobieller Einfluss) über den gesamten Zeitraum anaerober Bedingungen [23 , 24].
- 5 Strahlungseffekte (bis zum Zerfall der wichtigsten Spaltprodukte) [25].

Weitere untersuchte Prozesse waren Einflüsse elektromagnetischer Streufelder ausgehend von Hochspannungsleitungen [26] und mechanische Veränderungen des Kupfermaterials (Wasserstoffversprödung und Kaltverformung).

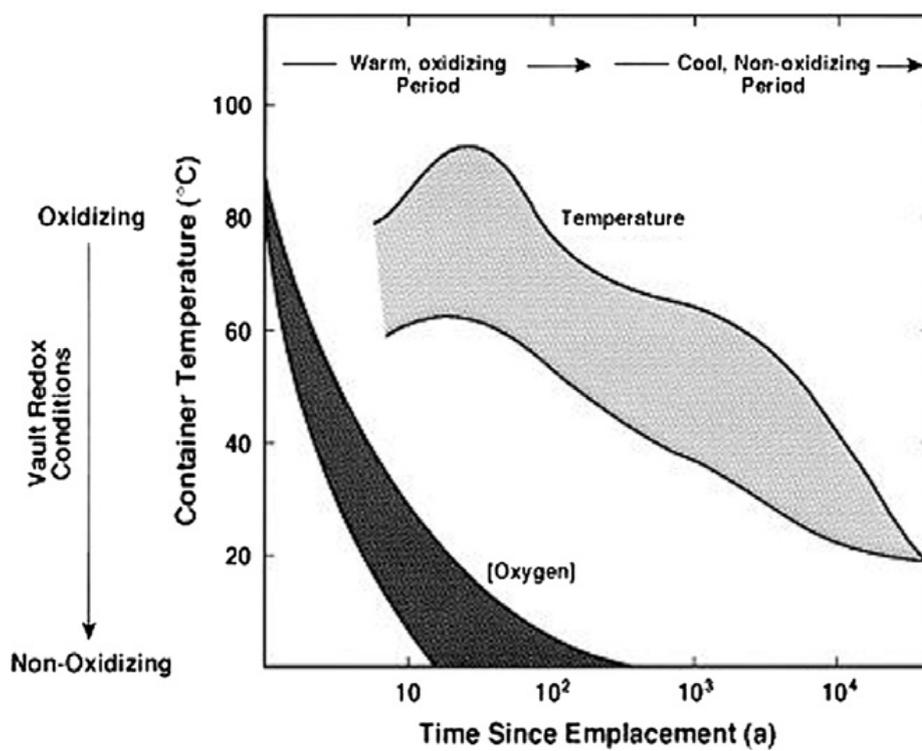


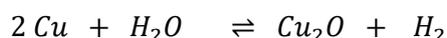
Abb. 1: Schematische Darstellung der Entwicklung physikalisch-chemischer Bedingungen im Einlagerungsbereich. Die Abbildung zeigt den Übergang von anfänglich warmen und oxidierenden Bedingungen zu kühlen nicht oxidierenden (anaeroben) Bedingungen (aus [20]).

Das Diskussionspapier fokussiert im Folgenden auf die zwei folgenden Aspekte:

- die anaerobe Kupferkorrosion, da sie im Zentrum der „Kupferkontroverse“ stand, und
- die sulfidinduzierte Korrosion, die allgemein als relevanter Mechanismus der Langzeit-Kupferkorrosion unter Endlagerbedingungen anerkannt ist.

5.1 Korrosion in Kontakt mit sauerstofffreiem Wasser

Basierend auf dem Standardmodell der Thermodynamik lässt sich das System Cu-H₂O über das Gleichgewicht



beschreiben. Die Standard Gibbs Reaktionsenergie berechnet sich nach:

$$\Delta G^\circ = \Delta_f G^\circ (\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{cr})}) + \Delta_f G^\circ (\text{H}_2) - \Delta_f G^\circ (\text{H}_2\text{O}) - 2 \Delta_f G^\circ (\text{Cu}_{(\text{cr})})$$

Legt man die Standard Gibbs Bildungsenergien $\Delta_f G^\circ$ für die einzelnen Spezies zugrunde (siehe Tabelle 1), ergibt sich für die Standard Gibbs Reaktionsenergie ein Wert von $\Delta G^\circ = 91,1$ kJ/mol.

Tabelle 1: Standard Gibbs Bildungsenergien $\Delta_f G^\circ$ für das Cu-H₂O und Cu-H₂S System [27].

Spezies	$\Delta_f G^\circ$ [kJ/mol]
Cu ²⁺ (aq)	65,5
Cu ⁺ (aq)	50,0
Cu ₂ O (cr)	-146,0
CuO (cr)	-129,7
Cu ₂ S (cr)	-86,2
CuS (cr)	-53,6
CuSO ₄ (cr)	-662,2
Cu (cr)	0
HS ⁻ (aq)	-16,3
H ⁺ (aq)	0
H ₂ (g)	0
H ₂ O (l)	-237,1
OH ⁻ (aq)	-157,2

Im Gleichgewicht gilt: $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$ (R=8,314471 J/mol K; T= absolute Temperatur)

mit
$$K^\circ = \frac{a_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{Cu}_2\text{O}}}{a_{\text{Cu}}^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$
,

wobei $a_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1$, $a_{\text{Cu}} = 1$ und $a_{\text{H}_2\text{O}}$ in stark verdünnten Systemen nahezu den Wert 1 annimmt. Es folgt $\Delta G^\circ = -RT \ln p_{\text{H}_2}$ und für den Gleichgewichtswasserstoffpartialdruck errechnet sich für T = 298,15 K ein Wert von etwa 10⁻¹⁶ bar, d. h. ist im betrachteten System ein Wasserstoffpartialdruck von 10⁻¹⁶ bar erreicht, kommt die „Korrosionsreaktion“ zum Stillstand, es wird kein weiteres Kupfer umgesetzt. Das insgesamt umgesetzte Kupfer ist vernachlässigbar gering. Erhöht man die Ionenstärke im System und verringert damit die Wasseraktivität auf Werte < 1 hat dies geringere Gleichgewichtspartialdrucke für Wasserstoff zur Folge. Daraus folgt, dass basierend auf dem thermodynamischen Daten Kupfer im sauerstofffreien Wasser stabil ist. Deutlich wird dies ebenfalls im Redoxpotential-pH-Diagramm des Systems Cu-H₂O (Abb. 2). Unter den Redoxbedingungen in einem Endlager ist Kupfer stabil.

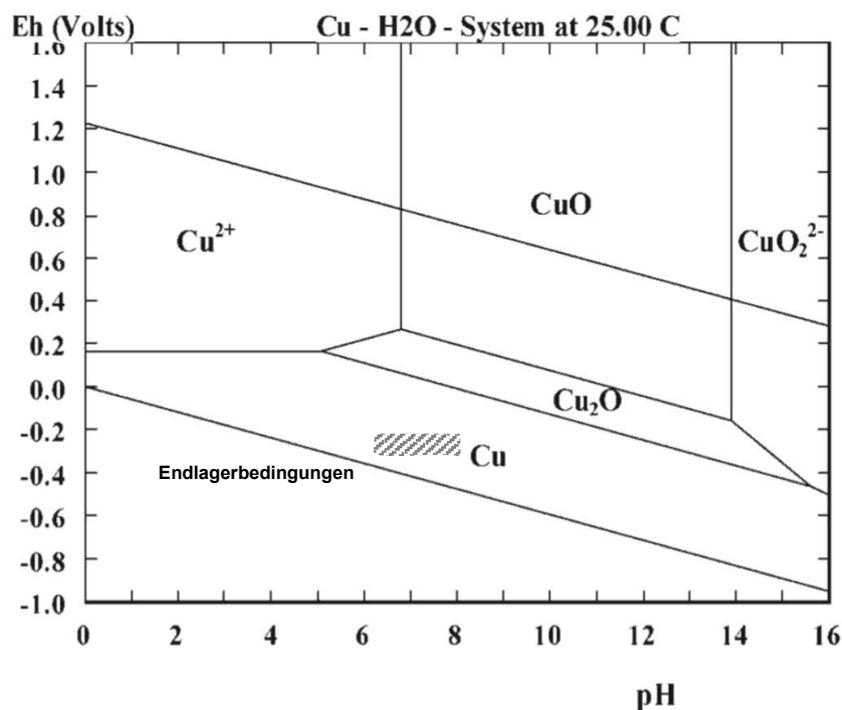


Abb.2: Redoxpotential-pH-Diagramm des Systems Cu-H₂O (aus [5]); Redoxpotential-pH-Bereich der Endlagerbedingungen nach Verschluss und Bentonitsättigung aus [21].

Deutlich höhere Gleichgewichtswasserstoffpartialdrucke und damit merkliche Kupferkorrosion wären nur denkbar, wenn sich entweder eine andere feste Phase mit entsprechend anderen Standard Gibbs Bildungsenergien oder starke Cu(I)-Komplexe in der wässrigen Phase bilden würden. Letzteres lässt sich nach heutigem Kenntnisstand und nach der allgemein akzeptierten Datenlage [27] ausschließen. Zur Bildung einer alternativen festen Cu-Phase (Korrosionsprodukt) hat sich in den letzten Jahren eine kontroverse Diskussion entwickelt.

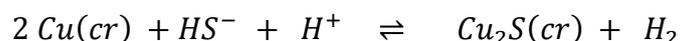
Experimentelle Untersuchungen von Hultquist et al. [11] zur Kupferkorrosion ergaben um viele Größenordnungen höhere Wasserstoffpartialdrucke im System Cu-H₂O von bis ca. 1 mbar. In der Studie wird geschlossen, dass die Kupferkorrosion über einen anderen Mechanismus abläuft und sich eine Kupferhydroxid-Festphase bildet, z. B. CuOH oder Kupfer-Hydroxyoxide. Solche oder ähnlich zusammengesetzte feste Phasen wurden von den Autoren zwar postuliert, konnten jedoch bisher nicht nachgewiesen werden und somit auch keine Standard Gibbs Bildungsenergie für die postulierten Phasen experimentell ermittelt werden. Es gibt lediglich theoretische Abschätzungen für die Gibbs Reaktionsenergie für solch eine postulierte Reaktion.

Basierend auf Experimenten im Auftrag von SKB [28] konnte gezeigt werden, dass die gemessenen deutlich erhöhten Wasserstoffpartialdrucke mit hoher Wahrscheinlichkeit auf andere Quellen als die Korrosionsreaktion zurückzuführen sind, z. B. auf im metallischen Kupfer gelösten Wasserstoff.

Auch in sulfidfreien mineralisierten Grundwässern lässt sich anhand der thermodynamischen Daten die Stabilität von Kupfer zeigen. Zwar können sich abhängig von der Konzentration komplexierender Anionen im Grundwasser stabile Cu-Komplexe in der wässrigen Phase bilden, wie z. B. Chloro- oder Carbonatkomplexe, die Korrosionsresistenz von Kupfer wird dadurch nur marginal beeinflusst. Experimentell konnte gezeigt werden, dass selbst in hochkonzentrierten Chloridlösungen (4,5 mol/L) die langfristigen Korrosionsraten von kupferbeschichteten Behältern < 1 nm/a betragen [24, 29].

5.2 Korrosion in Gegenwart von Sulfid

Sulfid reagiert mit elementarem Kupfer gemäß der Gleichung:



Mit den Daten aus Tabelle 1 ergibt sich eine Standard Gibbs Reaktionsenergie von $\Delta G^\circ = -69,9$ kJ/mol. Im Unterschied zur Situation in sauerstofffreiem Wasser in Abwesenheit von Sulfid liegt das Reaktionsgleichgewicht auf der rechten Seite, d. h. Kupfer ist in Gegenwart von Sulfid thermodynamisch instabil. Es bilden sich Sulfidminerale wie Chalkosin ($\text{Cu}_2\text{S}(cr)$), Covellin ($\text{CuS}(cr)$) und Djurleit ($\text{Cu}_{1,9375}\text{S}(cr)$) [30]. Abb. 3 veranschaulicht diese Tatsache für die zu erwartenden Redox- und pH-Bedingungen in Einlagerungsbereichen nach Verschluss des Endlagers. Nicht das elementare Kupfer, sondern Kupfersulfid ist stabil.

Sofern schwerlösliche sulfidische Korrosionsprodukte die gesamte Kupferoberfläche bedecken, können sie als Passivierungsschicht diese gegen weitere Korrosion schützen. Eine gleichmäßig flächendeckende Ausbildung einer solchen Passivierungsschicht kann jedoch nicht vorausgesetzt werden, ebenso lässt sich eine Beschädigung der Schicht nicht ausschließen. Damit besteht die Gefahr von Lochfraßkorrosion, bei der die Kupferhülle lokal stark angegriffen werden kann. Langzeitprognosen für Korrosionsraten werden dadurch weniger belastbar, so dass Lochfraßkorrosion nach Möglichkeit ausgeschlossen werden muss. Lokale Korrosionsprozesse könnten auch als Folge der Umwandlung der unter den anfänglichen oxidischen Bedingungen gebildeten Kupferoxidschicht in Kupfersulfid und durch mechanische Belastungen in Form von Spannungsrisskorrosion auftreten [19]. Solche Reaktionen werden als möglicherweise relevant für die initiale Phase vor Aufsättigung der Bentonitbarriere diskutiert. All diese Prozesse werden sowohl von SKB als auch von SSM zwar aus heutiger Sicht als wenig relevant für die Langzeitstabilität der Kupferhülle angesehen. Dennoch sind Detailverständnisfragen nach wie vor Gegenstand von Untersuchungen.

Da elementares Kupfer in Gegenwart von Sulfid thermodynamisch nicht stabil ist, wird die Lebensdauer der Kupferhülle durch die Korrosionsrate bestimmt, die wiederum von der Sulfidkonzentration und der Transportrate des Sulfids durch den Bentonitpuffer zur Behälteroberfläche abhängt. Die in Grundwässern in Schweden und Finnland bestimmten Sulfidkonzentrationen liegen zwischen 10^{-6} und 10^{-4} mol/L und werden durch Bildung schwerlöslicher Eisensulfide begrenzt [31]. Zwar kann das in deutlich höheren Konzentrationen vorliegende Sulfat theoretisch zu Sulfid reduziert werden und damit die Sulfidkonzentration erhöhen. Diese Reaktion läuft allerdings extrem langsam ab, es sei denn, sulfatreduzierende Mikroben sind anwesend [25]. Mikrobielle Aktivitäten können, sofern ausreichend Nährstoffe vorhanden sind, zu einem signifikanten

Anstieg der Sulfidkonzentration führen [23]. Der den Behälter dicht umgebende Bentonitpuffer spielt in dieser Hinsicht aus zwei Gründen eine entscheidende Rolle:

- 1 Er bildet eine Diffusionsbarriere, die einen nur langsamen Sulfidtransport zur Behälteroberfläche erlaubt.
- 2 Das quellfähige Material füllt Hohlräume um den Behälter auf, so dass nur noch Poren im Nanometerbereich verbleiben, die Mikroben keinen Lebensraum bieten.

Beide Funktionen der Bentonitbarriere tragen erheblich zum Schutz der Kupferhülle bei. Kürzlich veröffentlichte experimentelle Daten gehen von einer geringen Korrosionsrate von < 1 nm/a bedingt durch Sulfid aus, die mit zunehmender Reaktionszeit von mehreren Jahren noch abnimmt [24]. Eine neuere SKB-Studie kommt zum Schluss, dass die Korrosionstiefe durch den Einfluss von Sulfid weniger als $10 \mu\text{m}$ innerhalb von 1 Million Jahre beträgt [32].

Schwedische Sicherheitsuntersuchungen betrachten Szenarien, bei denen bei einer sich zurückziehenden eiszeitlichen Gletscherüberfahung Schmelzwasser bis in den Einlagerungsbereich vordringen kann und die Bentonitbarriere (teilweise) wegerodiert. Für diesen Fall, in dem die Bentonitbarriere den Kupfermantel nicht mehr schützt, kann eine mikrobiell induzierte Sulfatreduktion nicht ausgeschlossen werden [23]. Allerdings ist aus Sicht von SKB [33] zu erwarten, dass i) Sulfatkonzentrationen im niedrigmineralisierten Schmelzwasser eher geringer sein werden als in heutigen lokalen Grundwässern und ii) die Konzentrationen an gelösten organischen Bestandteilen, die Mikroben als Nahrungsmittel dienen könnten, in eindringenden Schmelzwässern eher gering ausfallen werden. Resultierende Sulfidkonzentrationen sollten daher niedriger liegen als heute. Sicherheitsuntersuchungen, die derartige Szenarien betrachten [33], ergeben unter Berücksichtigung ungünstiger Bedingungen hinsichtlich der Kluftverteilungen und resultierenden Strömungen sowie der Sulfidkonzentrationen im Grundwasser ein Versagen von im Mittel 1 von 6.000 eingelagerten Behältern durch Korrosion im Zeitraum von 1 Million Jahren.

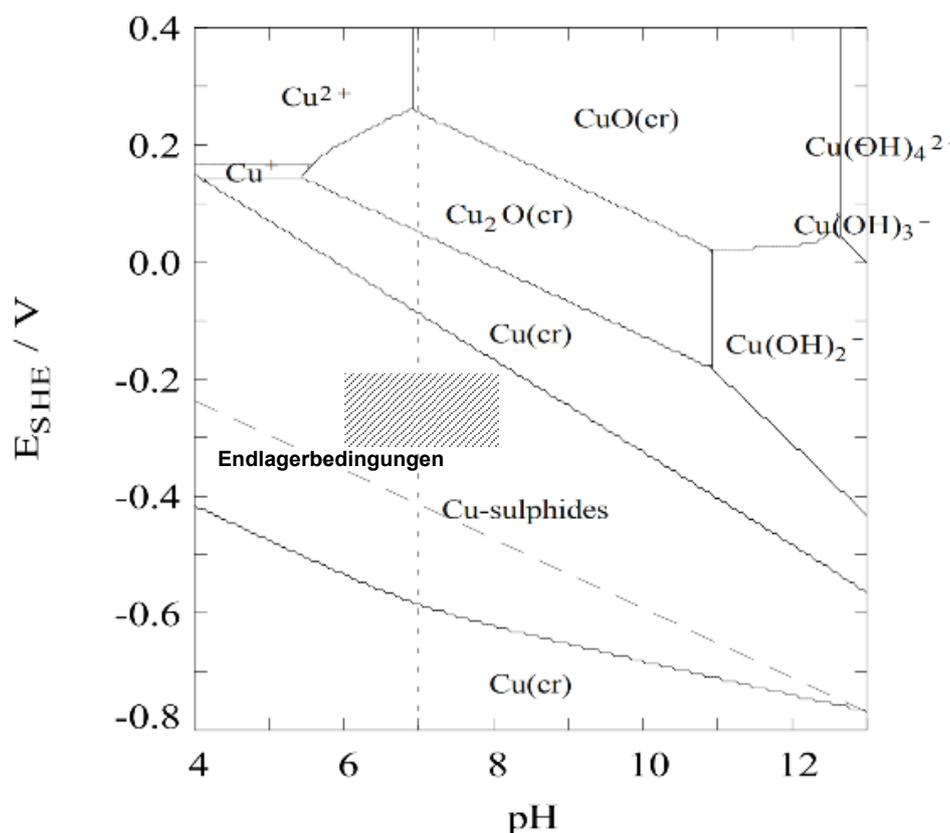


Abb. 3: Redoxpotential-pH-Diagramm des Systems Cu-H₂O-H₂S (aus [30], berechnet bei Raumtemperatur); Redoxpotential-pH-Bereich der Endlagerbedingungen nach Verschluss und Bentonitsättigung aus [21].

6 Fazit und Schlussfolgerungen für das deutsche Standortauswahlverfahren

Kann nach dem vorliegenden Stand von Wissenschaft und Technik Kupfer als ein Material angesehen werden, das im Kontakt mit reinem, sauerstofffreiem Wasser thermodynamisch stabil und Korrosion unter diesen Bedingungen vernachlässigbar ist?

Eine wesentliche Grundlage des KBS-3-Konzepts stützt sich auf die Korrosionsresistenz von Kupfer in sauerstofffreien (und sulfidfreien) wässrigen Lösungen, die sich aus existierenden thermodynamischen Daten und aus dem vorliegenden Wissenstand ableitet. Davon abweichende experimentelle Befunde einer Forschergruppe konnten im Rahmen eines umfassenden Untersuchungsprogramms erklärt und die thermodynamische Stabilität des Kupfers mit experimentellen Daten untermauert werden. Der Expertendissens bzgl. der Frage der anaeroben Kupferkorrosion ist zwar nicht vollständig beigelegt. Allerdings führt das SNC diese Thematik in ihren Fragen an SKB nicht mehr auf. Nach Auffassung der ESK kann man nach Stand des Wissens von der thermodynamischen Stabilität von Kupfer in wässrigen Lösungen unter anaeroben Bedingungen ausgehen.

Wie beurteilt die ESK die Relevanz einer kinetisch kontrollierten Kupferkorrosion in sulfidhaltigen Grundwässern für den Sicherheitsnachweis eines Endlagers? Welche Implikationen hat dies für das deutsche Standortauswahlverfahren?

Die sulfidinduzierte Kupferkorrosion stellt ein vielschichtiges Phänomen dar, das die Korrosionsraten zwar nach Stand des Wissens für die in Skandinavien relevanten Randbedingungen nicht über die zulässigen Werte ansteigen lässt, zu dem jedoch noch offene Fragen existieren. Mit den verfügbaren thermodynamischen Daten kann in Abhängigkeit von der Sulfidkonzentration im Grundwasser die Korrosion von Kupfer in Abhängigkeit der geochemischen Bedingungen berechnet werden. Die Rate des Sulfidtransports durch den Bentonitpuffer bestimmt damit die Korrosionsrate des Behälters, die laut skandinavischen und kanadischen Sicherheitsbetrachtungen im Bereich von nm/a liegt und die Integrität des Behälters auch über einen Zeitraum von 1 Million Jahre nicht gefährdet. Jedoch bestimmen weitere gekoppelte Prozesse wie mikrobiologische Aktivitäten an der Kupfer/Bentonit-Grenzfläche (Sulfatreduktion), der Einfluss von Sulfid auf Lochfraßkorrosion, Spannungsrisskorrosion die Langzeitstabilität des Kupfers. Zu einigen dieser Prozesse besteht auch noch Forschungsbedarf (siehe z.B. auch [34]).

Grundsätzlich sind im Rahmen des Standortauswahlverfahrens alle Aspekte zu betrachten, die in skandinavischen Sicherheitsbetrachtungen als relevant erachtet wurden:

- Welche Konzentrationen an Sulfid/Sulfat liegen in den Grundwässern vor?
- Mit welchen mikrobiologischen Randbedingungen ist zu rechnen (mikrobielle Aktivität, vorhandene organische Nährstoffe)?
- Wie ist der Klüftungszustand des Kristallingesteins und damit das hydraulische Regime des Standorts?
- Wie sind die Auswirkungen eines Szenarios zu bewerten, unter denen bei glazialen Überfahrungen niedrig mineralisiertes Schmelzwasser in den Einlagerungsbereich vordringen und die gegen Sulfidkorrosion schützende Bentonitbarriere erodieren kann?

Können die für das schwedische Sicherheitskonzept getroffenen Schlussfolgerungen und Annahmen auf die Randbedingungen des deutschen Auswahlverfahrens übertragen werden? Welche weiteren Untersuchungen/Entwicklungen wären ggf. notwendig, damit die schwedischen Schlussfolgerungen für das deutsche Auswahlverfahren nutzbar gemacht werden können?

Die Erkenntnisse zu Szenarien, die in skandinavischen Sicherheitsbetrachtungen gewonnen wurden, sind auf ihre Übertragbarkeit auf deutsche Standorte in Kristallingestein und auf ihre Kompatibilität mit den deutschen Sicherheitsanforderungen zu überprüfen. Dies betrifft auch mögliche Schädigungen des Behälters, die nicht auf biogeochemischer Korrosion beruhen, sondern z. B. durch mechanische Scherung aufgrund postglazialer Erdbeben oder durch isostatische Belastungen verursacht werden.

Im schwedischen Regelwerk (SSMFS 2008:21 [35]) werden abgestufte Sicherheitsbetrachtungen für bestimmte Zeiträume gefordert. Primäre Grundlage für die Bewertung der Endlagersicherheit stellen

quantitative Dosis- und Risikoberechnungen für den Zeitraum 1.000 Jahre nach Endlagerverschluss dar [36]. Für den Zeitraum danach sollen verschiedene mögliche Entwicklungsszenarien berücksichtigt werden. Es wird eine Analyse über den Zeitraum, für den der Erhalt der Barrierenfunktion zu gewährleisten ist, jedoch über eine Mindestdauer von 10.000 Jahren gefordert. Die Sicherheitsanalysen sollen allerdings auch die Betrachtung von Szenarien einschließen, die den zu erwartenden nächsten glazialen Zyklus umfassen, d. h. 100.000 Jahre. Die für deutlich längere Zeiträume (bis zu 1 Million Jahre) im Rahmen von Ausbreitungsrechnungen erhaltenen Werte für Radionuklidflüsse, Radionuklidkonzentrationen in der Biosphäre oder Dosiswerte für die Bevölkerung können darüber hinaus als zusätzliche Sicherheitsindikatoren für die Sicherheitsbewertung herangezogen werden. Diese zeitlich abgestufte Betrachtung ist der Tatsache geschuldet, dass Aussagen mit umso größeren Unsicherheiten verbunden sind, je weiter sie in die Zukunft reichen. In ähnlicher Weise strukturiert auch die finnische Abfallentsorgungsorganisation POSIVA ihre Sicherheitsanalysen zeitlich [37]. Der Fokus liegt zunächst auf der Betrachtung der Einschlussfunktion des Behälter-Puffer-Systems über einen Zeitraum von 10.000 Jahre; die gesamte Analyse umfasst jedoch einen Zeitraum von 1 Million Jahre.

Das deutsche Standortauswahlgesetz (StandAG, [38]) führt keine solche Abstufung ein, sondern nennt als Bewertungszeitraum 1 Million Jahre. Daraus ergibt sich die Unsicherheit, inwiefern ein Sicherheitsnachweis für einen Endlagerbehälter nach den schwedischen regulatorischen Vorgaben den in Deutschland geltenden Anforderungen genügen kann (siehe auch [39]). Diese Problematik besteht jedoch nur für die Betrachtung der Verwendung eines kupferbeschichteten Behälters in einem Endlager im Kristallingestein. Anders als in anderen Wirtsgesteinen muss dort die Einschlussfunktion des Behälters (im Zusammenwirken mit dem Bentonitpuffer) als wesentlicher Barriere über den gesamten Bewertungszeitraum nachgewiesen werden, es sei denn, dass ein einschlusswirksamer Gebirgsbereich ausgewiesen werden kann. Das bedeutet, dass die Hauptlast für die Gewährleistung des sicheren Einschlusses der Abfälle nach den in Deutschland geltenden Sicherheitsanforderungen über einen Zeitraum von 1 Million Jahre auf der technischen/geotechnischen Barrierenkombination liegt (vgl. EndlSiAnfV § 4 (3, 5) [40]). Für ein Endlager in anderen Wirtsgesteinen (Tongestein, Steinsalz) gilt der Behälter nicht als wesentliche Barriere. Diese stellt der einschlusswirksame Gebirgsbereich bestehend aus geologischer Barriere im Zusammenwirken mit technischen und geotechnischen Verschlüssen dar. Der Erhalt der Einschlussfunktion durch den Behälter ist dort für signifikant kürzere Zeiträume erforderlich.

Skandinavische Sicherheitsanalysen kommen zum Schluss, dass bei Betrachtung von Szenarien, bei denen eine teilweise Erosion der Bentonitbarriere unterstellt wird, und unter ungünstigen Verhältnissen im Mittel mit der Durchkorrosion von einem Behälter im Zeitraum von 1 Million Jahre zu rechnen ist. Entsprechende Studien zu den relevanten Randbedingungen eines Untersuchungsraums im Kristallingestein wären in Deutschland ebenfalls durchzuführen. Inwiefern die resultierenden Radionuklidfreisetzungsraten die Forderung der deutschen Sicherheitsanforderungen [40] nach einem sicheren Einschluss der radioaktiven Abfälle erfüllen, ist zu prüfen.

Die Resultate der einschlägigen Untersuchungen zur Behälter(Kupfer)korrosion in Schweden, Finnland und Kanada sind auf ihre jeweilige Übertragbarkeit auf die geochemischen Randbedingungen deutscher Standorte zu überprüfen. Dabei ist zu beachten, dass die Behälterhaltbarkeit von einer Vielzahl geologischer und geochemischer Gegebenheiten abhängt. Ein Vergleich der geologischen Situation (z. B. Klüftigkeit) und der

Grundwasserzusammensetzungen an Standorten in Kristallingestein in Deutschland mit denen in Skandinavien wäre daher erforderlich. Laut den Angaben in [41] sind die meisten Tiefenwässer in Deutschland mit wenigen Ausnahmen hochmineralisiert und besitzen damit u. U. deutlich höhere Chloridgehalte als an den in Skandinavien untersuchten Standorten, die korrosiv wirken könnten. pH-Bereiche der Grundwässer in deutschen Kristallingesteinsformationen liegen zwischen 6,6 und 11,5. In neueren Untersuchungen wurden allerdings selbst in gesättigten NaCl-Lösungen nur geringe Kupferkorrosionsraten festgestellt (siehe Diskussion oben).

Die Verwendung eines kupferbeschichteten Behälters für hochradioaktive Abfallstoffe kann auch für Endlagerkonzepte in anderen Wirtsgesteinen als Kristallingestein sinnvoll sein. Druckaufbau durch den bei der Eisenkorrosion entstehenden Wasserstoff wird in verschiedenen Endlagerkonzepten als eine mögliche Bedrohung für die Integrität geotechnischer und geologischer Barrieren diskutiert (siehe z. B. [7]). In einem Endlager im Tongestein ließe sich durch Verwendung kupferbeschichteter Behälter Gasentwicklung und damit der Aufbau relevanter Drücke deutlich verringern (siehe z. B. [9]). Alternativ zum Schweizer Referenzbehälterkonzept (Geschmiedeter Kohlenstoffstahl) untersucht die NAGRA daher u. a. auch kupferbeschichtete Behälter [8].

Das der Endlagerung im Steinsalz zugrunde liegende Sicherheitskonzept besteht darin, einen Lösungszutritt zum eingelagerten Behälter zu verhindern. Der Vorteil eines kupferbeschichteten Behälters gegenüber einem dickwandigen Baustahlbehälter erschließt sich daher nicht. Auch wenn man den Zutritt begrenzter Laugenvolumina unterstellt, wären noch Szenarien zu betrachten, bei denen durch thermische und mikrobielle Sulfatreduktion in Anwesenheit natürlicher Kohlenwasserstoffe korrosionsförderndes Sulfid in konzentrierten Salzlaugen entsteht (siehe [42]). Im Wirtsgestein Steinsalz führt ein kupferbeschichteter Behälter daher nicht notwendigerweise zu einem zusätzlichen Sicherheitsgewinn.

7 Literatur

- [1] W. Bollingerfehr, C. Herold, S. Prignitz, T. Orellana Pérez, A. Wunderlich, H. Völzke, D. Wolff, ABSCHLUSSBERICHT zum FuE-Verbundvorhaben KoBrA, Anforderungen und Konzepte für Behälter zur Endlagerung von Wärme entwickelnden radioaktiven Abfällen und ausgedienten Brennelementen in Steinsalz, Tonstein und Kristallingestein, 2020, BGE TEC 2020-19, BAM 3.4/3205-1
- [2] EMPFEHLUNG der Entsorgungskommission: Anforderungen an Endlagergebäude zur Endlagerung Wärme entwickelnder radioaktiver Abfälle, ESK, 20.01.2017
- [3] J. Mönig, D. Buhmann, A. Rübel, J. Wolf, B. Baltes, K. Fischer-Appelt, Sicherheits- und Nachweiskonzept; Bericht zum Arbeitspaket 4, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben, Juni 2012

- [4] Safety Options Report - Post-Closure Part (DOS-AF), 2016, FRENCH NATIONAL RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT AGENCY, ANDRA, CG-TE-D-NTE-AMOA-SR2-0000-15-0062/A
- [5] F. King, C. Lilja, Scientific basis for corrosion of copper in water and implications for canister lifetimes Corrosion Engineering, Science and Technology 2011, 46, 153-158
- [6] J.R. Scully, D. Féron, H. Hänninen, Review of the NWMO Copper Corrosion Program, Nuclear Waste Management Organization, Canada, NWMO-TR-2016-11, August 2016
- [7] A. Rübel, J. Mönig, Gase in Endlagern, GRS 242, November 2008
- [8] N. Diomidis, L.H. Johnson, P. Bastid, C. Allen, Design development of a copper-coated canister for the disposal of spent fuel in a deep geological repository in Opalinus Clay, Corrosion Engineering Science and Technology, 2017, 52, 31–39
- [9] Effects of Post-disposal Gas Generation in a Repository for Spent Fuel, High-Level Waste and Long-lived Intermediate Level Waste Sited in Opaliounus Clay, NAGRA Technical Report, NTB 04-06, July 2004
- [10] I. Pospiskova, D. Dobrev, M. Kouril, J. Stoulil, D. Novikova, P. Kotnour, O. Matal, Czech national programme and disposal canister concept, CORROSION ENGINEERING, SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2017, 52 (S1), 6–10
- [11] G. Hultquist, Hydrogen evolution in corrosion of copper in pure water, 1986, Corros. Sci., 26, 173–177.
- [12] Supplementary information on canister integrity issues; SKB Technical Report TR-19-15, March 2019
- [13] <http://www.mkg.se/en/translation-into-english-of-the-swedish-environmental-court-s-opinion-on-the-final-repository-for-sp>

- [14] O. Karnland, T. Sandén, L.E. Johannesson, T.E. Eriksen, M. Jansson, S. Wold, K. Pedersen, M. Motamedi, B. Rosborg, Long term test of buffer material, Final report on the pilot parcels. SKB Technical Report, TR-00-22, 2000
- [15] P. Szakálos, C. Leygraf, Review of SKB's Supplementary Information on copper canister integrity issues, TECHNICAL NOTE Date: 2019-09-19, SSM2019-2484-8
- [16] M. Birgersson, R. Goudarzi, Summary report on "sauna" effects, SKB TR-17-07, August 2017
- [17] SSM 2018, Yttrande över ansökningar om tillstånd till anläggningar för slutligt omhändertagande av använt kärnbränsle, SSM2011-1135-23, Strålsäkerhetsmyndigheten
- [18] SSM 2019, Remiss av Svensk Kärnbränslehantering AB:s kompletterande yttrande i ärende om tillståndsprövning enligt lagen (1984:3) om kärnteknisk verksamhet av anläggningar i ett sammanhängande system för slutförvaring av använt kärnbränsle och kärnavfall, SSM2019-3168-7, Strålsäkerhetsmyndigheten
- [19] The Swedish National Council for Nuclear Waste's Review of SKB's RD&D Programme 2019, Swedish National Council for Nuclear Waste, SOU 2020:39
- [20] F. King, M. Kolar, P. Maak, Reactive-transport model for the prediction of the uniform corrosion behaviour of copper used fuel containers, Journal of Nuclear Materials 379 (2008) 133–141
- [21] F. King, L. Ahonen, C. Taxén, U. Vuorinen, L. Werme, Copper corrosion under expected conditions in a deep geologic repository, SKB Technical Report, TR-01-23, 2001
- [22] Bo Strömberg, Lena Sonnerfelt, and Henrik Öberg, Exploratory what-if analysis of some debated canister failure modes in the review of a licence application for the construction and operation of a spent nuclear fuel repository in Sweden, Adv. Geosci., 49, 67–75, 2019
- [23] A. Gordon, H. Pahverk, E. Börjesson, L. Sjögren, Corrosion morphology of copper in anoxic sulphide environments, SKB TR-18-14, December 2018

- [24] N. A. Senior, T. Martino, J. Binns, P. Keech, The anoxic corrosion behaviour of copper in the presence of chloride and sulphide, *Materials and Corrosion*. 2021, 72, 282–292
- [25] F. King, C. Lilja, K. Pedersen, P. Pitkänen, M. Vähänen, An update of the state-of-the-art report on the corrosion of copper under expected conditions in a deep geologic repository, SKB Technical Report TR-10-67, December 2010
- [26] C. Taxén, B. Sandberg, C. Lilja, Possible influence from stray currents from high voltage DC power transmission on copper canisters, SKB Technical Report, TR-14-15, October 2014
- [27] Cox, J. D., Wagman, D. D., and Medvedev, V. A., *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere Publishing Corp., New York, 1989
- [28] RD&D Programme 2019, Programme for research, development and demonstration of methods for the management and disposal of nuclear waste, SKB Technical Report TR-19-24, December 2019
- [29] Lilja C, King F, Puigdomenech I, Pastina B. Speciation of copper in high chloride concentrations, in the context of corrosion of copper canisters. *Materials and Corrosion*. 2020;1–7
- [30] I. Puigdomenech, C. Taxén, Thermodynamic data for copper - Implications for the corrosion of copper under repository conditions, SKB Technical Report TR-00-13, August 2000
- [31] E-L. Tullborg, J. Smellie, A.-Ch. Nilsson, M. J. Gimeno, L.F. Auqué, V. Brüchert, J. Molinero, SR-Site – sulphide content in the groundwater at Forsmark , SKB Technical Report TR-10-39, December 2010
- [32] F. King, M. Kolář, Copper Sulfide Model (CSM) - Model improvements, sensitivity analyses, and results from the Integrated Sulfide Project inter-model comparison exercise, SKB Technical Report, TR-18-08, December 2019

- [33] SKB, Long-term safety for the final repository for spent nuclear fuel at Forsmark; Main report of the SR-Site project, Volume I, SKB Technical Report TR-11-01, March 2011.
- [34] D.S. Hall, M. Behazin, W.J. Binns, P.G. Keech, An evaluation of corrosion processes affecting copper-coated nuclear waste containers in a deep geological repository, Progress in Materials Science, 2021, 118, 100766
- [35] Swedish Radiation Safety Authority Regulatory Code, SSMFS 2008:21
- [36] Swedish Radiation Safety Authority Regulatory Code, SSMFS 2008:37
- [37] Safety Case for the Disposal of Spent Nuclear Fuel at Olkiluoto, Posiva 2012-04
- [38] Gesetz zur Fortentwicklung des Gesetzes zur Suche und Auswahl eines Standortes für ein Endlager für Wärme entwickelnde radioaktive Abfälle und anderer Gesetze (StandAG), Bundesgesetzblatt Jahrgang 2017 Teil I, Nr. 26, 5. Mai, 2017
- [39] Sicherheitskonzeptionelle Anforderungen an das Barrierensystem eines Endlagers für hoch radioaktive Abfälle und deren Umsetzbarkeit, STELLUNGNAHME der Entsorgungskommission, 21.02.2019
- [40] Endlagersicherheitsanforderungsverordnung vom 6. Oktober 2020 (BGBl. I S. 2094)
- [41] Referenzdatensätze zur Anwendung der geowissenschaftlichen Abwägungskriterien im Rahmen von § 13 StandAG, Grundlagen, BGE, Stand 01.09.2020
- [42] G. Bracke, T. Popp, W. Püttmann, B. Kienzler, A. Lommerzheim, H.C. Moog, Berücksichtigung der Kohlenwasserstoffvorkommen in Gorleben, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben, GRS 285, August 2012