

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES  
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,  
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungskennzahl 3710 35 307  
UBA-FB 001785

## **Verhalten von Quecksilber und Quecksilberverbindungen bei der untertägigen Ablagerung in Salzformationen, insbesondere ihrer möglichen Mobilisierung durch saline Lösungen**

### **Kurzfassung**

von

**Sven Hagemann**

**Ute Oppermann**

**Thomas Brassler**

Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH,  
Braunschweig

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

**UMWELTBUNDESAMT**

Diese Publikation ist ausschließlich als Download unter <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/verhalten-von-quecksilber-quecksilberverbindungen> verfügbar.

Die in der Studie geäußerten Ansichten und Meinungen müssen nicht mit denen des Herausgebers übereinstimmen.

ISSN 1862-4804

Durchführung der Studie: Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH  
Theodor-Heuss-Str. 4  
38122 Braunschweig

Abschlussdatum: April 2013

Herausgeber: Umweltbundesamt  
Wörlitzer Platz 1  
06844 Dessau-Roßlau  
Tel.: 0340/2103-0  
Telefax: 0340/2103 2285  
E-Mail: [info@umweltbundesamt.de](mailto:info@umweltbundesamt.de)  
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>  
<http://fuer-mensch-und-umwelt.de/>

Redaktion: Fachgebiet III 1.5 Kommunale Abfallwirtschaft, Gefährliche Abfälle, Anlaufstelle Basler Übereinkommen  
Dr. Jörg Friedrich, Dr. Joachim Wuttke

Dessau-Roßlau, Januar 2014

## Bedarf zur dauerhaften sicheren Beseitigung von Quecksilber

In den kommenden 40 Jahren ist in der EU mit einem Aufkommen von etwa 11 000 t metallischem, also elementarem Quecksilber zu rechnen, das gemäß den Regelungen der EU-Quecksilberverordnung als Abfall zu beseitigen ist. Für die Beseitigung kommen nach derzeitigem Regelungs- und Genehmigungsstand nur untertägige Hohlräume in Untertagedeponien in Frage. Im Rahmen der vorliegenden Studie wurde untersucht, welche Risiken sich aufgrund der spezifischen Eigenschaften metallischen Quecksilbers für die Betriebs- und Langzeitsicherheit von Untertagedeponien ergeben. Auf dieser Grundlage wurden Maßnahmen abgeleitet, die dazu beitragen können, die Risiken auf ein vertretbares Maß zu reduzieren. Eine analoge Analyse wurde für Quecksilbersulfid unternommen, das bei den meisten Verfahren zur Stabilisierung von metallischem Quecksilber anfällt.

## Maßnahmen zur Senkung von Risiken beim Umgang mit metallischem Quecksilber während der Betriebsphase einer Untertagedeponie

Metallisches Quecksilber ist eine Flüssigkeit und weist bereits bei Raumtemperatur einen Partialdruck von ca.  $2,5 \cdot 10^{-3}$  hPa auf. Dies entspricht  $20,6 \text{ mg/m}^3$  und liegt damit um Faktor 100 über dem Arbeitsplatzgrenzwert von  $0,02 \text{ mg/m}^3$ . Bei Nutzung dicht schließender Behälter und störungsfreiem Umgang über- und untertage ist mit einer Freisetzung von Quecksilber nicht zu rechnen. Es ist zu erwarten, dass im bestimmungsgemäßen Betrieb weder eine Gefährdung der Arbeitssicherheit besteht noch eine Gefährdung der Umwelt (Luft, Wasser, Boden) eintritt.

Bei nicht planbaren Ereignissen wie Leckagen oder Unfällen mit mechanischer oder thermischer Belastung des Abfalls bzw. eines Abfallgebundes besteht das Risiko, dass flüssiges oder gasförmiges Quecksilber freigesetzt wird. Tritt Quecksilber aus, kann es sehr kleine Tröpfchen bilden, die in feinste Ritzen eindringen und dort eine dauerhafte Kontaminationsquelle bilden können. Ein Austreten von metallischem Quecksilber sollte besonders untertage unbedingt vermieden werden, da die Kontaminationen schwer zu entfernen sind und die Ursache für eine lang anhaltende Überschreitung von Arbeitsplatzkonzentration bilden können.

Sicherheitstechnische Maßnahmen sollten darauf ausgerichtet sein, das Risiko solcher Ereignisse und ihre Auswirkungen zu minimieren. Hierzu gehören

- Abzulagerndes metallisches Quecksilber sollte bestimmten Reinheitskriterien genügen (Min. 99,9 Gew.-%). Die Kontrolle auf Reinheit und Übereinstimmung mit den Begleitdokumenten sollte im Zuge einer vorgezogenen stofflichen Annahmekontrolle beim Abfallerzeuger unter Beisein eines unabhängigen Sachverständigen erfolgen. Hierdurch ließe sich ein Öffnen der Behälter und offener Umgang mit Quecksilber am UTD-Standort vermeiden.
- Zur Erhöhung der Sicherheit beim innerbetrieblichen Transport und bei Umladevorgängen sollten die Transport- und Lagerbehälter störfallsicher ausgelegt werden (Mehrbarrierenkonzept). Die Behälter sollen gewährleisten, dass selbst im Fall technisch nicht auszuschließender mechanischer und thermischer Belastungen untertage wie Lastabsturz bei Umladeprozessen, Aufprall während eines Transportunfalls oder Brand des Transportfahrzeugs eine Freisetzung von Quecksilber nicht zu besorgen ist. Eine mögliche technische Realisierung wäre durch Kombination eines Innenbehälters (z. B. 1 t Druckbehälter mit einem Außenbehälter (z. B. Stahlkiste), die voneinander durch eine mechanisch stabile thermische Isolationsschicht (z. B. aus Beton) voneinander getrennt sind. Ein zusätzlicher Ansatz zur Vorbeugung eines thermischen Lastfalls wäre der Einsatz von Selbstlöschanlagen auf den Transportfahrzeugen.
- Einlagerungsbereiche für flüssiges Quecksilber sollten getrennt von anderen Deponiebereichen angelegt werden. Sie sollten zudem besonders vorbereitet werden, z. B. ein gegenüber der Zufahrtstrecke niedrigeres Höhenniveau aufweisen.

- Die Einlagerung am UTD-Standort sollte kampagnenweise erfolgen, um den gleichzeitigen Umgang mit Quecksilber-Containern und anderen Abfallarten zu vermeiden. Unmittelbar anschließend sollten die Einlagerungsabschnitte versetzt und abgemauert werden. Solange die Einlagerungsabschnitte offen sind, sollte die Quecksilberkonzentration in der Luft regelmäßig gemessen und die Behälter visuell inspiziert werden.

Die vorgeschlagenen Maßnahmen sind in Tab. 1 zusammengefasst. Sie beruhen auf einer konservativen, qualitativen und standortunabhängigen Bewertung des Risikos von Störfällen mit potentieller Freisetzung. Quantitative Aussagen zur Ausbreitung von Quecksilber über den Luft- und Wasserpfad im Fall von Störfällen waren im Rahmen dieses Vorhabens nicht möglich. Hierfür wären umfangreiche Rechnungen auf Basis standortspezifischer Daten nötig.

## **Maßnahmen zur Senkung von Risiken beim Umgang mit Quecksilbersulfid während der Betriebsphase einer Untertagedeponie**

Im Vergleich zu metallischem Quecksilber ist Quecksilbersulfid wesentlich einfacher handhabbar. Es ist fest und weist keinen relevanten Quecksilber-Dampfdruck auf. Bei Unfällen mit mechanischer Belastung kann Quecksilbersulfid zwar austreten, verbleibt als Feststoff jedoch am Ort und kann einfach aufgenommen werden. Aus dem gleichen Grund ist eine notfallmäßige Rückholung von Abfällen, wie sie derzeit in der Stocamine und der Schachanlage Asse II vorbereitet wird, für festes Quecksilbersulfid eher möglich als für flüssiges metallisches Quecksilber. Die hinsichtlich einer Dauerlagerung von Quecksilbersulfid empfohlenen Anforderungen sind in Tab. 1 zusammengefasst. Im Vergleich zu metallischem Quecksilber sind weniger zusätzliche Maßnahmen erforderlich. Auch wenn die Dauerlagerung von Quecksilbersulfid bereits Praxis ist, so sollten aus Gründen der Betriebssicherheit Anstrengungen unternommen werden, um zu verhindern, dass es bei einem hypothetischen Brandfall zu einer Freisetzung von Quecksilber kommt.

Quecksilbersulfid wird bei Brandtemperaturen thermisch zersetzt und kann ab ca. 250-300 °C durch Luftsauerstoff zu gasförmigem Quecksilber und Schwefeldioxid oxidiert werden. Die potentielle Gefährdung durch thermische Einwirkungen ist also für metallisches Quecksilber und Quecksilbersulfid vergleichbar. Es sind daher Maßnahmen zu treffen, um selbst im Brandfall eine Erwärmung des Quecksilbersulfids auf über 129°C zu vermeiden oder eine Freisetzung von Quecksilber zu verhindern. Dies kann durch Einsatz störfallfester Behälter erfolgen. Auch der Einsatz von Selbstlöschanlagen ist denkbar.

Zusätzliche Anforderungen an die mechanische Festigkeit von Behältern, die vorgezogene Annahmekontrolle und die Auslegung der Einlagerungsbereiche (abgesehen von einer räumlichen Trennung von anderen Deponiebereichen) sind jedoch nicht erforderlich.

## **Relevanz der der Einlagerung von metallischem Quecksilber oder Quecksilbersulfid für die Langzeitsicherheit einer Untertagedeponie**

Im Falle des vollständigen Einschlusses der Abfälle ist nicht mit Freisetzungen in die Biosphäre durch lösungs- oder gasgebundenen Transport zu rechnen, da das einschließende Salzgestein lösungs- und gasundurchlässig ist. Im Zuge der Konvergenz kann es zwar zu einer asymmetrischen Kraftwirkung auf die abgelagerten Abfälle kommen. Diese führen aber nicht zu ihrer Verlagerung sondern allenfalls zu ihrer Verformung. Der in der Literatur manchmal genannte Prozess des „Auspressens“ flüssigen Quecksilbers ist nicht zu besorgen, solange die Barrieren bestimmungsgemäß intakt sind.

**Verhalten von Quecksilber und Quecksilberverbindungen bei der untertägigen Ablagerung in Salzformationen (Kurzfassung)**

Tab. 1: Empfohlene zusätzliche Anforderungen an die Dauerlagerung von metallischem Quecksilber und Quecksilbersulfid

Vorgang/ Ereignis	Empfohlene Anforderung für die Dauerlagerung von metallischem Quecksilber	Empfohlene Anforderung für die Dauerlagerung von Quecksilbersilbersulfid
Bescheinigung/ Kennzeichnung	Dauerhafte Kennzeichnung von Innen- und Außenbehältern, Bescheinigung über Erzeuger, Menge, Prüfergebnisse analog zu Richtlinie 2011/97EU, zusätzlich Prüfergebnis des unabhängigen Sachverständigen.	Dauerhafte Kennzeichnung von Innen- und Außenbehältern, Bescheinigung über Erzeuger, Menge, Prüfergebnisse analog zu Richtlinie 2011/97EU.
Annahmекontrolle	Vorgezogene stoffliche Annahmекontrolle (Reinheit, Identität) durch unabhängigen Sachverständigen und akkreditierte Untersuchungsstelle. Kein offener Umgang mit metallischem Quecksilber in der UTD.	-
Behälterkorrosion	Reinheit Quecksilber min. 99,9 Gew.-%, Abwesenheit wässriger, öliger oder fester Phasen. Behälter soll gegenüber Lagerungsbedingungen korrosionsstabil sein.	-
Mechanischer Lastfall untertage	Einsatz von Behältern, aus denen bei technisch nicht auszuschließenden mechanischen Lastfällen (Aufprall, Absturz) kein Quecksilber austritt. Bei mehrwandigen Behältern: Erhöhung der geomechanischen Stabilität durch druckfeste Elemente, z. B. Beton.	Bei mehrwandigen Behältern: Vermeidung von Hohlräumen zur Erhöhung der geomechanischen Stabilität.
Thermischer Lastfall	Einsatz von Behältern, aus denen bei technisch nicht auszuschließenden mechanischen und anschließenden thermischen Lastfällen (Fahrzeugbrand) kein Quecksilber austritt. Beispiel: Mehrwandige Behälter mit thermischer Isolation.	Einsatz von Behältern, aus denen bei technisch nicht auszuschließenden mechanischen und anschließenden thermischen Lastfällen kein Quecksilber austritt. Beispiel: Mehrwandige Behälter mit thermischer Isolation.
Einlagerungsbereich	Einrichtung getrennt von Einlagerungsbereichen für andere Abfallarten Kampagnenweise Einlagerung Unverzögerlicher Versatz und Verschluss Höheniveau tiefergelegt.	Einrichtung getrennt von Einlagerungsbereichen für andere Abfallarten Kampagnenweise Einlagerung Unverzögerlicher Versatz und Verschluss.
Arbeitssicherheit	Mehrfache tägliche Konzentrationsmessung an offenen Einlagerungsabschnitten, in denen gearbeitet wird Mindestens einmal monatlich visuelle Inspektion von offenen Einlagerungsabschnitten Vorhalten von persönlicher Schutzausrüstung.	Vorhalten von persönlicher Schutzausrüstung.
Brandschutz	Minimierung von Brandlasten und Zündquellen im Einlagerungsbereich Vermeidung von Gegenverkehr und Überholvorgängen auf Transportstrecken. Festlegung einer Höchstgeschwindigkeit und Vermeiden von Pufferlagerung über und untertage. Einlagerungsbereich durch Wetterbauwerke vom restlichen Grubenbetrieb abtrennbar.	Minimierung von Brandlasten und Zündquellen im Einlagerungsbereich Vermeidung von Gegenverkehr und Überholvorgängen auf Transportstrecken. Festlegung einer Höchstgeschwindigkeit Einlagerungsbereich durch Wetterbauwerke vom restlichen Grubenbetrieb abtrennbar.
Notfallplanung	Vorbereitung von Plänen und Maßnahmen für den Fall, dass es zur Freisetzung von Quecksilber gekommen ist (z. B. Auslaufen oder Brand).	Vorbereitung von Plänen und Maßnahmen für den Fall, dass es zur Freisetzung von Quecksilber gekommen ist (z. B. Brand).

Ein nicht genau quantifizierbarer Prozess ist das Absinken von Abfällen im Salzgestein. Er wird dadurch hervorgerufen, dass die abgelagerten Abfälle eine höhere Dichte haben als das fließfähige Salzgestein. Aufgrund neuer Untersuchun-

gen und Modellierungen wird davon ausgegangen, dass nicht wärmeentwickelnde Abfälle nur extrem langsam absinken -, selbst nach einer Million Jahre nur wenige Meter. Ein Austreten aus der Salzformation ist also selbst in geologischen Zeiträumen nicht anzunehmen.

Unter Ablagerungsbedingungen reagieren metallisches Quecksilber und Quecksilbersulfid nicht mit Salzgestein, so dass eine Beeinträchtigung der Wirksamkeit der geologischen Barriere nicht zu besorgen ist. Somit ist zu folgern, dass weder elementares Quecksilber noch Quecksilbersulfid Eigenschaften aufweisen, die die Langzeitsicherheit einer Untertagedeponie gefährden. Nach Verschluss der Untertagedeponie ist mit keinen quecksilberspezifischen Risiken zu rechnen.

### **Langfristiges chemisches Verhalten von Quecksilber, Quecksilberverbindungen und quecksilberhaltigen Abfällen im Falle eines hypothetischen Lösungszuflusses aus dem Deckgebirge**

Sollte es nach Abschluss der Betriebsphase und nach Verschluss der Untertagedeponie, aber vor Abschluss der Konvergenz zu einem (hypothetischen) Ausfall der technischen Barrieren kommen, so kann im Falle eines Lösungszutritts der Kontakt zwischen Lösung und Abfällen nicht ausgeschlossen werden.

Elementares Quecksilber und Quecksilbersulfid sind in Salzlösungen nur wenig löslich. Die experimentell beobachteten Lösungskonzentrationen liegen langfristig meist unter und sonst nur knapp über 1-3 mg/l. Dies liegt im Bereich von Lösungskonzentrationen, die auch bei Versuchen mit quecksilberhaltigen Abfällen gefunden wurden. Aufgrund von Literaturdaten ist davon auszugehen, dass die Löslichkeit der reinen Phasen nochmals deutlich niedriger liegt. Die im Experiment beobachteten etwas höheren Lösungskonzentrationen werden durch leichter lösliche Nebenbestandteile und nicht vollständig eliminierte Spuren von Luftsauerstoff hervorgerufen. Somit ist selbst bei einem hypothetischen Lösungszutritt nur mit einer geringen Mobilisierung von Quecksilber zu rechnen. Liegen allerdings leichter lösliche Verunreinigungen, wie Quecksilberoxid oder Quecksilber(II)chlorid, vor, oder können sich diese durch Oxidation mit vorhandenen Oxidationsmitteln oder Luftsauerstoff bilden, so dürften diese praktisch vollständig in Lösung gehen. Es ist daher anzustreben, Quecksilber, sei es in elementarer Form oder stabilisiert als Quecksilbersulfid, in möglichst reiner Form abzulagern. Geringe Mengen an Sauerstoff in der eingeschlossenen Grubenluft lassen sich nicht verhindern. Ggf. kann überlegt werden, durch Zugabe von einfachen Reduktionsmitteln wie Pyrit oder Fe(II)-Verbindungen einen Redoxpuffer zuzuführen, der zu einem schnellen Abbau von Sauerstoff nach Ende der Betriebsphase führen kann. Während Oxidationsreaktionen unter Beteiligung von Sauerstoff sowohl elementares Quecksilber wie auch Quecksilbersulfid beeinflussen können, ist eine Korrosion des Quecksilbers durch Salzlösungen oder durch Salzgestein nicht zu besorgen.

Vom geochemischen Standpunkt aus gesehen, eignen sich sowohl elementares Quecksilber als auch Quecksilbersulfid für die Einlagerung in Salzformationen. Im hypothetischen Fall eines Lösungszuflusses wirkt die niedrige Löslichkeit von elementarem Quecksilber wie auch von Quecksilbersulfid als innere Barriere.

### **Langzeitverhalten von Quecksilbersulfid und Quecksilberverbindungen auf einer oberirdischen Deponie**

Quecksilbersulfid ist derzeit nicht als gefährlicher Abfall eingestuft und darf in vielen Ländern auf oberirdischen Deponien abgelagert werden. Langfristig ist damit zu rechnen, dass deren Oberflächenabdeckung luftdurchlässig wird. Dann kann Quecksilbersulfid mit Luftsauerstoff in Kontakt kommen und zu elementarem Quecksilber und Sulfat oxidiert werden. Unter geeigneten geochemischen Bedingungen kann auch die Bildung von Methylquecksilber stattfinden.

Beide Umsetzungsprozesse sind eher langsam, aber eine Deponie mit Quecksilbersulfid würde unweigerlich zu einer lokalen Quecksilber-Emissionsquelle werden. Sowohl elementares Quecksilber als auch Methylquecksilber können die Deponie über den Gasweg (Deponiegas) verlassen. Aus diesem Grund sollte die Ablagerung von Quecksilbersulfid wie auch anderer stark quecksilberhaltiger Abfälle auf oberirdischen Deponien untersagt werden.

## **Schlussfolgerung**

Die Dauerlagerung von metallischem Quecksilber in Untertagedeponien im Salz wird als technisch machbar und sicherheitstechnisch vertretbar erachtet. Im Hinblick auf die Betriebssicherheit sind aufgrund der Eigenschaften metallischen Quecksilbers spezifische gesundheitliche und betriebliche Risiken zu berücksichtigen, denen durch technische und organisatorische Maßnahmen begegnet werden sollte. Diese bestehen u.a. aus Anforderungen zur Reinheit des Quecksilbers, einer Vorverlagerung der stofflichen Annahmekontrolle, dem Einsatz störfallfester Behälter für den innerbetrieblichen Transport und der Einrichtung separater Einlagerungsbereiche.

Nach Verschluss der Untertagedeponie geht von flüssigem Quecksilber keine spezifische Gefahr mehr aus. Die langfristig wirksamen geologischen Prozesse wie auch hypothetische hydrogeologische Störfälle wirken nicht abfallspezifisch. Auch konnten für Quecksilber keine besonderen Eigenschaften identifiziert werden, welche die Langzeitsicherheit der Anlage spezifisch gefährden. Zusätzliche Anforderungen an den Langzeitsicherheitsnachweis sind nicht erforderlich.

Ein alternatives Konzept ist die vorherige Stabilisierung und Verfestigung metallischen Quecksilbers und die anschließende Dauerlagerung in Untertagedeponien. Sie wird ebenso als machbar und sicher durchführbar angesehen. Gegenüber metallischem Quecksilber hat stabilisiertes Quecksilber den Vorteil, dass es fest ist und keinen signifikanten Dampfdruck aufweist. Daher sind weniger zusätzliche Sicherheitsmaßnahmen und Änderungen an der bisherigen Betriebspraxis erforderlich. Auch wenn die untertägige Beseitigung von Quecksilbersulfid bereits Praxis ist, werden zusätzliche Sicherungsmaßnahmen empfohlen, um der thermischen Instabilität von Quecksilbersulfid im Brandfall untertage Rechnung zu tragen. Für den innerbetrieblichen Transport wird, wie für metallisches Quecksilber, der Einsatz störfallfester Behälter empfohlen.