

TEXTE

06/2014

Verhalten von Quecksilber und Quecksilberverbindungen bei der unter- tägigen Ablagerung in Salzformationen, insbesondere ihrer möglichen Mobilisierung durch salinare Lösungen

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 salinare Lösungen

von

Sven Hagemann

Ute Oppermann

Thomas Brasser

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
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

Kurzbeschreibung

In den kommenden 40 Jahren sind in der Europäischen Union etwa 11 000 t metallisches Quecksilber zu beseitigen, das in der Chlor-Alkali-Industrie nicht mehr genutzt wird oder bei der Nichteisenmetallproduktion sowie der Gasreinigung anfällt. Eine Option zur Beseitigung ist die dauerhafte Ablagerung in Untertagedeponien (UTD) im Salzgestein. Bislang war metallisches Quecksilber als Flüssigkeit von einer Ablagerung in UTD ausgeschlossen.

Vor einer Zulassung ist es notwendig, die besonderen Herausforderungen zu untersuchen, die sich aus den spezifischen Eigenschaften des metallischen Quecksilbers (flüssiger Zustand, Bildung toxischer Gase, aufwendige Reinigung kontaminierter Flächen) für die Entsorgungspraxis ergeben.

Auf Basis des heutigen Kenntnisstandes ist eine sichere Dauerlagerung von metallischem Quecksilber in Untertagedeponien im Salzgestein grundsätzlich machbar. Im Normalbetrieb der UTD ist nicht mit einer Beeinträchtigung der Betriebssicherheit zu rechnen. Es sind jedoch zusätzliche technische und organisatorische Maßnahmen zu treffen, um das Risiko einer Freisetzung flüssigen und gasförmigen Quecksilbers im Zuge von Unfällen zu minimieren. Eine Beeinträchtigung der Betriebssicherheit sollte nicht zu besorgen sein. Empfohlene Maßnahmen beinhalten eine für die Betriebsphase störfallsichere Auslegung der Transport- und Lagerbehälter und eine Auslagerung der stofflichen Eingangskontrolle zum Abfallerzeuger. Empfohlen werden zudem eine kampagnenweise Einlagerung von Behältern und der unverzügliche Verschluss von Einlagerungsabschnitten. Nach Verschluss der gesamten Untertagedeponie gehen bei planmäßiger Entwicklung des UTD-Gesamtsystems vom abgelagerten Quecksilber keine spezifischen Umweltrisiken aus. Im hypothetischen Fall eines Lösungszuflusses wirkt die niedrige Löslichkeit reinen metallischen Quecksilbers als innere Barriere.

Abstract

Within the next 40 years, in the European Union approximately 11,000 t of metallic mercury has to be disposed that is no longer used in the chlorine-alkali industry or is gained from non-ferrous metal production or the cleaning of natural gas. One disposal option is permanent storage in underground storage sites in salt rock. As a liquid, metallic mercury has been excluded from this disposal option so far. Prior to a permit, it is necessary to investigate the particular challenges for the disposal practice that originate from the specific properties of metallic mercury (liquid state, formation of toxic gases, laborious clean-up of contaminated areas).

On the base of present knowledge a safe permanent storage of metallic mercury in underground storage sites is principally feasible. Under the conditions of a normal operation it is expected that the operational safety is not affected. However, additional technical and organisational measures have to be taken, in order to minimize the risk of a release of liquid or gaseous mercury in case of an accident. There should be no reason to fear a deterioration of operational safety. Recommended measures include constructing the transport and storage containers in a way that they withstand hazardous incidents, shifting the material acceptance control to the waste producer, emplacement of containers in distinct campaigns with subsequent closure of disposal sectors. After sealing the complete underground storage facility and assuming a normal development of the integral system of the underground storage site, disposed mercury does not pose a specific environmental risk. In the hypothetical case of a fluid intrusion, the low solubility of pure metallic mercury represents an inner barrier.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
1. Einleitung.....	1
1.1 Die Beseitigung von überschüssigem Quecksilber	1
1.2 Zielsetzung: Anforderungen für die Dauerlagerung von Quecksilber untertage	2
1.3 Methodik.....	3
2 Herkunft, Aufkommen und Beseitigung von Quecksilber.....	5
2.1 Herkunft und Aufkommen des in der EU zu beseitigenden Quecksilbers.....	5
2.2 Beseitigung von metallischem Quecksilber	6
2.3 Beseitigung stabilisierten Quecksilbers.....	7
3 Spezifische Eigenschaften von Quecksilber	9
3.1 Toxizität und Exposition.....	9
3.2 Spezifische Eigenschaften elementaren Quecksilbers.....	10
3.3 Spezifische Eigenschaften stabilisierten Quecksilbers.....	12
4 Langfristiges chemisches Verhalten von Quecksilber, Quecksilberverbindungen und quecksilberhaltigen Abfällen	15
4.1 In Salzformationen potentiell auftretende Lösungstypen.....	15
4.2 Versuchsmethodik zur Bestimmung der Löslichkeit von Quecksilber und Quecksilberverbindungen in Salzlösungen.....	18
4.2.1 Löslichkeit von elementarem Quecksilber in Salzlösungen.....	18
4.2.2 Potentielle Verunreinigungen in metallischem Quecksilber.....	19
4.2.3 Löslichkeit von Quecksilberoxid in Salzlösungen.....	20
4.2.4 Löslichkeit von Quecksilbersulfid in Salzlösungen.....	21
4.2.5 Konzentrationsbestimmung von gelöstem Quecksilber nach Kontakt ausgewählter quecksilberhaltiger Abfälle mit Salzlösungen.....	22
4.3 Chemische Stabilität von elementarem Quecksilber und Quecksilbersulfid in Kontakt mit Salzgestein, Luft und wässrigen Lösungen.....	23
4.3.1 Stabilität von elementarem Quecksilber in Kontakt mit Luftsauerstoff	23
4.3.2 Stabilität von elementarem Quecksilber in Kontakt mit Salzgestein.....	23
4.3.3 Stabilität von elementarem Quecksilber in Kontakt mit wässrigen Lösungen.....	23
4.3.4 Stabilität von Quecksilbersulfid gegenüber Salzlösungen und Luftsauerstoff.....	27
4.3.5 Thermische Stabilität von Quecksilbersulfid.....	29
4.4 Löslichkeit von Quecksilber und Quecksilberverbindungen in Salzlösungen	30

4.4.1	Löslichkeit von elementarem Quecksilber in Wasser und Salzlösungen	30
4.4.2	Löslichkeit von Quecksilberoxid in Salzlösungen.....	32
4.4.3	Löslichkeit von Quecksilbersulfid in Salzlösungen.....	34
4.4.4	Mobilisierung von Quecksilber aus quecksilberhaltigen Abfällen.....	37
4.4.5	Zusammenfassende Bewertung der Löslichkeitsversuche.....	39
4.5	Langzeitverhalten von Quecksilbersulfid in oberirdischen Abfalldéponien.....	40
4.5.1	Rechtliche Grundlagen der Beseitigung von Quecksilbersulfid in Déponien der Klassen 0-III	40
4.5.2	Thermodynamische Stabilität	41
4.5.3	Bildung von Methylquecksilber aus Quecksilbersulfid und anderen Quecksilberverbindungen	42
4.5.4	Transportpfade	43
4.5.5	Kinetisches Verhalten	44
4.5.6	Zusammenfassende Bewertung.....	44
5	Risiken beim Umgang mit metallischem Quecksilber während der Betriebsphase und Maßnahmen zu deren Vermeidung.....	46
5.1	Einführung	46
5.2	Regelwerk.....	46
5.2.1	Allgemeine Anforderungen an die Beseitigung von Abfällen in Untertagedéponien.....	46
5.2.2	Spezifische Anforderungen an die Beseitigung von metallischem Quecksilber.....	50
5.2.3	Arbeits- und Betriebssicherheit.....	51
5.2.4	Umweltschutz	54
5.2.5	Öffentlicher Transport	54
5.3	Spezifische Risiken beim Umgang mit flüssigem Quecksilber in einer Untertagedéponie während der Betriebsphase	55
5.3.1	Übersicht.....	55
5.3.2	Bestimmungsgemäßer Betrieb.....	58
5.3.3	Mechanischer Lastfall übertage.....	58
5.3.4	Mechanischer Lastfall untertage	60
5.3.5	Brandfall übertage	61
5.3.6	Brandfall untertage (Brand technischer Einrichtungen, Maschinen und Fahrzeuge).....	61

5.3.7	Interner Brand oder Schwelbrand eingelagerter Abfälle/ Deflagration zündfähiger Gasgemische	66
5.3.8	Korrosion von Behältermaterialien.....	67
5.3.9	Auslaufen von Quecksilber aus undichten Behältern.....	69
5.3.10	Gebirgsmechanische Einwirkungen auf eingelagerte Abfälle	69
5.3.11	Einwirkungen von außen	70
5.4	Spezifische technische und organisatorische Anforderungen an die Untertage- Ablagerung von elementarem Quecksilber während der Betriebsphase.....	72
5.4.1	Ziele und Grundprinzipen.....	72
5.4.2	Konformitätskontrolle.....	74
5.4.3	Transport- und Lagerbehälter für flüssiges Quecksilber.....	75
5.4.4	Vorgezogene Abfallannahmekontrolle für flüssiges Quecksilber	85
5.4.5	Beseitigung von metallischem Quecksilber aus dem Ausland	88
5.4.6	Zwischenlagerung und Transport.....	89
5.4.7	Annahmekontrolle in der UTD.....	90
5.4.8	Oberirdische Pufferlagerung in der UTD	90
5.4.9	Innerbetrieblicher Transport nach untertage zum Einlagerungsbereich.....	91
5.4.10	Einlagerungsbereich	91
5.4.11	Arbeits- und Betriebssicherheit/ Notfallplan.....	94
5.5	Übersicht über mögliche Zusatzkosten.....	95
5.6	Aspekte der praktischen Umsetzung	96
5.7	Optionen zur rechtlichen Umsetzung.....	96
6	Risiken beim Umgang mit stabilisiertem Quecksilber während der Betriebsphase und Maßnahmen zu deren Vermeidung	100
6.1	Mögliche Abfalleinbringungskonzepte.....	100
6.2	Trockene Einlagerung.....	100
6.3	Spülversatz.....	102
6.4	Pumpversatz.....	102
6.5	Schlussfolgerung.....	102
7	Langfristiges Verhalten von abgelagertem Quecksilber nach Stilllegung und Verschluss der Untertagedeponie.....	104
7.1	Szenarien zur langfristigen Entwicklung	104
7.1.1	Planmäßige Entwicklung - trockener vollständiger Einschluss	104

7.1.2	Gestörte Entwicklung - Lösungszutritt aus begrenzten Lösungseinschlüssen	104
7.1.3	Gestörte Entwicklung – Versagen technischer Barrieren und Lösungszufluss aus dem Deckgebirge	105
7.2	Potentielle Ausbreitungsmechanismen	106
7.2.1	Vorbemerkung.....	106
7.2.2	Ausfall geologischer und technischer Barrieren und Auspressen von Fluiden aus einer UTD	107
7.2.3	Auspressen flüssigen Quecksilbers	108
7.2.4	Ausbreitung von gasförmigem Quecksilber	109
7.2.5	Ausbreitung von gelöstem Quecksilber.....	110
7.2.6	Absinken und Aufsteigen elementaren Quecksilbers im Salzgestein.....	110
7.2.7	Schlussfolgerung.....	113
8	Zusammenfassung	115
9	Quellenverzeichnis.....	121
	Anhang: Zusätzliche Ergebnis-Tabellen zu den experimentellen Untersuchungen.....	135

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: pH-Redox-Gleichgewicht im System Hg-H ₂ O	25
Abb. 2: pH-Redox-Gleichgewicht im System Hg-Cl-H ₂ O in gesättigter NaCl-Lösungen (c _{NaCl} =6,1 mol/kg) (links) und in gesättigter MgCl ₂ -Lösung (5,7 mol/kg) (rechts)	26
Abb. 3: Eh-pH-Diagramm für das stabile System Hg-S-H ₂ O bei 25°C. Lösungsaktivität von Hg: 10 ⁻⁶ ; S: 1 (Brandon et al. 2001)	28
Abb. 4: Eh-pH-Diagramm für das metastabile System Hg-S-Cl-H ₂ O bei 25°C. Lösungsaktivität von Hg: 10 ⁻⁶ , Cl: 1, S: 1 (Brandon et al. 2001)	28
Abb. 5: Thermische Zersetzung von HgS bei verschiedenen Temperaturen nach Leckey und Nulf (1994)	30
Abb. 6: Vergleich der Löslichkeit von elementarem Quecksilber, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff in unterschiedlich konzentrierten Natriumchlorid- Lösungen	31
Abb. 7: Quecksilbertropfen am Ende des Versuches in NaCl-, IP9- und IP21-Lösung bei Luftzutritt	32
Abb. 8: Löslichkeit von HgO in NaCl-Lösungen	33
Abb. 9: Bildung eines Magnesiumhydroxid-Niederschlags beim Kontakt von HgO mit IP21-Lösung	34
Abb. 10: Zeitlicher Verlauf der Quecksilberkonzentration bei der Reaktion von Quecksilbersulfiden mit IP21-Lösung (Asse)	37
Abb. 11: Eh-pH-Stabilitätsfelder für das System Hg-S-H ₂ O bei 298 K (Aktivitäten von Hg und S: 10 ⁻⁶ bzw. 1) (Brandon et al. 2001)	42
Abb. 12: Verfahrensschritte bei der Dauerlagerung von metallischem Quecksilber in einer UTD mit Angabe von Zuständigkeiten	73
Abb. 13: Beispiel für einen 80 l / 1 t – Quecksilbercontainer (mit Erlaubnis der UTM GmbH, Lübeck)	81
Abb. 14: Quecksilber-Stahlflaschen (Flasks), einzeln und auf Palette (mit Erlaubnis der: DELA GmbH, Dorsten)	82
Abb. 15: Stahlbehälter zum Transport und zur Deponierung von Abfällen in Untertagedeponien (Graphik: Hagemann)	83
Abb. 16: Beispielhaftes Schema eines Transport- und Lagerbehälters für metallisches Quecksilber (1-t Quecksilberbehälter in Stahlkiste mit Isolierfüllung auf UTD- Palette oder auf Füßen aus Profilholz oder Profilstahl)	83

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Überschüssiges Quecksilber in fünf Weltregionen.....	5
Tab. 2: Untertagedeponien in Europa	6
Tab. 3: Eigenschaften von metallischem Quecksilber und Konsequenzen für die Handhabung in Untertagedeponien (Betriebsphase)	11
Tab. 4: Eigenschaften von Quecksilbersulfid und deren Konsequenzen für die Handhabung in Untertagedeponien (Betriebsphase)	13
Tab. 5: Zusammensetzung der eingesetzten Lösungen.....	17
Tab. 6: Untersuchte quecksilberhaltige Abfälle.....	22
Tab. 7: Versuche mit HgO: Hg-Konzentration nach 7,5 Monaten	33
Tab. 8: Quecksilberkonzentrationen in Lösungen, die im Gleichgewicht mit Quecksilbersulfid stehen (Bestimmungsgrenze 0,04 mg/l)	36
Tab. 9: Quecksilberkonzentrationen bei der Auslaugung von Abfällen (Brasser 1991).....	38
Tab. 10: Quecksilberkonzentrationen bei der Umsetzung von Abfällen mit Salzlösungen (BG= 0,04 mg/l)	39
Tab. 11: Quecksilberkonzentrationen bei der Reaktion von Quecksilber, Quecksilberoxid, Quecksilbersulfid und Quecksilberabfällen mit Salzlösungen nach Versuchsende (2-6 Monate) (BG= 0,04 mg/l).....	40
Tab. 12: Ausgeschlossene Abfälle gemäß DepV für Deponien der Klasse IV (Art. 7).....	49
Tab. 13: Berücksichtigung anlageinternen Ereignisse bei den Störfallanalysen der Endlager Konrad, Morsleben und Asse.....	57
Tab. 14: Anforderungen an den Behälter zur zeitweiligen Lagerung im Vergleich zu den Anforderungen zur Dauerlagerung	76
Tab. 15: Auslegungsanforderungen an Behälter für radioaktive Abfälle im Endlager Schacht Konrad (Auswahl).....	78
Tab. 16: Anforderungen an den Einlagerungsbereich im Rahmen der zeitweiligen Lagerung im Vergleich zur Dauerlagerung.....	93
Tab. 17: Empfohlene zusätzliche Anforderungen an die Dauerlagerung von metallischem Quecksilber und Quecksilbersulfid	117
Tab. 18: Versuche mit HgO: Ansätze	135
Tab. 19: Versuche mit HgO: Lösungskonzentration bei Versuchsende.....	136
Tab. 20: Versuche mit HgS(schwarz): Ansätze	137
Tab. 21: Versuche mit HgS(rot): Ansätze	138

Abkürzungen

ABergV	Allgemeine Bundesbergverordnung
AbfVerbrG	Abfallverbringungsgesetz
ADN	Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par voie de navigation intérieure. Deutsch: Europäisches Übereinkommen über die Beförderung gefährlicher Güter auf Binnenwasserstraßen
ADR	Accord européen relatif au transport international des marchandises Dangereuses par Route. Deutsch: Europäisches Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße
AGW	Arbeitsplatzgrenzwert
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BfS	Bundesamt für Strahlenschutz
DepV	Verordnung über Deponien und Langzeitlager (Deponieverordnung)
EG-Nr.	Registriernummer des „European Inventory of Existing Chemical Substances“
ERAM	Endlager für radioaktive Abfälle Morsleben
EU	Europäische Union
FEP	Features, Events, Processes; Deutsch: Merkmale, Ereignisse, Prozesse
GefStoffV	Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung - GefStoffV)
GGVSEB	Verordnung über die innerstaatliche und grenzüberschreitende Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße, mit Eisenbahnen und auf Binnengewässern (Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt - GGVSEB)
RID	Règlement concernant le transport international ferroviaire des marchandises dangereuses. Deutsch: Verordnung über die internationale Eisenbahnbeförderung gefährlicher Güter
TA Luft	Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft)
UN	United Nations; Deutsch: Vereinte Nationen
UTD	Untertagedeponie

1. Einleitung

1.1 Die Beseitigung von überschüssigem Quecksilber

Quecksilber ist ein toxisches Schwermetall, das bei überhöhter Exposition schwere Gesundheitsschäden bei Menschen verursachen kann. Besonders betroffen sind Personen, die aufgrund ihres Ernährungsverhaltens viel Fisch zu sich nehmen, der mit Quecksilber kontaminiert ist. Hier tritt das besonders giftige Umwandlungsprodukt Methylquecksilber auf, das vornehmlich bei Ungeborenen irreversible Schädigungen des Nervensystems hervorrufen kann (WHO 1991). Quecksilber wird durch menschliche Aktivitäten wie Bergbau, Verbrennungsprozesse, chemische Prozesse und die Nutzung und Beseitigung von quecksilberhaltigen Produkten in die Umwelt freigesetzt.

Vor dem Hintergrund der gesundheitlichen Risiken hat die Europäische Kommission im Jahr 2005 eine „Gemeinschaftsstrategie Quecksilber“ beschlossen, mit dem Ziel, die Quecksilberkonzentration in der Umwelt zu senken. Hierzu sollen bereits ergriffene Maßnahmen zur Reduzierung der Quecksilber-Einträge in die Umwelt weiter überprüft und verstärkt werden (Europäische Kommission 2005). Die Strategie enthält eine Reihe von Maßnahmen, welche die Europäische Kommission und die Mitgliedsstaaten ergreifen sollen, um das Ziel einer Verringerung der Quecksilberwerte in der Umwelt und der Exposition des Menschen zu erreichen. Als Maßnahme Nr. 5 wird ein Verbot des Exports von Quecksilber aus den Gemeinschaftsgrenzen vorgeschlagen. In der Folge beschlossen das EU-Parlament und der Rat eine Quecksilber-Verbots-Verordnung. Sie enthält folgende vier Kernpunkte:

- Der Export aus der EU von elementarem Quecksilber, Quecksilber-Erz, Quecksilber(I)chlorid, Quecksilber(II)oxid und anderen Stoffen mit einem Quecksilbergehalt über 95 Massenprozent ist ab dem 15. März 2011 verboten.
- Metallisches Quecksilber, das aus der Extraktion von Zinnobererz gewonnen wird, das in der Chlor-Alkali-Industrie nicht mehr benötigt wird oder das bei der Reinigung von Erdgas und der Produktion von Nichteisenmetallen anfällt, ist als Abfall einzustufen, der zu beseitigen ist.
- Abweichend vom Verbot in der Deponierichtlinie, flüssige Abfälle auf Deponien zu beseitigen, darf metallisches Quecksilber in besonders angepassten Salzbergwerken oder in Anlagen im Festgestein für länger als ein Jahr oder dauerhaft gelagert werden.
- Vor einer endgültigen Beseitigung bedürfen die Anlagen einer besonderen Sicherheitsprüfung und Genehmigung, in der die besonderen Risiken, die sich aus der Beschaffenheit des Quecksilbers ergeben, berücksichtigt werden. Die spezifischen Anforderungen müssen zuvor in den Anhängen der Deponierichtlinie definiert werden.

Ausgehend von einer Studie von BiPRO (2010) hat die Europäische Kommission Kriterien für die zeitweilige Lagerung von Quecksilber erarbeitet. Sie wurden als Richtlinie 2011/97/EU vom Rat beschlossen. Es fehlten jedoch bislang ausreichende wissenschaftlich fundierte Grundlagen, die die Ableitung von Kriterien für die Dauerlagerung metallischen Quecksilbers erlauben. Die Kommission hat daher die Vorlage einer entsprechenden Richtlinie für die Dauerlagerung bis

zum Vorliegen weiterer Forschungsergebnisse zurückgestellt¹. Solange diese Richtlinie nicht formuliert und verabschiedet ist, darf eine Beseitigung metallischen Quecksilbers nicht stattfinden.

Hiervon nicht betroffen ist die Beseitigung stabilisierten Quecksilbers. Bei den meisten technischen Stabilisierungsverfahren handelt es sich hierbei um Quecksilbersulfid, das als Produkt der chemischen Umsetzung von metallischem Quecksilber mit Schwefel entsteht. Als fester Abfall darf es nach geltender Rechtslage in Untertagedeponien entsorgt werden. Die Verfestigung wird als Option in der Quecksilberverbots-Verordnung angesprochen, aber angesichts laufender Forschungsarbeiten nicht weiter bewertet.

Insgesamt ist bis 2040 mit ca. 11 000 t Quecksilber aus europäischen Quellen zu rechnen, die zu beseitigen sind. Hiervon machen die noch vorhandenen Restmengen an Quecksilber in den Elektrolysezellen der Chlor-Alkali-Industrie den Hauptteil aus (ca. 7 400 t), jährlich kommen ca. 83 t aus der Nichteisenproduktion (v.a. Zink) und der Gasreinigung hinzu (vgl. Kapitel 2.1).

Für die endgültige Beseitigung kommen grundsätzlich nur die fünf in Europa in Betrieb befindlichen Untertagedeponien in Frage. Außer einer in Großbritannien vorhandenen Anlage, die aber nur wenige, ausgewählte Abfallarten annehmen darf, liegen alle in Frage kommenden Untertagedeponien in Deutschland.

1.2 Zielsetzung: Anforderungen für die Dauerlagerung von Quecksilber untertage

Die Untersuchungen im Rahmen dieses Vorhabens haben zum Ziel, Informationen und experimentelle Daten zum chemischen und physikalischen Verhalten von Quecksilber, ausgewählten Quecksilberverbindungen und quecksilberhaltigen Abfällen während der Betriebsphase² und der Nachtbetriebsphase von Untertagedeponien zu gewinnen. Auf dieser Grundlage sollen potentielle Risiken für die Betriebssicherheit und die Langzeitsicherheit identifiziert und Empfehlungen für zusätzliche technische und organisatorische Anforderungen für die Dauerlagerung von elementarem und stabilisiertem Quecksilber in Untertagedeponien entwickelt werden.

Im Einzelnen hatte die Studie die Aufgabe, drei Teilaspekte der Sicherheit von Untertagedeponien zu untersuchen:

- Sicherheit während der Betriebsphase: Darstellung wichtiger chemischer und physikalischer Eigenschaften flüssigen und stabilisierten Quecksilbers (Quecksilbersulfid) in Kontakt mit Luft und Analyse der daraus erwachsenden Risiken beim Betrieb einer UTD - Entwicklung von Vorschlägen für technische und organisatorische Maßnahmen zur Vermeidung von Störfällen und zur Senkung von Risiken.

¹ Vorschläge für entsprechende Anforderungen im erwähnten BiPRO-Bericht wurden bislang nur zur Kenntnis genommen.

² Unter „Betriebsphase“ wird für eine Untertagedeponie der Zeitraum ab Einrichtung der Untertagedeponie bis zum Ende der Abfalleinlagerung bezeichnet. Es schließt sich die Stilllegungsphase an, in der das Bergwerk verschlossen wird. Die „Nachbetriebsphase“ beginnt anschließend und beschreibt die unbefeuflusste geologische Weiterentwicklung des UTD-Systems.

- Beschreibung des wahrscheinlichen Verhaltens flüssigen und stabilisierten Quecksilbers (Quecksilbersulfid) im Salzgestein nach Erreichen des vollständigen Einschlusses unter Berücksichtigung eines Versagens von Behältern und anderen technischen Barrieren.
- Verhalten von metallischem Quecksilber und Quecksilbersulfid nach Beendigung der Betriebsphase einer UTD im Falle eines hypothetischen Lösungszuflusses: Experimentelle Bestimmung der Löslichkeit elementaren Quecksilbers, von Quecksilberoxid und Quecksilbersulfid in relevanten Salzlösungen sowie zu erwartende Lösungskonzentrationen bei der Auslaugung quecksilberhaltiger Abfälle. Um einen quantitativen Vergleich mit bereits abgelagerten Abfallarten zu ermöglichen, wurden die experimentellen Untersuchungen auch auf ausgewählte quecksilberhaltige Abfälle ausgeweitet.

1.3 Methodik

Entsprechend der Zielsetzung erfolgte die Bearbeitung der Aufgabenstellung in fünf Stufen:

1. Verhalten von Quecksilber und stabilisiertem Quecksilber unter Normalbedingungen und unter hypothetischen Störfallbedingungen

Als Vorbereitung zur Ableitung von Risiken für die Betriebs- und Langzeitsicherheit wurden physikalische und chemische Daten aus der Literatur zusammengestellt und bewertet. Dies betraf insbesondere die Stabilität von Quecksilber und stabilisiertem Quecksilber (Quecksilbersulfid) in Kontakt mit Luft und Salzgestein sowie bei Einwirkung von Wärme, z. B. im Brandfall.

2. Chemisches und physikalisches Langzeitverhalten von Quecksilber und stabilisiertem Quecksilber im Kontakt mit Salzgestein und Salzlösungen

Zu bewerten waren die chemische Kompatibilität von Quecksilber mit Salzgestein und auch das chemische Langzeitverhalten von Quecksilber, ausgewählten Quecksilberverbindungen und quecksilberhaltigen Abfällen in Kontakt mit Salzlösungen. Hierzu wurden das Lösungsverhalten von Quecksilber, Quecksilberoxid (als Beispiel für eine Verunreinigung elementaren Quecksilbers), Quecksilbersulfid und zum Vergleich von ausgewählten quecksilberhaltigen Abfällen in ausgewählten Salzlösungen experimentell untersucht. Die Arbeiten wurden durch thermodynamische Modellierungen ergänzt. Zur Bewertung der alternativen Option einer Beseitigung von Quecksilbersulfid in oberirdischen Deponien wurde das Langzeitverhalten von Quecksilbersulfid in solchen Anlagen diskutiert.

3. Analyse von Ereignissen, die zu einer Freisetzung von Quecksilber während der Betriebsphase führen können

Um bewerten zu können, welche Risiken durch den Umgang mit metallischem Quecksilber im UTD-Betrieb entstehen, wurden Ereignisse beim über- und untertätigen Betrieb identifiziert und analysiert, die zu einer Freisetzung von Quecksilber führen können (Risikoanalyse). Die Untersuchungen gingen vom bestimmungsgemäßen Betrieb einer UTD aus, berücksichtigten aber auch potentielle Störfälle.

4. Entwicklung von Empfehlungen für technische und organisatorische Maßnahmen, um einer Freisetzung von Quecksilber und einer Gefährdung der Arbeitssicherheit während der Betriebsphase vorzubeugen

Nach Identifizierung der spezifischen Risiken war nun das Ziel, Vorschläge für technische und organisatorische Maßnahmen zu entwickeln, die das Risiko einer Freisetzung von Quecksilber auch im hypothetischen Störfall ausschalten oder verringern können. Die Empfehlungen wurden sowohl für die Dauerlagerung von metallischem Quecksilber als auch Quecksilbersulfid entwickelt.

5. Analyse, ob quecksilberspezifische Risiken für die Nachbetriebsphase zu besorgen sind

Abschließend wurde die Frage untersucht, ob es spezifische Risiken für die Langzeitsicherheit der UTD gibt. Hierzu wurde auf Grundlage der experimentellen und theoretischen Arbeiten abgeleitet, wie sich abgelagertes flüssiges Quecksilber in der Nachbetriebsphase unter Annahme verschiedener Entwicklungsszenarien voraussichtlich verhalten wird.

2 Herkunft, Aufkommen und Beseitigung von Quecksilber

2.1 Herkunft und Aufkommen des in der EU zu beseitigenden Quecksilbers

Die größte Quecksilbermenge, die im Verlauf der kommenden Jahrzehnte zu beseitigen ist, wird aus dem Bereich der Chlor-Alkali-Industrie erwartet. Die Europäische Chlor-Industrie hat sich freiwillig verpflichtet, bis zum Jahr 2020 aus der auf der Quecksilber-Zelltechnologie beruhenden Produktion von Chlor und Alkalilaugen auszusteigen. In ihren Anlagen wurde und wird Quecksilber als Elektrode eingesetzt, um Salzlösungen zu elektrolysieren und in Chlor und Alkalilaugen zu trennen. Ende 2011 befanden sich noch 7 164 t Quecksilber in europäischen Chlor-Alkali-Anlagen (European Commission 2012), die bis 2020 zu beseitigen sind. 171 t befanden sich bereits in Anlagen zur zeitweiligen oder dauerhaften Lagerung. Darüber hinaus wird jährlich und kontinuierlich mit ca. 83 t Quecksilber aus der Nichteisenproduktion (v. a. Zink) und der Gasreinigung gerechnet (Concorde 2006). Hochgerechnet auf 40 Jahre ergeben sich knapp 11 000 t Quecksilber, für die eine Entsorgungsmöglichkeit gesucht wird. Die vierte in der Verordnung genannte Quelle (Extraktion von Quecksilber aus Zinnober) hat nach der Einstellung des Bergbaus in Almaden (Spanien) keine praktische Relevanz mehr.

Tab. 1: Überschüssiges Quecksilber in fünf Weltregionen

Region	Prognostizierte Menge [t]	Erstes mögliches Auftreten eines Überschusses	Zeitraum	Quelle
Süd-, Südost und Ostasien	5 500-7 500	2017	2010-2050	Concorde (2009)
Latein-Amerika und Karibik	2 000-8 000	2013	2010-2050	UNEP (2009)
Osteuropa (ohne EU) und Zentralasien	2 300-10 000	2011	2010-2050	UNEP (2010)
USA	7 500 - 10 000 ³ DOE-Lager: 1 200 DNSC-Lager: 4 436	2013 DOE/DNSC: bereits vorhanden	2013-2042	US EPA (2007) DNSC (2003) US DOE (2009)
EU	10 700	2011	2011-2050	Diese Arbeit- auf der Basis von Concorde (2006), European Commission (2012)
Summe	34 000-52 000			

DOE: Department of Energy; DNSC: Defense National Stockpile Center

³ Der höhere Wert (10 000 t) schließt Importe aus Lateinamerika ein. In der Summenbildung werden diese nicht berücksichtigt um Doppelzählung zu vermeiden.

Quecksilber aus anderen Quellen (Recycling, Bodensanierung) wird durch die Quecksilber-Verbotsverordnung derzeit nicht als Abfall eingestuft. Falls jedoch die europäische Nachfrage für Quecksilber, z. B. zur Produktion von Dentalamalgam oder Energiesparlampen, dauerhaft geringer ausfällt als das Angebot aus den genannten Quellen, ist die Notwendigkeit einer Beseitigung auch hier zu erwarten. Die in kontaminierten Flächen in der EU27+2 enthaltene Quecksilbermenge wird z. B. auf 11 000 - 20 000 t geschätzt, von denen aber nur etwa 900 bis 1 900 t als extrahierbar angesehen werden (COWI 2008). Weltweit könnten in den nächsten 40 Jahren zwischen 34 000 und 52 000 t metallischen Quecksilbers zur Entsorgung anstehen (Tab. 1), wobei auch in anderen Regionen Entsorgungskonzepte geprüft werden⁴.

2.2 Beseitigung von metallischem Quecksilber

Gemäß der EU-Verordnung zum Quecksilberexportverbot ist metallisches Quecksilber, das als Abfall klassifiziert ist, dauerhaft zu beseitigen. Als Lagerorte sind prinzipiell nur für die Beseitigung von metallischem Quecksilber angepasste Salzbergwerke oder alternativ tiefe Felsformationen zugelassen, die ein gleichwertiges Niveau an Sicherheit und Einschluss bieten. Derzeit sind in der EU fünf untertägige Entsorgungseinrichtungen für gefährliche, nicht radioaktive Abfälle in Betrieb (Tab. 2). Sie befinden sich ausschließlich in Salzformationen, eine davon in Großbritannien, die vier übrigen in Deutschland. Anlagen in Festgestein sind derzeit nicht in Betrieb und nach gegenwärtiger Kenntnis auch nicht geplant. Ein früheres Projekt der schwedischen Regierung, eine eigene Untertagedeponie speziell für Quecksilber in Schweden einzurichten, wurde zugunsten einer kostengünstigeren Beseitigung im europäischen Ausland aufgegeben (Naturvårdsverkets 2001, Swedish Ministry of the Environment 2009). Keine der fünf in der Europäischen Union betriebenen Untertagedeponien hat eine Zulassung zur Beseitigung von metallischem Quecksilber.

Tab. 2: Untertagedeponien in Europa

Land	Anlage	Betreiber
Deutschland	Herfa-Neurode, Hessen	K+S Entsorgung
Deutschland	Zielitz, Sachsen-Anhalt	K+S Entsorgung
Deutschland	Sondershausen, Thüringen	Glückauf Sondershausen Entwicklungs- und Sicherungsgesellschaft mbH (GSES)
Deutschland	Heilbronn, Baden-Württemberg	UEV - Umwelt, Entsorgung und Verwertung GmbH
Großbritannien	Minosus, Cheshire	Veolia Environmental Services

⁴ Hingewiesen sei auf verschiedene von UNEP unterstützte Projekte in Asien und Lateinamerika.
<http://www.unep.org/hazardoussubstances/Mercury/PrioritiesforAction/SupplyandStorage/Activities/tabid/4505/language/en-US/Default.aspx>

Elementares Quecksilber darf gegenwärtig nicht direkt in Untertagedeponien beseitigt werden, da es entsprechend der Deponierichtlinie 1999/31/EG und der Abfallannahmekriterien in der Ratsentscheidung 2003/33/EG als Flüssigkeit von der Ablagerung ausgeschlossen ist. Bislang erlaubt ist nur die Annahme quecksilberhaltiger Abfälle. Hierzu gehören nach bisheriger Praxis allerdings auch feste Abfälle, die flüssiges Quecksilber enthalten, z. B. Bauschutt, Böden oder alte Messgeräte.

Die Beseitigung von bis zu 10 000 t elementarem Quecksilber birgt spezifische Risiken. Deshalb schreibt die EU-Verordnung 1102/2008 die Festlegung von spezifischen Anforderungen an die Anlagen und besondere Annahmekriterien für zu lagerndes metallisches Quecksilber vor, bevor eine Anlage mit der Einlagerung von Quecksilber beginnen darf.

2.3 Beseitigung stabilisierten Quecksilbers

Zusätzliche Anforderungen sind hingegen rechtlich nicht gefordert, wenn elementares Quecksilber chemisch stabilisiert, also in eine thermodynamisch stabile Quecksilberverbindung, z. B. Quecksilbersulfid umgewandelt wird. Weltweit sind verschiedene Verfahren zur Stabilisierung elementaren Quecksilbers entwickelt worden. Die meisten von ihnen beruhen auf einer Umwandlung in Quecksilbersulfid (Hagemann 2009). Soweit bekannt, stehen derzeit nur zwei Verfahren zur Verfügung, die entweder bereits im industriellen Maßstab eingesetzt werden (DELA, Deutschland) oder für den industriellen Einsatz vorbereitet werden (MAYASA, Spanien).

Das DELA-Verfahren beruht auf einer Gasphasen-Reaktion von elementarem Quecksilber (Reinheit min 99,9%) mit Schwefel bei höheren Temperaturen. Die Reaktion wird chargenweise in einem großen Vakuum-Mixer durchgeführt. Sie führt zur Bildung reinen, pulverförmigen Cinnabarits (α -HgS). Je Charge können ca. 800 kg Quecksilber stabilisiert werden. Die Jahreskapazität der Anlage beträgt 4 000 t Quecksilber (DELA 2009, Kummel 2011). Nach Angaben des Unternehmens wurden bis September 2012 insgesamt 280 t elementaren Quecksilbers stabilisiert⁵. Die Kosten für die Stabilisierung einschließlich Beseitigung werden mit 2.000 EUR/t angegeben (DELA 2010).

Demgegenüber besteht das MAYASA-Verfahren aus zwei Stufen. Im ersten Schritt wird elementares Quecksilber mit Schwefel vermahlen, so dass schwarzer Metacinnabarit (β -HgS) entsteht. In der zweiten Stufe wird das Produkt bei $<140^{\circ}\text{C}$ mit einer Mischung aus Schwefel, Kies, Sand, Calciumcarbonat und einem schwefelhaltigen Polymer zu einer monolithischen Masse verschmolzen (López et al. 2009, MAYASA 2010, López-Delgado et al. 2012a,b)⁶. Der Bau einer Anlage mit einer Tageskapazität von 2,5 t ist geplant, wobei der Preis für die Stabilisierung etwa 2.000 EUR je t betragen soll (González 2011, Ramos 2012).

Fast alle anderen weltweit diskutierten oder entwickelten Stabilisierungsverfahren lassen sich auf einen dieser beiden Produktionstypen zurückführen. Eine Ausnahme bilden Verfahren zur

⁵ S. Kummel (DELA), persönliche Mitteilung, 24.9.2012

⁶ An anderer Stelle wird auch von einer weiter entwickelten Prozessvariante berichtet, in der auf Zuschlagsstoffe wie Kies, Sand und Calciumcarbonat verzichtet wird (González 2011, Ramos 2012).

Verfestigung des Quecksilbers als Amalgam (vorzugsweise als Zink- oder Kupferamalgam). Die hergestellten Amalgame (=Legierungen mit Quecksilber) sind weiche Festkörper, die den gleichen Quecksilberdampfdruck aufweisen wie reines Quecksilber. Hinsichtlich des Umgangs ergeben sich damit keine Vorteile, so dass die Entwicklung dieser Prozesse weltweit eingestellt wurde, abgesehen vom Spezialfall radioaktiven Quecksilbers, für das es sonst keine Alternativen gibt (Hagemann 2009). Die Analyse in diesem Bericht beschränkt sich daher auf die Produkte von DELA und MAYASA.

Nach Angaben der Europäischen Kommission (European Commission 2012) wurden bis zum 31.12.2011 aus der Chlor-Alkali-Industrie 171,1 t Quecksilber an Anlagen zur zeitweiligen oder dauerhaften Lagerung geliefert. Davon wurden 166 t bei DELA stabilisiert und in ein Salzbergwerk verbracht. Aus der Gas- und Nichteisenmetall-Produktion wurden 18,8 t Quecksilber berichtet, von denen 12,4 t bei DELA stabilisiert und in der UTD Sondershausen beseitigt wurden. 1,9 t wurden von BATREC (Schweiz) verarbeitet und zur Dauerlagerung nach Deutschland exportiert. Für die restlichen Mengen lässt sich der endgültige Verbleib nicht genau klären.

Derzeit liegen keine Analysen zu den spezifischen Risiken der untertägigen Beseitigung von stabilisiertem Quecksilber vor. Diese sollen untersucht und ggf. notwendige Anforderungen an die betriebliche Praxis formuliert werden.

3 Spezifische Eigenschaften von Quecksilber

3.1 Toxizität und Exposition

Das Schwermetall Quecksilber und seine Verbindungen sind hochgiftig für Menschen und Ökosysteme. Es wird durch natürliche Prozesse wie Vulkanismus und Erosion in geringen Mengen (500 t/a) neu die Biosphäre eingetragen und durch Sedimentation und andere Prozesse in gleichem Maße immobilisiert (Selin et al. 2008a,b). Als Resultat war Quecksilber in allen Umweltmedien in geringen Mengen immer präsent. Seit dem 16. Jahrhundert hat der Mensch jedoch erhebliche Mengen Quecksilber zusätzlich durch gezielten Bergbau von Quecksilber-Erzen mobilisiert. Seither wird Quecksilber in Produkten und Prozessen verwendet und außerdem bei Verbrennung von Kohle und Aufbereitung von Erzen freigesetzt. Insgesamt wurden seit 1500 etwa eine Million Tonnen Quecksilber durch Bergbau gewonnen, genutzt und in die Biosphäre freigesetzt (Hylander und Meili 2003). Derzeit werden jährlich ca. 3 400 t Quecksilber aufgrund menschlicher Aktivitäten in die Biosphäre freigesetzt (Selin et al. 2008a, b). Dieser zusätzliche Eintrag hat zu wesentlich erhöhten Quecksilberkonzentrationen in Böden, Sedimenten, Meeren und Landgewässern geführt. Eine Simulation von Selin et al. (2008b) zeigte, dass nur etwa 32% der Hg-Niederschläge auf dem Gebiet der USA auf natürliche Primär-Emissionen zurückzuführen sind, etwa 42% beruhen auf anthropogenen Primär-Emissionen, 20% auf anthropogenen Re-Emissionen.

Quecksilber wird in elementarer (Hg^0) oder ionischer Form (Hg^{2+} oder Hg_2^{2+}) emittiert, doch in Umweltmedien kann es durch bestimmte Bakterien als Nebenprodukt der Sulfat-Reduktion auch zu Methylquecksilber umgewandelt werden (Gilmour und Henry 1991). Dieses Methylquecksilber kann durch Pflanzen und Tiere, besonders Fische aufgenommen werden. Als lipophile Substanz reichert es sich ähnlich wie persistente organische Schadstoffe in der Nahrungskette an. Die höchsten Konzentrationen werden in großen Raubfischen gefunden, z. B. Hai, Thunfisch und Schwertfisch, aber auch in Fischen, die in der Arktis beheimatet sind. Dort ist die Deposition von Quecksilber aus der Atmosphäre in das Meerwasser besonders hoch. Menschen mit hohem Fischkonsum weisen ein höheres Risiko auf, erhöhten Quecksilberbelastungen ausgesetzt zu sein. Doch auch bei durchschnittlichen Essgewohnheiten stellt der Fischkonsum neben den Freisetzung aus Dentalamalgam die wichtigste Quelle der Quecksilberexposition der Gesamtbevölkerung dar (IPCS 1991, UBA 1999, European Commission 2001, BfR 2010). Hierbei ist jedoch zu beachten, dass belasteter Fisch das wesentlich toxischere Methylquecksilber enthält, während Dentalamalgam primär nur elementares Quecksilber freisetzt.

Eine erhöhte Quecksilberexposition kann zu schweren Gesundheitsschäden, besonders bei Ungeborenen und Kleinkindern führen. Bei hohen Dosen klagen Patienten hauptsächlich über Kopfschmerz und Schwindel, über Nervosität und schlechte Merkfähigkeit; weiterhin treten Metallgeschmack, Erbrechen und Durchfall auf. In Extremfällen kommt es zu Lungenödemen und feinschlägigem Zittern der Hände. Sind solche Symptome einmal erreicht, bleiben Patienten über Jahre hinweg geschädigt (WHO 1991, WHO 2003, Mergler et al. 2007).

Besonders drastisch wurden die Krankheitsmerkmale bei den Bewohnern der Minamata-Bucht (Japan) deutlich. In den 1950er Jahren wurde Methylquecksilber mit dem Abwasser einer Che-

miefabrik direkt ins Meer geleitet und kontaminierte dort Meerwasser, Sedimente und Fische. In der Folge erkrankten viele Anwohner des Küstengebiets an rätselhaften Krankheiten, die erst Jahre später mit den Abwassereinleitungen, dem im Abwasser enthaltenen Quecksilber sowie der Anreicherung des Quecksilbers in der Nahrungskette in Verbindung gebracht werden konnten (MOE Japan 2002).

3.2 Spezifische Eigenschaften elementaren Quecksilbers

Die folgende Tab. 3 listet wichtige spezifische Eigenschaften elementaren Quecksilbers auf, die für die untertägige Dauerlagerung von Bedeutung sein können. Die Informationen sind dem „Datenblatt Quecksilber“ (Hillenbrand et al. 2006) und weiteren in der Tabelle genannten Quellen entnommen. Der Dampfdruck elementaren Quecksilbers beträgt bei 25°C $2,5 \cdot 10^{-3}$ hPa = 20,6 mg/m³ (Clever 1987). Dieser Wert liegt weit über dem maximalen Arbeitsplatzgrenzwert, der durch die Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 900) auf 0,02 mg/m³ festgelegt ist. Der Dampfdruck steigt mit der Temperatur exponentiell an. Schon bei 30°C liegt der Wert bei 31,1 mg/m³ (Clever, 1987). Eine Freisetzung von Quecksilber kann gerade in geschlossenen und schlecht ventilierten Räumen zu nicht zulässigen Konzentrationen führen. Weniger Kenntnisse liegen zum kinetischen Verhalten flüssigen Quecksilbers vor, also zur Geschwindigkeit der Verdampfung des Quecksilbers und zum Verhalten von quecksilberhaltiger Luft in Grubenwettern⁷.

Zusammenfassend sind folgende spezifische Eigenschaften bei einer Risikoanalyse besonders zu betrachten:

- Austretendes Quecksilber kann sich als Flüssigkeit leicht über eine große Fläche ausbreiten, besonders wenn ein Gefälle vorhanden ist.
- Flüssiges Quecksilber setzt toxisches gasförmiges Quecksilber frei, das schon bei 25°C eine Gaskonzentration weit über der zulässigen Arbeitsplatzkonzentration erreichen kann.
- Als Gas kann Quecksilber über weite Strecken transportiert werden und Sekundärkontaminationen verursachen.
- Quecksilber-Tröpfchen dringen aufgrund ihres hohen spezifischen Gewichtes leicht in Poren und Risse des Untergrundes ein. Die Folge sind schwer zu reinigende Kontaminationen, die eine stete sekundäre Emissionsquelle bilden.

⁷ Als „Wetter“ werden im Bergbau alle im Grubengebäude auftretenden Gase bezeichnet. In der Regel handelt es sich um Luft, der je nach Nutzung oder Kontakt mit gasführenden Gesteinen andere Gase beigemischt sein können.

Tab. 3: Eigenschaften von metallischem Quecksilber und Konsequenzen für die Handhabung in Untertagedepotien (Betriebsphase)

Charakteristik	Eigenschaft	Beurteilung/ Konsequenzen für die Handhabung in UTDs (Betriebsphase)
Schmelzpunkt	-38 °C [1]	Bei Raumtemperatur flüssig: Verhinderung des Auslaufens, Vorsehen von Auffangvorrichtungen
Siedepunkt	357 °C [1]	In Abhängigkeit von der Temperatur kann das Quecksilber vollständig als Gas vorliegen: Vermeidung einer thermischen Beaufschlagung ⁸
Dampfdruck	0,25 Pa bei 25 °C (20 mg/m ³) 0,54 Pa bei 30 °C 37 Pa bei 100 °C 2 660 Pa bei 205 °C 53 300 Pa bei 323 °C [2]	Bildet bereits bei Raumtemperatur einen signifikanten Partialdruck aus. Exponentieller Anstieg des Partialdrucks bei Temperaturerhöhung; Überschreitung des Arbeitsplatzgrenzwertes (0,02 mg/m ³) bei Raumtemperatur möglich: Vermeidung einer thermischen Beaufschlagung, Nutzung dicht geschlossener und druckfester Behälter
Dichte	13,5 g/cm ³ bei 25 °C [1]	Austretende Flüssigkeiten und Dämpfe sind schwerer als Luft / Verteilte Tröpfchen sinken in kleinste Risse, Spalten (dauernde Kontaminationsquelle): Verhinderung des Austretens aus einem Behälter (Dekontamination sehr schwierig bis unmöglich) Überwachung der Luft und Absaugen der Abwetter ⁹ am Boden
Mobilität	Sehr mobil durch hohe Oberflächenspannung, bildet kleine und kleinste Tröpfchen	Verhinderung des Austretens aus einem Behälter, Vorsehen von Auffangvorrichtungen
Brennbarkeit	Nicht brennbar [1]	Keine besonderen Löschmittel erforderlich
Wasserlöslichkeit	0,06 mg/l bei 25 °C [2] Praktisch wasserunlöslich	Keine besonderen Maßnahmen erforderlich
Legierungsbildung	Bildet mit einer Reihe von Metallen Amalgame (z. B. Kupfer, Silber, Gold, Aluminium) [3]	Vermeidung eines direkten Kontaktes des Quecksilbers mit Behälterwerkstoffen, die diese Metalle enthalten

⁸ Thermische Beaufschlagung: Beabsichtigtes oder unbeabsichtigtes Aufheizen eines Gegenstandes über die Umgebungstemperatur hinaus

⁹ Abwetter sind verbrauchte Wetter, also Gasströme hinter einem Betriebspunkt im Grubengebäude, die wieder aus dem Grubengebäude ins Freie abgeleitet werden

Charakteristik	Eigenschaft	Beurteilung/ Konsequenzen für die Handhabung in UTDs (Betriebsphase)
Chemische Reaktionsfähigkeit	Unter Normalbedingungen chemisch stabil, reagiert sehr langsam mit Luftsauerstoff [4], bei Anwesenheit von Wasser aber schneller [5]. Kann in Böden, Sedimenten und Gewässern über Zwischenschritte zu Methylquecksilber umgewandelt werden [6]	In der UTD keine besonderen Maßnahmen erforderlich, lediglich stark oxidierende Verbindungen (z. B. Chlorate, Chromate, Salpetersäure) sind zu meiden. Ablagerung quecksilberhaltiger Abfälle auf oberirdischen Deponien sollte vermieden werden, da langfristig potentielle Methyl-Quecksilberquelle
Korrosionsresistenz	Bei Raumtemperatur keine oder nur sehr langsame Reaktion mit Eisen, unlegiertem Stahl oder Edelstahl [7]. Korrosion erst bei höheren Temperaturen oder Anwesenheit weiterer Reagenzien (Wasser, Gase, Salze) [7] [8]	Diese Materialien können als Behälterwerkstoffe bzw. als Teile des Behälters eingesetzt werden. Korrosiv wirkende Verunreinigungen sollten vermieden werden
Humantoxizität	Toxisch nach Aufnahme über Nahrung, Inhalation oder Hautkontakt) [1]. Akute und chronische neurologische Effekte, besonders bei Ungeborenen und Kleinkindern	Verhinderung des Austretens aus einem Behälter Vermeidung des direkten Kontakts, vor allem Vermeidung des Einatmens der Dämpfe
Biologische Abbaubarkeit	Biologisch nicht abbaubar, Wassergefährdungsklasse 3 [1]	Verhinderung des Austretens aus einem Behälter Vermeidung des Eindringens in die oberirdischen Gewässer bzw. in das Grundwasser

[1] Hillenbrand et al. (2006); [2] Clever (1987); [3] Greenwood und Earnshaw (1990), [4] Hollemann und Wiberg (1984); [5] Amyot et al (2005); [6] Han et al. (2008); [7] Conde et al. (2007), [8] Leeper (1980)

3.3 Spezifische Eigenschaften stabilisierten Quecksilbers

Unter stabilisiertem Quecksilber werden feste Produkte verstanden, die durch eine chemische Umsetzung von flüssigem, metallischem Quecksilber mit geeigneten Reagenzien entstehen. Alle weltweit in größerem Maßstab angewandten Verfahren¹⁰ zur Stabilisierung von Quecksilber führen zur Bildung von Quecksilbersulfid, daher konzentriert sich die folgenden Diskussion auf diese chemische Verbindung. Quecksilbersulfid tritt in verschiedenen Modifikationen (schwarzer Metacinnabarit β -HgS und roter Cinnabarit α -HgS) mit unterschiedlicher Kristallstruktur auf, deren physikalische und chemische Eigenschaften sich aber nur geringfügig voneinander unterscheiden. Die Darstellung der Eigenschaften von Quecksilbersulfid in Tab. 4 gilt daher für beide Modifikationen wie auch für Quecksilbersulfid, das mit anderen Materialien vermischt wurde. Weitere Details zu den wichtigsten Stabilisierungsverfahren sind in Kapitel 2.3 zu finden.

¹⁰ Mit Ausnahme einiger Spezialverfahren zur Verfestigung radioaktiven Quecksilbers (Hagemann 2009)

Tab. 4: Eigenschaften von Quecksilbersulfid und deren Konsequenzen für die Handhabung in Untertagedeponien (Betriebsphase)

Charakteristik	Eigenschaft	Beurteilung/ Konsequenzen für die Handhabung in UTDs (Betriebsphase)
Schmelzpunkt	Bei Normaldruck kein Schmelzpunkt, sondern Zersetzung, bis Gleichgewicht mit gasförmigem Quecksilber und Schwefel erreicht ist. Ab 585°C überschreitet der Zersetzungsdruck 1 bar (Atmosphärendruck) [1]	Bei Umgebungstemperatur: Keine besonderen Maßnahmen erforderlich
Siedepunkt	Keiner, da vorher Zersetzung[1]	
Zersetzungsdruck (Hg)	25°C: $7 \cdot 10^{-12}$ hPa 100°C: $2 \cdot 10^{-7}$ hPa 300°C: 0,24 hPa 500°C: 222 hPa 565°C: 1 011 hPa (Eigene Berechnungen auf der Basis von [1])	Bei trockener Einlagerung: druckfeste Auslegung der Behältnisse, Vermeidung einer thermischen Beaufschlagung
Dichte	8,1 g/cm ³ bei 25 °C [2]	Keine besonderen Maßnahmen erforderlich
Mobilität	Schwerer Feststoff (Pulver oder Monolith)	Keine besonderen Vorsichtsmaßnahmen erforderlich. Bereithalten von Atemschutz
Brennbarkeit	Ab 250-300°C und ausreichender Luftzufuhr findet eine Umsetzung zu Hg und SO ₂ statt [4,7]. Nach Angaben von MAYASA ist deren Produkt nicht entzündbar gemäß EN ISO 11925-2:2002 [3].	Löschmittel auf Umgebungsbrand anpassen Umgebungsluftunabhängiges Atemschutzgerät und Chemieschutzanzug. Entweichende Dämpfe mit Wasser niederschlagen [5]. Vermeidung einer thermischen Beaufschlagung
Wasserlöslichkeit	Reines Produkt: um $2 \cdot 10^{-5}$ mg/l bei 25 °C (Schätzung: [6])	Keine besonderen Maßnahmen erforderlich
Reaktivität mit Behältermaterialien	Metalle. Kunststoffe, Glas: keine bekannt	Keine besonderen Maßnahmen erforderlich
Chemische Reaktionsfähigkeit	Unter Normalbedingungen chemisch stabil, reagiert unter trockenen Bedingungen praktisch nicht mit Luftsauerstoff. Bei Raumtemperatur keine Umsetzung bei Luft- und Wasserzufuhr [7]	Keine besonderen Maßnahmen erforderlich
Korrosionsresistenz	Keine Reaktion mit Stählen oder Kunststoffen bekannt	Diese Materialien können als Behälterwerkstoffe bzw. als Teile des Behälters oder der Verpackung eingesetzt werden
Humantoxizität	Toxisch nach Aufnahme über Nahrung, Inhalation oder Hautkontakt) [1]. Akute und chronische neurologische Effekte, besonders bei Ungeborenen und Kleinkindern, aber auch Organschäden [8] [9]	Verhinderung des Austretens aus einem Behälter Vermeidung des direkten Kontakts, vor allem Vermeidung des Einatmens von Stäuben
Biologische Abbaubarkeit	Biologisch nicht abbaubar, Wassergefährdungsklasse 3	Verhinderung des Austretens aus einem Behälter Vermeidung des Eindringens in die oberirdischen Gewässer bzw. in das Grundwasser

[1] Leckey und Nulf (1994); [2] Lide (1991); [3] MAYASA (2010); [4] Habashi (1997); [5] Kremer Pigmente (2008); [6] Dyrssen und Wedborg (1991); [7] Wells et al. (1958) [8] UBA (1999) [9] Liu et al.(2008)

Im Vergleich zu elementarem Quecksilber weist Quecksilbersulfid bei Raumtemperatur nur einen vernachlässigbaren Dampfdruck auf. Es ist zudem fest, was die Handhabung erheblich vereinfacht. Bei einer Freisetzung von Quecksilbersulfid ist im Vergleich zu elementarem Quecksilber nur mit geringfügigen Risiken zu rechnen. Anders sieht die Einschätzung aus, wenn es zu einer thermischen Belastung kommt. Quecksilbersulfid ist bei Brandtemperaturen thermisch nicht stabil, sondern zersetzt sich bei Abwesenheit von Sauerstoff in die Elemente oder wird bei Anwesenheit von Luftsauerstoff zu Quecksilber und Schwefeldioxid oxidiert. Hierzu steht nicht im Gegensatz, dass nach Angaben von MAYASA (2010) und López-Delgado et al. (2012b) das von ihnen hergestellte stabilisierte Produkt nicht entzündbar ist. Die Untersuchungsergebnisse besagen nur, dass ihr Produkt nach Ansetzen einer Propangasflamme nicht von selbst weiterbrennt. Eine nähere Diskussion der thermischen Stabilität erfolgt in Kapitel 4.3.5.

Toxikologisch wird Quecksilbersulfid in der Regel als Teil der Gruppe der anorganischen Quecksilberverbindungen behandelt, auch wenn es aufgrund der geringen Löslichkeit des Quecksilbersulfids im Vergleich zu anderen Verbindungen (Oxide, Chloride) schlechter resorbiert wird. Kontinuierliche Exposition kann aber ebenso wie bei anderen Quecksilberverbindungen zu Schädigungen des Nervensystems und von Organen führen (Liu et al. 2008). Somit sind sowohl elementares Quecksilber als auch Quecksilbersulfid als humantoxisch zu betrachten.

Zusammenfassend sind folgende spezifische Eigenschaften zu beachten:

- In fester Form ist Quecksilbersulfid gut handhabbar.
- Der offene Umgang mit Quecksilbersulfid-Stäuben sollte vermieden werden, um Ingestion und Inhalation auszuschließen.
- Quecksilbersulfid zersetzt sich bei erhöhten Temperaturen und wird durch Luft ab ca. 250°C oxidiert.

4 Langfristiges chemisches Verhalten von Quecksilber, Quecksilberverbindungen und quecksilberhaltigen Abfällen

4.1 In Salzformationen potentiell auftretende Lösungstypen

Untertagedeponien in Salzformationen dürfen nur dann eingerichtet werden, wenn im Zuge eines Langzeitsicherheitsnachweises (§ 3 DepV i. V. m. Anhang 2) ein dauerhafter Abschluss der eingelagerten Abfälle von der Biosphäre nachgewiesen werden kann. Dieser wird nur erreicht, wenn die geologische Barriere Salzgestein wie auch die technischen Barrieren (Schacht- und Streckenverschlüsse¹¹) auf Dauer unbeschädigt bleiben, so dass ein Zutritt von Grundwässern aus dem Deckgebirge¹² nicht erfolgen kann. Der Zutritt von Lösungen in Ablagerungsbereiche ist als hypothetischer Ereignisablauf anzusehen, der bei planmäßiger langfristiger Entwicklung der Salzformation nicht unterstellt wird. Sollte es dennoch zu einem Lösungszutritt kommen, so kann die Quelle des Zutritts die Salzformation selbst sein (begrenzter Zufluss eingeschlossener Lösungen ohne hydraulischen Kontakt mit dem Deckgebirge) oder das Deckgebirge (potentiell unbegrenzter Zufluss mit hydraulischem Kontakt mit dem Deckgebirge). In beiden Fällen ist mit typischen Lösungszusammensetzungen (oder Mischung hiervon) zu rechnen, die sich aufgrund der Reaktion von eindringenden Lösungen mit den anstehenden Salzgesteinen ergeben. Unter diesen können folgende Zusammensetzungen als typisch für viele Salzlagerstätten angesehen werden (Herbert 2000):

- Gesättigte NaCl-Lösung: Gesättigte Lösung, die sich bei der Auflösung von reinem Halit (NaCl) ergibt.
- IP9-Lösung. Lösung, die sich bei der Auflösung von polyhalitischem Steinsalz ergibt (Herbert 2000). Dieses besteht aus den Mineralen Halit, Anhydrit (CaSO_4) und Polyhalit ($\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). IP9-Lösung steht mit den Mineralen Anhydrit, Glauberit, ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$), Halit, Polyhalit und Syngenit ($\text{K}_2\text{Ca}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) im Gleichgewicht (Harvie et al. 1982).
- IP21-Lösung: Lösung, die bei der Auflösung des Kaligesteins Carnallit oder einigen Hartsalzen entsteht. Carnallit besteht aus den Mineralen Carnallit ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und Halit. Hartsalze bestehen aus Sylvin (KCl), Halit und mindestens einem weiteren Mineral (z. B. Kieserit oder Anhydrit). Der am meisten verbreitete Typ ist kieseritisches Hartsalz (Sylvin, Halit, Kieserit und ggf. Anhydrit, Herbert 2000). IP21-Lösung steht im Gleichgewicht mit den Mineralen Halit, Sylvin, Kainit ($\text{KMgClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Carnallit und Polyhalit (Harvie et al. 1982). Eine fast gleiche Zusammensetzung hat die Q-Lösung. Im Unterschied zu IP21-Lösung enthält sie jedoch kein Calcium und ist nicht an Polyhalit gesättigt.

Das Verhalten von Quecksilber, Quecksilberverbindungen und quecksilberhaltigen Abfällen in Kontakt mit diesen Lösungstypen ist Gegenstand der Untersuchungen in dieser Studie. Die Versuche simulieren den hypothetischen Fall eines Lösungszutritts in der Nachbetriebsphase. Hierfür wurden die oben genannten Lösungen im Labor synthetisch hergestellt. Natürlich auftre-

¹¹ Als Strecke werden in einem Bergwerk die horizontalen Grubenbaue bezeichnet

¹² Als Deckgebirge wird die die Salzformation überlagernde Gesteinsschicht bezeichnet

tende IP21-Lösungen weisen neben den Ionen Na, K, Mg, Ca, Cl und SO_4 noch Spurenbestandteile auf. Je nach Herkunftsort können dies Brom (als Bromid), Eisen (als Fe^{2+}), Mangan (als Mn^{2+}), Strontium (als Sr^{2+}), Lithium (Li^+) oder andere Elemente sein (Herbert 2000, Herbert und Schwand 2007). Beispielhaft wurde eine Lösung ausgewählt, die bei einem Bohrlochversuch im Carnallitit-Gestein in der Schachtanlage Asse II bei Remlingen auftrat. Ihre Zusammensetzung liegt nahe IP21, weist aber die im natürlichen Carnallitit-Gestein auftretenden Nebenelemente auf. Die Zusammensetzung von sich einstellenden Gleichgewichtslösungen ist temperaturabhängig. Als Referenztemperatur dienen in der Regel 25°C . Werden Lösungen bei 25°C hergestellt oder gewonnen, so kann es beim Aufheizen oder Abkühlen dieser Lösungen zu Ausfällungen kommen. Natürlich auftretende Lösungen können sich in ihrer Zusammensetzung von denen durch Laborversuche hergestellten Lösungen unterscheiden. Hierfür kommen viele Ursachen in Frage. So sind natürlich auftretende Lösungen nicht immer im vollständigen thermodynamischen und thermischen Gleichgewicht mit den anwesenden Salzmineralen, weil ggf. die Kontaktzeit zu kurz war oder entlang des Fließweges nicht genug eines bestimmten Minerals verfügbar war, um eine vollständige Sättigung zu erreichen. Häufig beschrieben sind auch Übersättigungen, weil die Mineralneubildung verzögert erfolgt (z. B. Kainit). Die Auswahl einer bestimmten Lösungszusammensetzung kann also nie die gesamten in Kali- und Steinsalzvorkommen auftretenden Lösungen abbilden, sondern stets nur beispielhaft sein. Andererseits kann man davon ausgehen dass die Schwankungen in den natürlichen Zusammensetzungen in Hinsicht auf die Löslichkeit von Quecksilber und Quecksilberverbindungen nicht erheblich sind, da diese im Wesentlichen von der Konzentration der Hauptelemente bestimmt wird.

Herstellung und Zusammensetzung der in den Laborversuchen eingesetzten Lösungen

Die oben genannten Lösungen wurden wie folgt hergestellt:

- Die gesättigte Natriumchloridlösung wurde durch Auflösung von Natriumchlorid (p.a.) in entionisiertem Wasser bis zur Sättigung erhalten.
- Die Herstellung der synthetischen IP9-Lösung erfolgte nach dem GRS-Verfahren „LA006“. Hierbei werden nacheinander verschiedene Natrium-, Kalium- und Magnesiumsalze in Wasser aufgelöst; die Lösung wird nicht sofort erhalten, sondern es muss durch langes Rühren eine Gleichgewichtseinstellung abgewartet werden. Die Herstellung ist erfolgreich, wenn die Dichte innerhalb einer engen Bandbreite liegt. Andernfalls muss sie durch Zugabe von Wasser erniedrigt oder durch Zugabe von Natriumchlorid angepasst werden. Die endgültige Kontrolle erfolgt durch chemische Analyse.
- Die Herstellung der synthetischen IP21-Lösung erfolgte nach dem GRS-Verfahren „LA007“. Hierbei werden nacheinander Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Calciumsalze in bestimmten Mengen in Wasser aufgelöst; die Lösung wird nicht sofort erhalten, sondern es muss durch langes Rühren eine Gleichgewichtseinstellung abgewartet werden. Die Herstellung ist erfolgreich, wenn die Dichte innerhalb einer engen Bandbreite liegt. Andernfalls muss sie durch Zugabe von Wasser erniedrigt oder durch Zugabe von synthetischem Carnallit angepasst werden. Die endgültige Kontrolle erfolgt durch chemische Analyse.
- Quasi-natürliche IP21-Lösung: Ausgangspunkt für die Herstellung dieser Lösung war eine Lösungszusammensetzung, die bei einem in-situ-Bohrlochversuch im Carnallitit-Gestein in der Asse auftrat (Carnallitit-Löseversuch CLV, Labornr. 5132, Probenbezeich-

nung CLV2/35 vom 9.9.1986, Herbert 2000). Ihre Zusammensetzung liegt nahe IP21. Gegenüber IP21-Lösung zeichnet sie sich vor allem durch einen höheren Gehalt an Bromid, Lithium und Rubidium aus. Ihre Herstellung erfolgte analog zur synthetischen IP21-Lösung, aber unter Zusatz von Natriumbromid, Rubidiumchlorid und Lithiumchlorid.

- Sogenannte Anmachlösung: Eine durch Auflösung von Halit (NaCl), Carnallit ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und Kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) hergestellte MgCl_2 -Lösung, die nahe dem Punkt R liegt.

Die Zusammensetzung der Lösungen wurde mit Hilfe von ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry), ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) sowie Potentiometrischer Titration (Cl) bestimmt (Tab. 5).

Tab. 5: Zusammensetzung der eingesetzten Lösungen

	Gesättigte NaCl-Lösung	Synthetische IP9-Lösung	Synthetische IP21-Lösung	MgCl_2 -Lösung, sog. „Anmachlösung“ für Asse	IP21-Lösung gemäß Asse-CLV
Na [mg/l]	125 200	82 790	7 259	1 077	7 433
K [mg/l]	-	31 537	14 953	579	10 947
Mg [mg/l]	-	22 857	90 130	105 400	94 993
Ca [mg/l]	-	n.b.	4,26	34,6	n.b.
Cl [mg/l]	190 363	196 897	269 193	294 723	273 500
SO_4 [mg/l]	-	35 795	26 825	19 997	34 267
Br [mg/l]	-	-	-	4 091	3 189
Mn [mg/l]	-	-	-	8,45	-
Li [mg/l]					0,2833
Sr [mg/l]					0,1033
Zn [mg/l]					2,743
BO_2 [mg/l]					22,49
Dichte	1,1976	1,2425	1,2913	1,3043	

n.b. nicht bestimmbar

Ein unkontrollierter Lösungszufluss während der Betriebs- oder Stilllegungsphase wird nicht unterstellt und nicht weiter untersucht. Jedoch entsprechen die Bedingungen einiger Teilver-
suche (Quecksilber in Kontakt mit Lösungen und Luftsauerstoff) im Grundsatz den Verhältnissen, die in einem solchen Fall zu erwarten wären.

4.2 Versuchsmethodik zur Bestimmung der Löslichkeit von Quecksilber und Quecksilberverbindungen in Salzlösungen

4.2.1 Löslichkeit von elementarem Quecksilber in Salzlösungen

In einer Untertagedeponie ist langfristig aufgrund von Korrosions- und anderen Oxidationsprozessen mit einem Verbrauch von Luftsauerstoff zu rechnen. Aus diesem Grund wurden die Löslichkeitsversuche vornehmlich unter Sauerstoffausschluss unter einer Argon-Atmosphäre durchgeführt.

Die Untersuchung der Löslichkeit von elementarem Quecksilber in wässrigen Lösungen erfordert besondere Anforderungen hinsichtlich der Reinheit der Ausgangsmaterialien, des Ausschlusses von Luftsauerstoff und der Analytik.

In einer mit Argon gespülten Glovebox wurde in einem gas- und flüssigkeitsdichten 250 ml Schraubdeckelglas eine Perle hochreines Quecksilber (Merck Suprapur 99,9999%) vorgelegt. Anschließend wurden ca. 200 ml der jeweiligen Lösung sowie ein Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel (6 mg auf 100 ml) hinzugefügt. Diese Ansätze wurden mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt. Die Versuche erfolgten in der Glovebox, um eine eventuell spätere Kontamination durch Luftsauerstoff infolge Undichtigkeiten zu vermeiden. Die Temperatur in der Glovebox betrug zwischen 23 und 25°C. Innerhalb dieses engen Temperaturintervalls ist die Löslichkeit nur wenig von der Temperatur abhängig. Glew und Hames (1972) fanden, dass die Löslichkeit in gesättigter NaCl-Lösung bei Temperaturen um 25°C je Grad um ca. 5% steigt. Das ist kleiner als die Messwertschwankungen, die sie selbst bei gleichen Temperaturen gefunden haben. Für die Zwecke dieses Vorhabens war eine weitergehende Temperierung daher nicht notwendig.

Versuche unter Luft

In einigen Vergleichsversuchen sollte gezeigt werden, welchen Einfluss Luftsauerstoff auf die Gleichgewichtskonzentrationen hat. Hierzu wurden elementares Quecksilber, Lösung und Rührkern unter Luftkontakt in ein 250 ml Glasfläschchen gegeben.

Gesamtübersicht über alle Versuche, Probenahme und Analytik

Folgende Versuche wurden durchgeführt:

1. Löslichkeit von elementarem Quecksilber in gesättigter NaCl-Lösung
2. Wie zuvor, aber in Anwesenheit von Luftsauerstoff
3. Löslichkeit von elementarem Quecksilber in synthetischer IP9-Lösung
4. Wie zuvor, aber in Anwesenheit von Luftsauerstoff
5. Löslichkeit von elementarem Quecksilber in synthetischer IP21-Lösung
6. Wie zuvor, aber in Anwesenheit von Luftsauerstoff
7. Löslichkeit von technischem Quecksilber in gesättigter NaCl-Lösung
8. Löslichkeit von technischem Quecksilber in synthetischer Q-Lösung
9. Löslichkeit von technischem Quecksilber in synthetischer IP9-Lösung

Außerdem wurde die Löslichkeit verunreinigten Quecksilbers in Salzlösungen untersucht (siehe Kapitel 4.3.4). Als technisches Quecksilber diente dabei eine von DELA GmbH (Essen) zur Verfügung gestellte Probe.

Die Probenahme erfolgte in einer Glovebox unter Argon-Atmosphäre, nachdem der Rührer für mindestens zwei Stunden ausgeschaltet war. Mit Hilfe einer Pipettenspitze wurde ein Aliquot der überstehenden Lösung entnommen und in eine Vorlage überführt, in der sich 1 ml 2% $K_2Cr_2O_7$ und 1 ml 20% H_2SO_4 als Oxidationsmittel befanden. Hierdurch wurde vorhandenes elementares Quecksilber in seine oxidierte, nicht flüchtige Form überführt. Es erfolgte keine Filtration, um eine Sorption von gelöstem Quecksilber am Filtermaterial zu vermeiden. Die Lösungen wurden nach Zusatz von Salpetersäure (1%) bis zur Eichmarke aufgefüllt. Ihre Analytik erfolgte nach Verdünnung auf 1:1 000 mittels ICP-MS. Die untere Bestimmungsgrenze der Quecksilber-Konzentration in der Analysenlösung betrug $0,8 \mu g/l$.

Alle Versuche wurden dreifach angesetzt. Die Probenahmen im ersten Ansatz erfolgten nach ein, zwei und drei Wochen. Waren die Konzentrationen stabil, so wurden Proben auch bei den Parallelansätzen entnommen.

4.2.2 Potentielle Verunreinigungen in metallischem Quecksilber

Da Quecksilber an der Luft oxidieren kann und beim technischen Umgang mit Quecksilber ein vollständiger Luftausschluss nicht dauerhaft gewährleistet werden kann, ist Quecksilberoxid eine nicht zu vermeidende Verunreinigung. Je nach Verwendung und Ursprung kann Quecksilber weitere Verunreinigungen enthalten.

Für die Chlor-Alkali-Industrie ist bekannt, dass das dort verwendete hochreine Quecksilber im Laufe des Betriebes durch das Zuführen von Ausgangsstoffen, vor allem des Natriumchlorids (bzw. Kaliumchlorids) und durch den Kontakt des Quecksilbers mit den Anlagenkomponenten verunreinigt wird. Als metallische Verunreinigungen treten vor allem Eisen, daneben auch Chrom und Vanadium (Klotz 1973) oder Calcium und Molybdän (O'Grady 1970) auf. Berichtet wird auch von Kupfer, Nickel und Blei. Je höher die Konzentration der metallischen Verunreinigungen im Quecksilber ist, desto niedriger wird die Viskosität des Quecksilbers. Es wird dann von Amalgambutter oder Quecksilberbutter gesprochen. In der Amalgambutter wurden Eisen-Konzentrationen in der Größenordnung von 0,2 bis 0,5 Gew.-% gefunden (O'Grady 1970). Hinzu kommen ionische Verunreinigungen, die aufgrund ihrer geringeren Dichte auf dem Quecksilber schwimmen. Dies können Quecksilberverbindungen sein, aber auch Eisenoxide und andere Substanzen. Die im Quecksilber gelösten Metalle werden in der Chlor-Alkali-Anlage durch verschiedene Verfahren entfernt, z. B. durch Elektrolyse (Solvay 1974) oder durch Reaktion mit Salzlösungen. Dabei werden Restmetallkonzentrationen unter 10^{-5} Gew.-% erreicht (Klotz 1973, O'Grady 1970).

Quecksilber aus der Erdgasgewinnung ist ein stark verunreinigtes Rohprodukt, das neben metallischen Verunreinigungen Wasser sowie fettige und ölige Substanzen enthalten kann (Rudolf und Knoche 1982). Je nach Fremdstoffgehalt ist es auch als Schlamm anzusprechen. Solches Quecksilber kann nicht direkt langzeit- oder dauergelagert werden. Es ist vorher aufzubereiten, wobei von den Recyclern ein mehrstufiges Verfahren angewandt wird, in dem zuerst das Quecksilber aus dem Abfall verdampft, kondensiert und zur Aufreinigung ein- oder

mehrmals destilliert wird¹³. In der Literatur finden sich aber auch Verfahren, die auf einer Reaktion mit wässrigen Lösungen beruhen, bei denen ein Großteil der Verunreinigungen entfernt und Reinheiten von 99,9% oder besser erreicht werden (Rudolf und Knoche 1982).

Quecksilber-Rückständen aus der Gasgewinnung (Bohrschlämme, Scales) können auch radioaktiv kontaminiert sein. Über den endgültigen Verbleib solcher Abfälle liegen wenig quantitative Informationen vor. Ein Teil wird durch spezialisierte Unternehmen aufbereitet (Gellermann et al. 2003).

Zur Reinheit des Quecksilbers aus der Nichteisenmetallgewinnung lagen keine Informationen vor. Es ist anzunehmen, dass es je nach Art des aufbereiteten Erzes noch Anteile der flüchtigen Elemente Zink und Cadmium und evtl. Blei enthält und die Reinheit von 99,9% nicht erreicht, somit noch gereinigt werden müsste. Hierfür kommen destillative, elektrochemische und nasschemische Verfahren in Betracht, wie sie auch in der Chlor-Alkali-Industrie verwendet werden.

In den folgenden Untersuchungen wird Quecksilberoxid (HgO) als Modellsubstanz für lösliche ionische Quecksilberverbindungen verwendet.

4.2.3 Löslichkeit von Quecksilberoxid in Salzlösungen

Mit den folgenden Versuchen sollte gezeigt werden, welche Löslichkeit Quecksilberoxid (HgO) in relevanten Salzlösungen hat.

Hierzu wurden jeweils ca. 3 g HgO (Alfa Aesar Puratronic 99,998%) in einem PTFA-Schraubdeckelgefäß mit etwa 45 g Lösung vermischt und über Kopf geschüttelt. Die Verwendung von Kunststoffgefäßen ist notwendig, da bei der Auflösung von HgO hohe pH-Werte auftreten, durch die Glasgefäße angegriffen werden können. Proben wurden im Abstand von jeweils etwa 4 Wochen genommen. Die Analyse erfolgte mit ICP-MS. Die letzte Probenahme erfolgte nach 6,5 Monaten.

Folgende Versuche wurden durchgeführt:

1. Löslichkeit von Quecksilberoxid in gesättigter NaCl-Lösung
2. Löslichkeit von Quecksilberoxid in synthetischer IP9-Lösung
3. Löslichkeit von Quecksilberoxid in synthetischer IP21-Lösung
4. Löslichkeit von Quecksilberoxid in MgCl₂-„Anmachlösung“
5. Löslichkeit von Quecksilberoxid in IP21-Lösung (Asse-CLV)

Die Analyse der filtrierten Lösungen erfolgte wegen der hohen erreichten Quecksilberkonzentrationen mit ICP-OES.

¹³ Vgl. z. B. Darstellung der GMR Leipzig <http://www.gmr-leipzig.de/pdf/schema.pdf>

4.2.4 Löslichkeit von Quecksilbersulfid in Salzlösungen

Quecksilbersulfid kann in drei Modifikationen vorliegen. Nur die rote (α -HgS, Cinnabarit / Zinnober) und die schwarze (β -HgS, Metacinnabarit) sind für technische und natürliche Prozesse relevant. Cinnabarit ist die thermodynamisch stabilere der beider Modifikation. Reaktionen bei Raumtemperatur liefern aber stets Metacinnabarit.

Die Löslichkeit von Quecksilbersulfid in neutralen, wässrigen Lösungen wurde auf etwa 10^{-10} mol/l geschätzt (Dyrssen und Wedborg 1991). Versuche mit solch niedrigen Lösungskonzentrationen sind mit großer Vorsicht durchzuführen, um die Bildung von Kolloiden oder besser löslichen Kleinstkristallen zu vermeiden. Der Versuch wurde daher ruhend durchgeführt, d. h. weder Feststoff noch Lösung wurden bewegt, um Kristallabrieb zu vermeiden.

In einer mit Argon gespülten Glovebox wurden 10 g Quecksilbersulfid in 5 ml Glasfläschchen gefüllt. Anschließend wurde tropfenweise Lösung hinzugegeben, bis das Quecksilbersulfid gerade mit Lösung bedeckt war. Dies war bei 7 ml Lösung der Fall. Das sehr hohe Feststoff-Lösungsverhältnis ermöglichte dabei eine beschleunigte Gleichgewichtseinstellung. Die Glasfläschchen durften nicht geschüttelt, gekippt oder auf den Kopf gedreht werden. Sie wurden im Klimaschrank auf $25 \pm 1^\circ\text{C}$ temperiert. Die anschließende Probenahme erfolgte in der Glovebox. Die entnommene Lösung wurde mit $0,02\text{ }\mu\text{m}$ -Filtern filtriert, die ersten Tropfen des Filtrats wurden dabei verworfen. Die entnommene Lösung wurde in einen Messkolben mit 1 ml 2% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und 1 ml 20% H_2SO_4 gegeben und die Probenmenge gewogen. Das Quecksilbersulfid im Versuchsgefäß wurde anschließend wieder mit Lösung aufgefüllt, um eine spätere Probenahme zu ermöglichen.

In einem Vergleichsexperiment wurden 25 g Quecksilbersulfid und IP21-Lösung eingesetzt. Hier erfolgten Probenahme nach 2 Wochen sowie nach 1, 2, 3 und 4 Monaten. Anhand der Ergebnisse in diesem Versuch wurde entschieden, wann die Probenahme bei den anderen Versuchen erfolgen.

Für die Versuche wurden zwei Modifikationen von Quecksilbersulfid eingesetzt: schwarzes Quecksilbersulfid (Alfa Aesar 13783) und rotes Quecksilbersulfid (DELA GmbH). Zusätzlich wurden Versuche mit einem stabilisiertem Quecksilberabfall (Quecksilbersulfid in Matrix) des spanischen Unternehmens MAYASA durchgeführt (siehe Kapitel 4.3.4).

Beide Quecksilbersulfide wurden jeweils mit folgenden Lösungen in Gleichgewicht gesetzt:

1. Gesättigte NaCl-Lösung
2. Synthetische IP9-Lösung
3. Synthetischer IP21-Lösung
4. MgCl_2 -Anmachlösung
5. IP21-Lösung (Asse-CLV)

4.2.5 Konzentrationsbestimmung von gelöstem Quecksilber nach Kontakt ausgewählter quecksilberhaltiger Abfälle mit Salzlösungen

Ziel dieser Versuche war, festzustellen, welche Quecksilberkonzentrationen sich beim hypothetischen Kontakt von Abfällen mit Salzlösungen ergeben. Die Versuche dienen auch als Vergleich zur Einordnung der Ergebnisse mit elementarem Quecksilber und Quecksilbersulfid. Falls es zu einer solchen Umsetzung kommen sollte, ist mit einem langsamen Durchdringen des Abfalls mit Lösung und praktisch vernachlässigbaren Strömungsgeschwindigkeiten zu rechnen. Das System wäre also stationär. Die bei der Untersuchung von Abfällen regelmäßig eingesetzten Schüttel- und Auslaugversuche (z. B. DEV S4/ DIN 38414 Teil 4) spiegeln diese Verhältnisse nicht wider. Sie sind eine geeignete Methode, um schnell einen Eindruck von der Eluierbarkeit bestimmter Schadstoffe zu erhalten. Ihr Ziel ist es aber nicht, die maximal erreichbaren Schadstoffkonzentrationen zu ermitteln, die sich beim hypothetischen Zutritt von Salzlösungen einstellen. Um diese experimentell zu erreichen, muss berücksichtigt werden, dass der Verfüllungsgrad einer mit Salzgrus versetzten Einlagerungskammer bei 50 - 80% liegt (Herbert und Mönig 1996). Dadurch ergibt sich ein Feststoff-Lösungsverhältnis von höchstens 1:1, das durch spätere Konvergenz noch weiter steigt (DIN 38414 Teil 4 sieht dagegen 1:10 vor). Zum anderen können sich durch die intensive Bewegung (Überkopfschütteln) die physikalischen und damit auch die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Abfälle erheblich ändern, was u. a. zu Kolloidbildung und künstlich überhöhten Schadstoff-Konzentrationen führen kann. Ein solcher „idealer Rührkessel“ ist aber in einer UTD nicht zu erwarten.

Es wurde daher ein Verfahren angewandt, bei dem weder die Abfall- noch die Lösungsphase bewegt werden. Ein 100 ml Glasgefäß wurde zu ca. 4/5 mit unbehandeltem Abfall gefüllt. Lösung wurde zugegeben, bis der Abfall gerade mit Lösung überdeckt war. Die Versuchsansätze wurden bei 24 ± 1 °C gelagert. Einmal monatlich erfolgte eine Probenahme unter Argon. Die Analytik erfolgte wie bei den Versuchen mit elementarem Quecksilber.

Die untersuchten Abfallarten sind in Tab. 6 zusammengefasst. Sie umfassen unter anderem einen stabilisierten Quecksilber-Abfall des spanischen Unternehmens MAYASA (CA 1009). Hierbei handelte es sich um ein schwarzes Quecksilbersulfid, das durch Auflösen in einer flüssigen Schwefel-Sand-Polymermischung in eine feste betonartige Form gebracht wurde.

Tab. 6: Untersuchte quecksilberhaltige Abfälle

GRS-Abfall-Nr.	Beschreibung	Quecksilbergehalt [mg/kg]
CA 545	Elektrolyserückstände (Gangart), quecksilberhaltig	0,5 bis 6,0 (inhomogenes Material)
CA 1005	Quecksilberhaltiger Schlamm	20 900
CA 1006	Quecksilberhaltiger KU-Katalysator (Erdgasproduktion)	59 300
CA 1007	Quecksilber elementar, verunreinigt / geringer Reinheitsgrad	996 000
CA 1008	Quecksilberhaltige Aktivkohle	575 000
CA 1009	Stabilisierter Quecksilberabfall von MAYASA	325 000

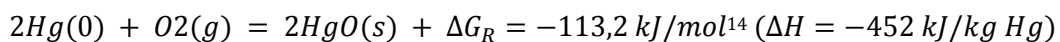
Löslichkeitsversuche wurden mit folgenden Lösungen vorgenommen:

1. Synthetische IP9-Lösung
2. Synthetische IP21-Lösung
3. MgCl_2 -Anmachlösung
4. IP21-Lösung (Asse-CLV): nur stabilisierter Quecksilber-Abfall von MAYASA

4.3 Chemische Stabilität von elementarem Quecksilber und Quecksilbersulfid in Kontakt mit Salzgestein, Luft und wässrigen Lösungen

4.3.1 Stabilität von elementarem Quecksilber in Kontakt mit Luftsauerstoff

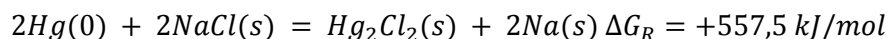
Metallisches Quecksilber, $\text{Hg}(0)$, kann mit Luftsauerstoff (O_2) gemäß



zu Quecksilberoxid (Montroydit) reagieren. Die Bildung ist exotherm und sollte freiwillig ablaufen. Allerdings wurde beobachtet, dass reines Quecksilber keine Oxidationsreaktion zeigt, es bleibt blank und zeigt keine Bildung einer Oxid-Haut. Stattdessen wird eine Oxidation nur bei verunreinigtem Quecksilber berichtet (Holleman und Wiberg 1985). Die genauen Ursachen sind unklar, doch sind kinetische Effekte zu vermuten. Verunreinigungen könnten als Katalysator für die Oxidationsreaktion wirken.

4.3.2 Stabilität von elementarem Quecksilber in Kontakt mit Salzgestein

Eine Reaktion von elementarem Quecksilber mit dem Salzgestein (NaCl oder Kalisalze wie z. B. KCl) ist nicht zu besorgen. Die hypothetische Reaktion



ist extrem endotherm (also energieverbrauchend) und läuft freiwillig nicht ab. Das gleiche gilt für andere relevante Salzminerale. Quecksilber bleibt also neben Salzmineralen dauerhaft stabil.

4.3.3 Stabilität von elementarem Quecksilber in Kontakt mit wässrigen Lösungen

4.3.3.1 Auflösung in Wasser

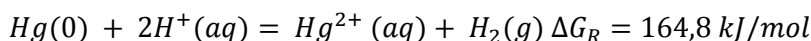
Elementares Quecksilber kann prinzipiell über drei Prozesse in Lösung gehen:

- Reaktion mit gelöstem Sauerstoff,

¹⁴ Diese wie auch alle anderen Reaktionsenthalpien wurden auf Grundlage der freien Bildungsenthalpien der Reaktionspartner aus Barin (1989) berechnet. In den Fällen wo Luftsauerstoff beteiligt an der Reaktion beteiligt ist, wurde berücksichtigt, dass Luft nur einen Sauerstoffgehalt von 21 Vol.-% aufweist. Die freien Reaktionsenthalpien sind dann etwas höher.

- Oxidative Auflösung von Quecksilber durch Reaktion mit Wasser,
- Molekulare Auflösung von Quecksilber (ohne Änderung des Oxidationszustandes).

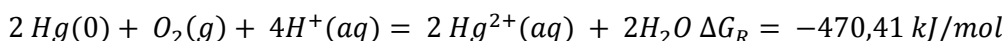
Quecksilber ist ein verhältnismäßig edles Metall. Es wird durch reines Wasser in Abwesenheit von Sauerstoff nicht angegriffen. Das Gleichgewicht der Reaktion



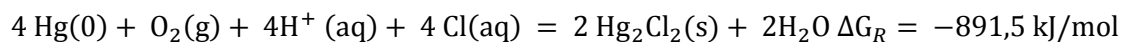
liegt ganz auf der Seite der Ausgangsstoffe, so dass eine Umsetzung nicht stattfindet. Sie wird zusätzlich durch das Phänomen der Überspannung erschwert. Danach ist die Bildung von Wasserstoff an einer Quecksilberoberfläche kinetisch gehemmt, selbst wenn sie thermodynamisch möglich wäre (Ackermann et al. 1988).

4.3.3.2 Reaktion mit gelöstem Sauerstoff

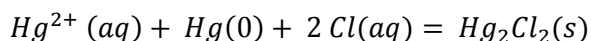
Bei Anwesenheit von Luftsauerstoff kann hingegen eine Auflösung stattfinden. Gemäß der Reaktion



wird Quecksilber in eine oxidierte Form überführt. Amyot et al. (2005) fanden, dass die Oxidationsgeschwindigkeit erheblich erhöht wird, wenn geringe Mengen Chlorid anwesend sind. Je nach pH-Wert und Anwesenheit anderer Ionen bleibt Quecksilber als Hg^{2+} in Lösung oder wird in Form schwerlöslicher Verbindungen wie z. B. Quecksilberoxid oder Quecksilbersulfid ausgefällt. Unter bestimmten Redoxverhältnissen und bei Anwesenheit von Chlorid kann die Reaktion auch zu Quecksilber(I)chlorid (Kalomel) führen.



Die Bildung von Kalomel ist insbesondere dann zu erwarten, wenn elementares Quecksilber im Überschuss vorliegt. Eventuell gebildetes zweiwertiges Hg^{2+} würde mit elementarem Quecksilber zu Kalomel reagieren:



Das folgende Diagramm beschreibt die Stabilität der verschiedenen Quecksilber-Spezies in Abhängigkeit vom Redoxpotential (Eh) und dem pH-Wert (Abb. 1). Es wurde mit Hilfe des Programms Geochemist's Workbench und der Datenbasis „thermo.dat V8.R6“ erstellt¹⁵. Über weite Eh-pH-Bereiche ist elementares Quecksilber die stabilste Spezies. Nur bei hohen Redoxpotentialen, wie sie bei Anwesenheit von Oxidationsmitteln oder Luftsauerstoff möglich sind, werden oxidierte Verbindungen wie Hg^{2+} , Hg_2^{2+} oder Quecksilberoxid (Montroydit) gebildet.

¹⁵ Diese Datenbasis entstammt ursprünglich der GEMBOCHS-Datenbank für den Rechencode EQ3/6. Sie wurde für diese Modellierung um die Komplexbildungskonstanten für $\text{HgCl}_2(\text{aq})$ und HgCl_4^{2-} aus Powell et al. (2005) ergänzt. In den Eh-pH-Diagrammen ist die Berechnung der Stabilitätsgrenzen zwischen verschiedenen Oxidationsformen in hochkonzentrierten Salzlösungen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da der Rechencode und die Datenbasis für niedrig konzentrierte Lösungen mit einem einfachen Debye-Hückel-Ansatz arbeiten. Die Eh-pH-Diagramme haben daher mehr orientierenden Charakter, geben aber, nach bisherigen Erfahrungen mit analogen Systemen, die grundsätzlichen Verhältnisse ausreichend gut wieder.

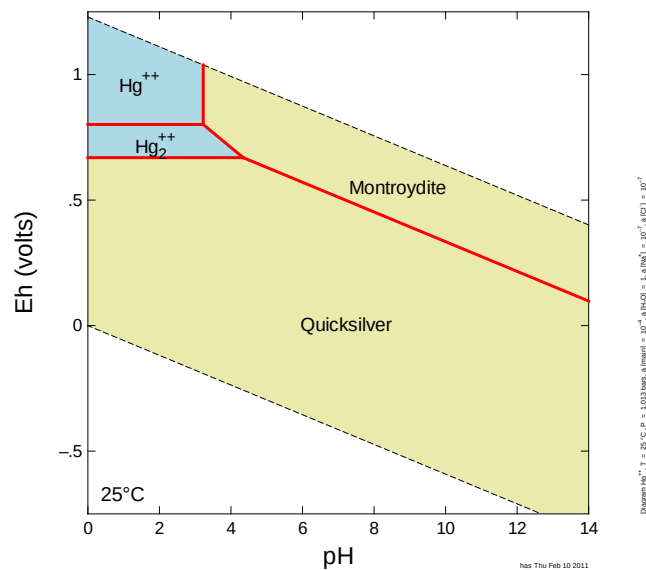
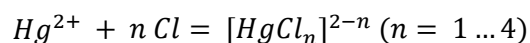


Abb. 1: pH-Redox-Gleichgewicht im System Hg-H₂O

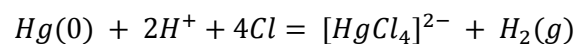
Sind die Systeme mit Luft (20,95 Vol.-% O₂) bei Normaldruck im Kontakt, so liegt das Redoxpotential nahe der oberen gestrichelten Linie des Diagramms (der oberen Stabilitätsgrenze von Wasser). Tiefe Grundwässer haben in der Regel niedrige Redoxwerte deutlich unter 0 mV, da der in oberflächennahen Zonen verfügbare Sauerstoff durch Abbau von Huminstoffen und Reaktion mit Mineralen (z. B. Fe(II)-Verbindungen oder Sulfide) abgebaut wird (Grenthe et al. 1992).

4.3.3.3 Auflösung in Salzlösungen

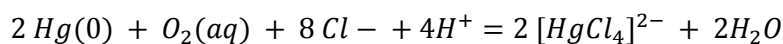
Liegen in wässrigen Lösungen Komplexbildner vor, welche die Konzentration der freien Quecksilber-Ionen verringern können, so verschieben sich die oben beschriebenen Redoxgleichgewichte auf die Seite der Oxidationsprodukte. Ein für Quecksilber starker Komplexbildner ist Chlorid, das zur Bildung von Chlorokomplexen führt:



In gesättigter NaCl-Lösung liegt vornehmlich der Komplex $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ vor (Hagemann et al 2013). Die oxidative Auflösung lässt sich mit folgender Formel beschreiben:



Die Reaktion mit Sauerstoff verläuft gemäß



Für Natriumchlorid-Lösungen ist es möglich, diesen Effekt zu berechnen. Als Datengrundlage kann die von der GRS in einem früheren Forschungsvorhaben entwickelte thermodynamische Datenbasis für Quecksilber herangezogen werden (Hagemann et al. 2013). Diese wurde aus einer Kombination von Literatur- und Labordaten zur Löslichkeit und zum Dampfdruck von quecksilber(II)haltigen Salzlösungen abgeleitet. Die Berechnungsergebnisse finden sich in Abb. 2 (links). Sie zeigen, dass in einer konzentrierten NaCl-Lösung bereits unter schwach oxidierenden Bedingungen und bei niedrigen pH-Werten eine Oxidation zu gelöstem Quecksilber statt-

finden kann. Zu beachten ist, dass schwach oxidierende Bedingungen nur solange Bestand haben, wie Oxidationsmittel (z. B. Sauerstoff) nachgeliefert werden können. Andernfalls führt die Oxidation von Quecksilber schnell zu einem Absinken des Redoxpotentials und zu einem Ende der Auflösungsreaktion.

Für den hypothetischen Fall eines Lösungszutritts zu den abgelagerten Abfällen einer UTD wäre der vorhandene Restsauerstoff (aus der eingeschlossenen Grubenluft) die begrenzende Größe.

Wie sich elementares Quecksilber in einer IP21-Lösung verhalten würde, kann derzeit nicht sicher vorausgesagt werden. Die von Hagemann et al (2013) abgeleitete Datenbasis ist für diese Lösung nicht anwendbar. Es ist denkbar, dass die in einer IP21-Lösung noch höhere Chlorid-Konzentration in Kombination mit dem anwesenden Sulfat zumindest in sehr sauren Lösungen eine Auflösung von Quecksilber ermöglicht. Zumindest in gesättigter MgCl_2 -Lösung, die der Zusammensetzung von IP21-Lösung schon recht nahe kommt, könnte es gemäß der Modellierung bei sehr sauren Lösungen ($\text{pH} < 0$) einen schmalen pH-Bereich geben, in dem Quecksilber ohne Zutritt von Sauerstoff aufgelöst wird (Abb. 2 rechts).

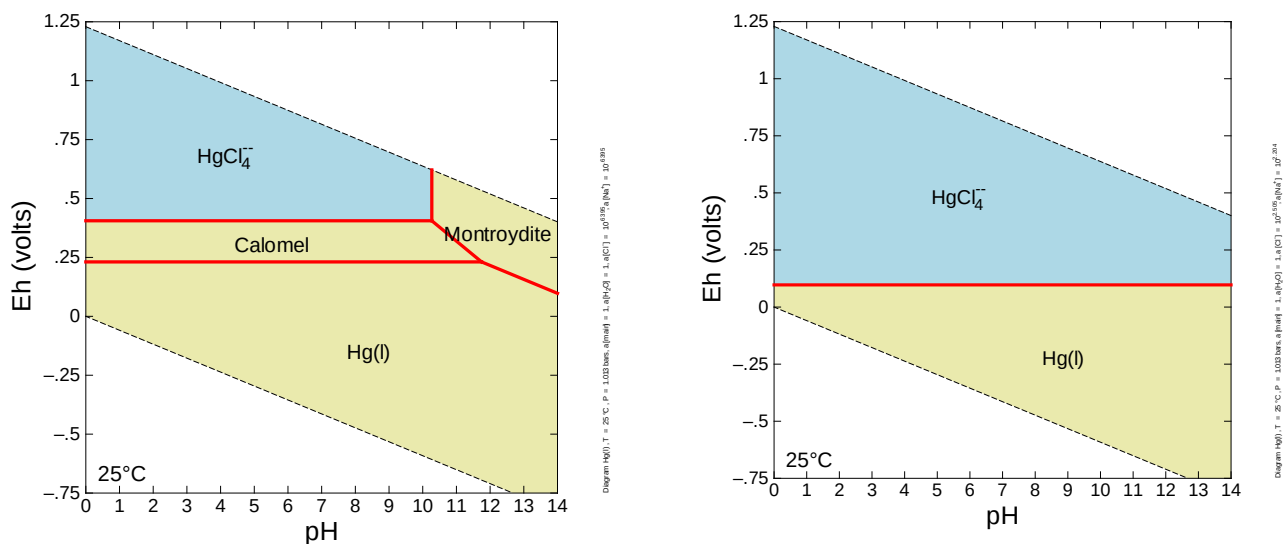


Abb. 2: pH-Redox-Gleichgewicht im System Hg-Cl-H₂O in gesättigter NaCl-Lösungen ($c_{\text{NaCl}} = 6,1 \text{ mol/kg}$) (links) und in gesättigter MgCl_2 -Lösung ($5,7 \text{ mol/kg}$) (rechts)

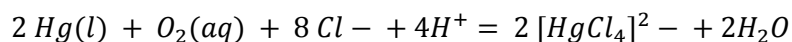
Es gibt aber keinen Grund anzunehmen, dass eine zutretende Lösung so niedrige pH-Werte aufweist, da alle relevanten Salzminerale, die zur Zusammensetzung der Lösung beitragen, chemisch neutral sind, also weder stark basisch noch stark sauer reagierende Bestandteile aufweisen. Es sind keine natürlichen in Salzgesteinen auftretenden Lösungen bekannt, die einen so niedrigen pH-Wert haben. Stattdessen ist mit Lösungen zu rechnen, die entweder neutral oder durch Hydrolyse von Magnesium- und Calciumanteilen schwach sauer reagieren. Eine Auflösung des Quecksilbers unter Wasserstoffbildung ist also auch in IP21-Lösung nicht zu erwarten.

4.3.3.4 Ausmaß der Auflösung von Quecksilber bei einem hypothetischen Lösungszufluss

Da die Oxidation von Quecksilber Sauerstoff verbraucht, dürfte bei fehlender Sauerstoffzufuhr die Reaktion zum Erliegen kommen, sobald die Sauerstoffvorräte aufgebraucht sind. In einer Untertagedeponie steht nach vollständigem Ein- und Abschluss nur der Sauerstoff der verbliebenen Grubenluft zur Verfügung, falls dieser nicht zuvor durch andere Reaktionen, z. B. Korrosion von Metallen aus Behältermaterialien oder Oxidation von Eisen(II)-Verbindungen in Kaligestein, Versatz- und Barriere-Materialien weitgehend verbraucht ist. Auch ist zu berücksichtigen, dass für Oxidationsreaktionen nur der in unmittelbarer Umgebung vom Abfall vorhandene Luftsauerstoff in Frage kommt, da andere Grubenteile nach Verfüllung separiert sind und die dort abgelagerten Abfälle selbst für Oxidationsreaktionen in Frage kommen (Hagemann et al. 2006).

Es liegen keine gesicherten Modelle darüber vor, wieviel Luft nach Abschluss der Betriebsphase, der vollständigen Verfüllung der Hohlräume und nach vollständigem Einschluss zur Verfügung stünde. Solche Modelle sind standortabhängig und hängen von vielen Faktoren ab (Verfülltechnik, Art und Zeitpunkt des Zutritts, Präsenz anderer Oxidationsprozesse, Lage und Größe von Resthohlräumen), die im Rahmen dieses Vorhabens nicht geprüft werden können. Ein Rechenbeispiel soll verdeutlichen, welche Mengen an Quecksilber durch langfristige Reaktion mit 1 000 Nm³ Luft reagieren könnten.

1 000 Nm³ Luft enthalten 210 m³ Sauerstoff, dies entspricht 8 600 mol O₂. Dieser wäre in der Lage gemäß



bis zu 17 200 mol oder 3,4 t Quecksilber zu oxidieren. Es hängt von der zur Verfügung stehenden Lösungsmenge und deren Zusammensetzung ab, ob diese Menge vollständig gelöst und welche Konzentration dabei erreicht werden könnten.

4.3.4 Stabilität von Quecksilbersulfid gegenüber Salzlösungen und Luftsauerstoff

Im trockenen Zustand ist Quecksilbersulfid stabil. Es reagiert erst ab Temperaturen um 250°C mit Luftsauerstoff (Wells et al. 1958). Anders ist die Situation bei Kontakt mit Wasser. Quecksilbersulfid besitzt im pH-Redoxpotentialfeld nur einen verhältnismäßig schmalen Stabilitätsbereich. Dieser liegt bei niedrigen Redoxpotentialen. In Anwesenheit von Luftsauerstoff ist Quecksilbersulfid thermodynamisch nicht stabil und wird in elementares Quecksilber (oder Hg²⁺) und Sulfat oxidiert. Kinetische Effekte können dazu führen, dass eine direkte Reaktion zu Sulfat nicht stattfindet und stattdessen Zwischenstufen auftreten wie Sulfite oder Thiosulfite (Brandon et al 2001, Abb. 3).

Dies ändert aber nichts an der grundsätzlichen Instabilität unter atmosphärischen Bedingungen. Die Oxidationsreaktion ist langsam und führt nur zu einer teilweisen Freisetzung von Hg²⁺, weil dieses an noch vorhandenem Quecksilbersulfid zunächst sorbiert wird (Burckstaller et al. 1975, Barnett et al 2001). Neben Sauerstoff kann, zumindest in sauren Lösungen (um pH 2) auch Fe(III) als Oxidationsmittel wirken (Burckstaller et al. 1975).

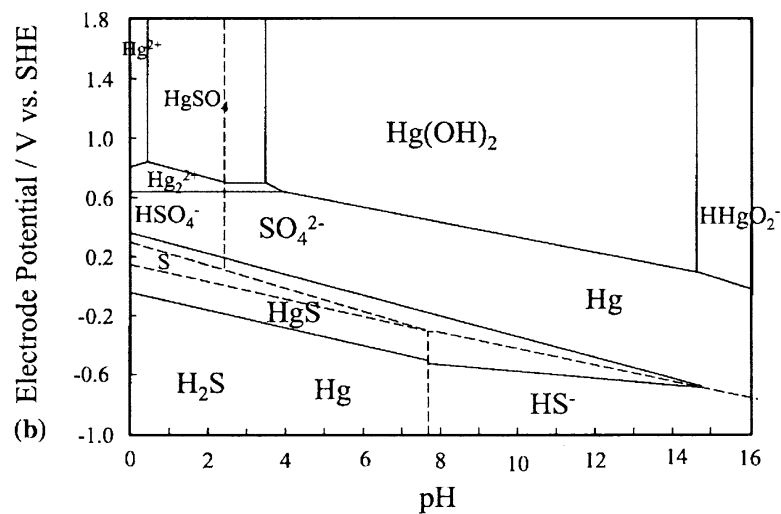


Abb. 3: Eh-pH-Diagramm für das stabile System Hg-S-H₂O bei 25°C. Lösungsaktivität von Hg: 10⁻⁶; S: 1 (Brandon et al. 2001)

Saure Grubenwässer können als Folge der Oxidation von Sulfiden solch niedrige pH-Werte aufweisen (Nordstrom et al. 2000). Im Salzbergbau sind sie, wie bereits erwähnt, unbekannt. Bei Abwesenheit von Sauerstoff und anderen Oxidationsmitteln ist eine massive Phase an Quecksilbersulfid hingegen als thermodynamisch stabil zu betrachten, da sie ihr eigenes geochemisches Milieu schafft, in dem keine weiteren Auf- oder Umlöseprozesse stattfinden. Dies trifft auch für Salzlösungen zu, wenn auch hier statt gelöstem „freien“ Hg²⁺ Chlorokomplexe wie [HgCl₄]²⁻ vorliegen (Abb. 4).

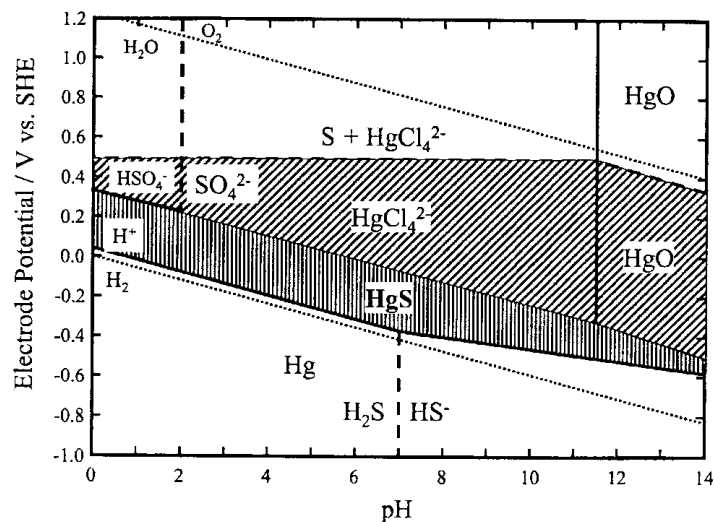
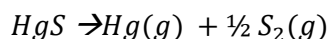


Abb. 4: Eh-pH-Diagramm für das metastabile System Hg-S-Cl-H₂O bei 25°C. Lösungsaktivität von Hg: 10⁻⁶; Cl: 1, S: 1 (Brandon et al. 2001)

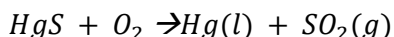
4.3.5 Thermische Stabilität von Quecksilbersulfid

Quecksilbersulfid zersetzt sich bei höheren Temperaturen und Abwesenheit von Sauerstoff gemäß

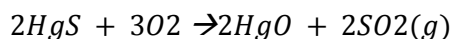


in elementaren Schwefel und Quecksilber. Bei 585°C entspricht der Zersetzungsdruck 1 000 hPa, doch schon bei einer Temperatur von ca. 129°C wäre der berechnete Quecksilber-Zersetzungsdruck rechnerisch so hoch, dass er den Arbeitsplatzgrenzwert für Quecksilber (0,02 mg/m³ entspr. 2,4·10⁻⁴ hPa bei 20°C] überschritte¹⁶. In einem geschlossenen System würde nur eine verhältnismäßig kleine Menge HgS dissoziieren, bis der jeweilige Gleichgewichtsdruck erreicht ist. In einem offenen System, in dem gasförmiges Quecksilber und Schwefel fortlaufend abgeführt werden, setzt sich der Zersetzungsprozess hingegen immer weiter fort. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist selbst temperaturabhängig. Z. B. würden bei einer 60-minütigen Erhitzung auf 260°C erst knapp über 1% des Quecksilbersulfids zersetzt werden¹⁷. Bei einer Aufheizung auf 310°C wurden unter Versuchsbedingungen (0,5 mg HgS in einem mit Stickstoff durchströmtem Quarzrohr) nach 60 Minuten etwa 55% des Quecksilbersulfids zersetzt (Abb. 5 Leckey und Nulf 1994). Bei 350°C reichten in einem großmaßstäblichen Experiment 10 Minuten aus, um 97% des Quecksilbersulfids aus einem quecksilberhaltigen Abfall zu entfernen.

Bei ausreichender Zufuhr von Luftsauerstoff wird Quecksilbersulfid ab ca. 250-300°C zu Schwefeldioxid und Quecksilber oxidiert (Wells et al. 1958, Habashi 1997)



Die Standardverbrennungsenthalpie¹⁸ (ΔH) beträgt 243 kJ/mol bzw. 1 046 kJ/kg HgS. Wird Quecksilber gleichzeitig zu Quecksilberoxid oxidiert gemäß



so beträgt die Verbrennungsenthalpie 668 kJ/mol bzw. 1 436 kJ/kg. In beiden Fällen werden also die Anforderungen der Deponieverordnung nach einem maximalen Brennwert (=Standardverbrennungsenthalpie) von 6 000 kJ/kg eingehalten.

¹⁶ Eigene Berechnungen auf der Grundlage der in Leckey und Nulf (1994) angegebenen Temperaturfunktion für den Quecksilber-Partialdruck über Quecksilbersulfid $p_{\text{Hg}} [\text{atm}] = 1,26 \cdot e^{17,78 - 15098/T}$.

¹⁷ Eigene Rechnungen auf Basis der Geschwindigkeitskonstante aus Leckey und Nulf (1994): $k(T) = 6,5 \cdot 10^{18} \cdot e^{-27680/T}$. Der relative Anteil des zersetzten Quecksilbersulfids berechnet sich dann nach $Q(t[\text{min}]) = Q_0(1 - e^{-kt})$.

¹⁸ Berechnet aufgrund der Standardbildungsenthalpien der Reaktionspartner aus Barin (1989)

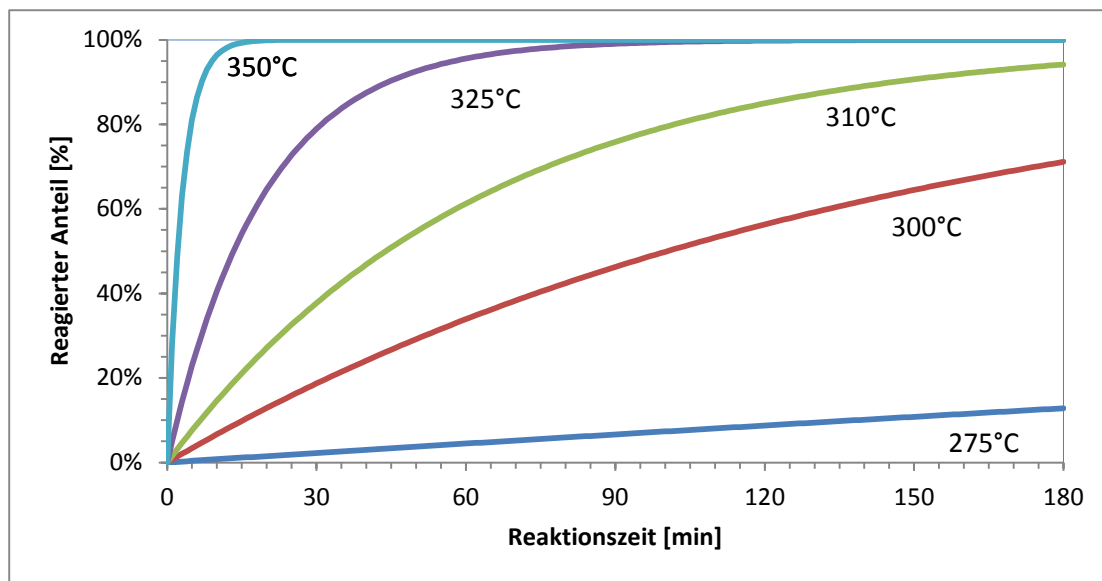


Abb. 5: Thermische Zersetzung von HgS bei verschiedenen Temperaturen nach Leckey und Nulf (1994)

4.4 Löslichkeit von Quecksilber und Quecksilberverbindungen in Salzlösungen

4.4.1 Löslichkeit von elementarem Quecksilber in Wasser und Salzlösungen

Zur Löslichkeit von reinem, elementarem Quecksilber (Hg^0) in reinem Wasser liegen zahlreiche Untersuchungen über einen breiten Temperaturbereich vor. Sie wurden von Clever (1987) zusammengestellt und kritisch analysiert. Die Löslichkeit bei 25°C beträgt entsprechend der Auswertung von Clever (1987) $3,01 (\pm 0,12) \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ oder 0,06 mg/l. Zum Vergleich: Die Trinkwasserverordnung (TrinkwV) legt fest, dass der Quecksilbergehalt von Trinkwasser 0,001 mg/l nicht überschreiten darf.

Zur Löslichkeit in relevanten Salzlösungen liegen bei 25°C nur wenige Daten vor (Clever 1987). Die meisten Literaturwerte wie z. B. Sanemasa et al. (1981) beschränken sich auf schwach konzentrierte NaCl-Lösungen bis etwa 1 mol/kg. Nur Glew und Hames (1972) untersuchten die Löslichkeit von Quecksilber in gesättigter NaCl-Lösung (6,1 mol/kg) und fanden einen Wert um $1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/kg}$ (0,025 mg/l). Die Löslichkeit sinkt also mit zunehmendem Salzgehalt. In gesättigter NaCl-Lösung verhält sich elementares Quecksilber ähnlich wie neutrale Gase, die sich ebenfalls molekular, d. h. ohne Dissoziation lösen, z. B. Sauerstoff (Millero et al. 2002) oder Schwefelwasserstoff (in sauren Lösungen: Moog und Hagemann 2004). Abb. 6 zeigt, wie sich die Löslichkeiten dieser Stoffe mit zunehmender Natriumchlorid-Konzentration verändern. Quecksilber verhält sich zumindest bei niedrigen Konzentrationen und mit gewissen Abweichungen auch in gesättigten Lösungen ähnlich wie Schwefelwasserstoff. Berechnet man die relativen Löslichkeiten c_{rel} von Hg und H_2S in Bezug auf die Löslichkeit in reinem Wasser $c_{\text{I}=0}$:

$$c_{\text{H}_2\text{S},\text{rel}} = \frac{c_{\text{H}_2\text{S},\text{NaCl}}}{c_{\text{H}_2\text{S},\text{I}=0}}$$

so lässt sich die Entwicklung der Löslichkeit in Abhängigkeit von der Salzkonzentration gut vergleichen, auch wenn die absoluten Löslichkeiten unterschiedlich sind. Es zeigt sich, dass die

experimentellen Daten für die relative Löslichkeit von Schwefelwasserstoff (Moog und Hagemann 2004) im unteren Konzentrationsbereich sehr gut mit den Löslichkeitsuntersuchungen von Sanemasa et al. (1981) für elementares Quecksilber übereinstimmen. In gesättigter NaCl-Lösung liegen die relativen Löslichkeiten für H_2S jedoch um ca. 30% tiefer als die Messpunkte von Glew und Hames (1972) für $\text{Hg}(0)$ (Abb. 6).

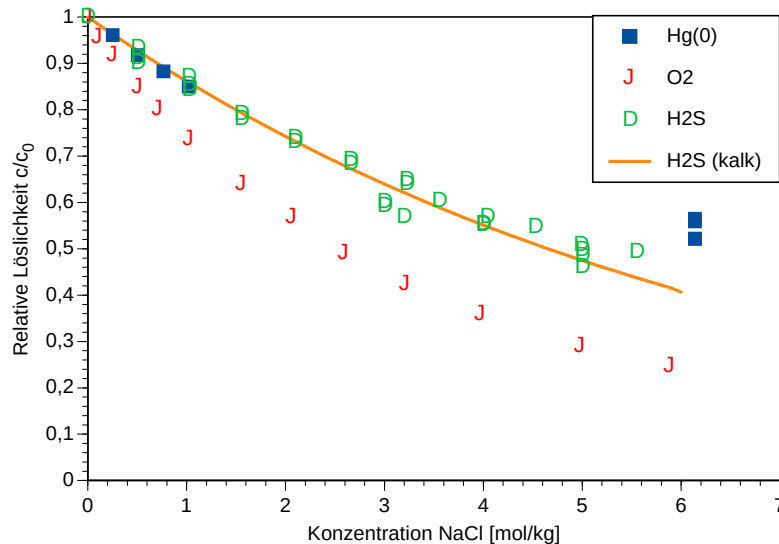


Abb. 6: Vergleich der Löslichkeit von elementarem Quecksilber, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff in unterschiedlich konzentrierten Natriumchlorid-Lösungen

4.4.1.1 Experimentelle Bestimmungen

Die Löslichkeitsversuche wurden über insgesamt drei Monate durchgeführt. Bei den Messungen der letzten fünf Wochen gab es keine wesentlichen Änderungen der beobachteten Konzentrationen. Sie betrugen für

NaCl-Lösung: $0,5 \pm 0,1$ mg/l

IP9-Lösung: $0,7 \pm 0,1$ mg/l

Synth. IP21-Lösung: $0,9 \pm 0,2$ mg/l

Diese Werte liegen deutlich über den von Glew und Hames (1972) gefundenen Löslichkeiten in gesättigter NaCl-Lösung ($0,025$ mg/l). Es ist davon auszugehen, dass das von uns verwendete hochreine Quecksilber immer noch Verunreinigungen an Sauerstoff und oxidierten Quecksilberverbindungen enthält, die im Versuch auch durch Zusatz des Reduktionsmittels Hydrazin nicht reduziert werden können. Die beobachteten Messwerte um 1 mg/l stellen daher eher praktische Lösungskonzentrationen dar, wie sie sich bei der Umsetzung von Lösung und Quecksilber im jeweiligen Lösungs-/ Quecksilber-Verhältnis ergeben können als thermodynamisch begründete Löslichkeiten. Der für die Untertagedeponierung vorgesehene Abfall aus elementarem Quecksilber ist in aller Regel ein verbrauchtes Restprodukt der Chlor-Alkali-Elektrolyse und dürfte bei weitem nicht die Reinheit des untersuchten Merck-Präparates haben. Mithin sind eher mehr lösliche Verunreinigungen zu erwarten.

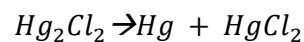
Bei den Versuchen unter Luftzutritt wurden noch wesentlich höhere Quecksilberkonzentrationen gefunden:

NaCl-Lösung: 15 mg/l

IP9-Lösung: 49 mg/l

Synth. IP21-Lösung: 64 mg/l

Außerdem war zu beobachten, dass sich die Quecksilbertropfen mit zunehmender Versuchsdauer mit einem grauen Belag überzogen (Abb. 7). Dies war am stärksten in IP21-Lösung zu beobachten (weniger in IP9, am wenigsten in NaCl-Lösung). Hier entwickelten sich neben matten Quecksilbertropfen dunkelgraue unförmige Brocken. Wahrscheinlich handelt es sich bei den Belägen, wie auch den Brocken, um Kalomel (Hg_2Cl_2). Die dunkle Farbe wird in der Literatur zurückgeführt auf fein verteiltes Quecksilber im eigentlich farblosen bis weißen Kalomel (Holleman und Wiberg 1985). Es entsteht bei der photolytischen Zersetzung von Kalomel in Quecksilber und Quecksilber(II)chlorid gemäß:



Zufuhr von Luftsauerstoff führt also entsprechend den Berechnungen in Kapitel 4.3 zu einer merklichen Oxidation von Quecksilber und zu einer deutlich erhöhten Quecksilberkonzentration in der Lösung.

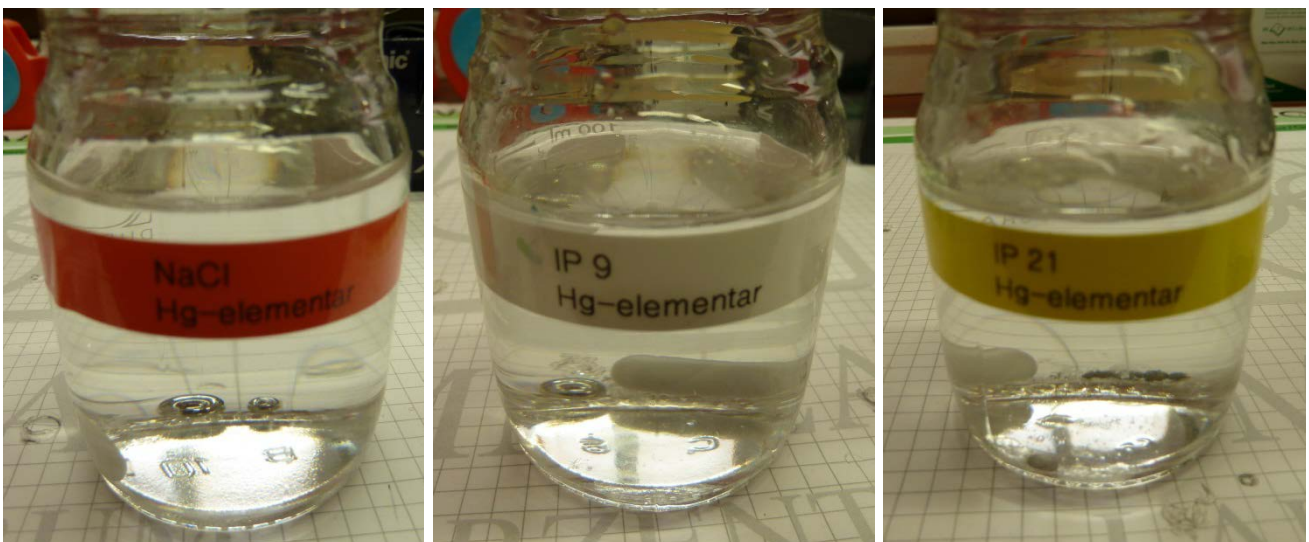


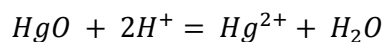
Abb. 7: Quecksilbertropfen am Ende des Versuches in NaCl-, IP9- und IP21-Lösung bei Luftzutritt

4.4.2 Löslichkeit von Quecksilberoxid in Salzlösungen

Für HgO werden in der Literatur drei Modifikationen mit unterschiedlicher kristallographischer Struktur beschrieben:

- HgO , rot (orthorhombisch, Montroydit)
- HgO , gelb (orthorhombisch)
- HgO (hexagonal)

Für die Auflösungsreaktion



wurden im Zuge der kritischen Literaturlauswertung von Powell et al. (2005) für 25°C folgende Löslichkeitskonstanten gefunden:

HgO, rot (orthorhombisch): $\log * K_s = 2,36 \pm 0,08$

HgO, gelb (orthorhombisch): $\log * K_s = 2,35 \pm 0,08$

HgO (hexagonal): $\log * K_s = 2,39 \pm 0,08$

Die Löslichkeitsunterschiede sind offensichtlich nicht signifikant und können zusammengefasst werden zu

HgO $\log * K_s = 2,37 \pm 0,08$

Zur Löslichkeit von Quecksilberoxid in konzentrierten Salzlösungen lag bislang nur die Untersuchung von Herz und Hiebenthal (1929) vor. Sie zeigt, dass Quecksilberoxid in verdünnten Lösungen schwer löslich ist, seine Löslichkeit in Natriumchlorid-Lösungen aber stark ansteigt (Abb. 8). Die von Herz und Hiebenthal (1929, 0,0089 mol/kg) und die in dieser Arbeit gefundenen Werte (1 760-1 900 mg/l 0,01 mol/kg) für eine gesättigte Natriumchloridlösung stimmen gut überein (Tab. 7; Tab. 19, Anhang).

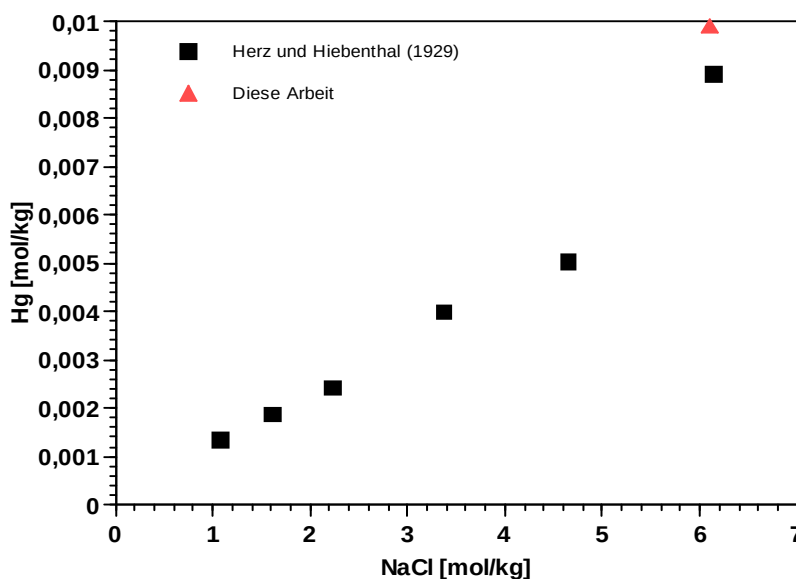


Abb. 8: Löslichkeit von HgO in NaCl-Lösungen

Tab. 7: Versuche mit HgO: Hg-Konzentration nach 7,5 Monaten

Lösungstyp	Ansatz (HgO/ Lösung) [g/ml]	Hg-Konzentration [mg/l]
NaCl	0,067	1 760 bis 1 900
Synth. IP9	0,067	57 000 bis 61 000
Synth. IP21	0,067	61 000 bis 64 000
MgCl ₂ -„Anmachlösung“	0,67	63 000 bis 64 000
IP21-Lösung (Asse-CLV)	4,7	175 000 bis 216 000

In IP9- und $MgCl_2$ -Lösungen wurde HgO bei einem Ausgangsverhältnis von 0,067 g HgO zu 1 ml Lösung vollständig gelöst (Ansätze siehe Tab. 19, Anhang). Dabei werden Quecksilberkonzentrationen von bis zu 59 ± 2 g/l (IP9) bzw. 62 ± 2 g/l (synthetische IP21-Lösung) gefunden. Diese Lösungskonzentrationen sind sehr hoch und weisen auf das Vorhandensein anionischer Chlorokomplexe hin (Hagemann et al. 2013). Eine Steigerung des Feststoff-Lösungsverhältnisses auf 0,67 mg/l Lösung führte in $MgCl_2$ -Anmachlösung zu keiner Konzentrationserhöhung. Beim Versuch mit IP21-Lösung (Asse-CLV) wurde ein höheres Feststoff-Lösungsverhältnis eingesetzt. Es führt zu einer Erhöhung der Quecksilberkonzentration in der Gleichgewichtslösung auf 175 bis 216 g/l. Die Endkonzentration ist also in $MgCl_2$ -Lösungen vor allem durch das Feststoff-Lösungsverhältnis bestimmt. Die Auflösung von HgO in magnesiumhaltigen Lösungen mit Fällung eines weißen Niederschlags von Magnesiumhydroxiden wird in Abb. 9 veranschaulicht. Die Reaktion lautet vereinfacht

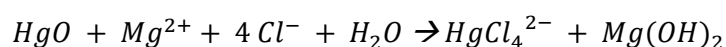


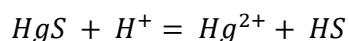
Abb. 9: Bildung eines Magnesiumhydroxid-Niederschlags beim Kontakt von HgO mit IP21-Lösung



In Verbindung mit den Löslichkeitsversuchen mit elementarem Quecksilber wird deutlich, dass es im hypothetischen Fall eines Lösungszutritts zu den Abfallbehältern zur vollständigen Auflösung der vorhandenen leicht löslichen Quecksilberverbindungen wie Quecksilber(II)oxid oder Quecksilber(II)chlorid kommt. Die sich einstellende Quecksilberkonzentration in Lösung wird dann durch diese Verunreinigungen bestimmt. Die Auflösung reinen elementaren Quecksilbers erhöht die Gesamt-Quecksilberkonzentration nur unwesentlich. Eine Beispielrechnung macht dies noch deutlicher: Enthält eine Abfallkammer mit 100 t elementarem Quecksilber nur 1 mg ($1 \cdot 10^{-9}\%$) lösliche Verunreinigungen und ein Lösungsvolumen von 10 m^3 , so ergibt sich eine Quecksilberkonzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ mg/l. Die Löslichkeit des elementaren Quecksilbers beträgt hingegen nur $1,6 \cdot 10^{-7}$ mg/l. Es wären über 0,6 Mio. m^3 Lösungsvolumen nötig, um nur 1 mg elementares Quecksilber aus 100 t metallischem Quecksilber zu lösen. Hingegen reicht 1 mg löslicher Quecksilberverbindungen, um die gleiche gelöste Menge zu erzeugen.

4.4.3 Löslichkeit von Quecksilbersulfid in Salzlösungen

Die Auflösung von Quecksilbersulfid lässt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

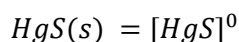


Die Löslichkeitskonstante für die Reaktion wird mit $\log K = -38,9$ angegeben (Dyrssen und Wedborg 1991). Hieraus lässt sich allerdings nicht ohne weiteres eine Lösungskonzentration für Quecksilber ableiten. Je nach Sulfidkonzentration liegen Quecksilbersulfidkomplexe vor, die neben Hg^{2+} zur Gesamtkonzentration beitragen können (Paquette und Helz 1995). In diesem Fall leitet sich die beobachtete Löslichkeit $c_{\text{Hg,tot}}$ von Quecksilbersulfid aus der Summe aller Konzentrationen c_i der im Gleichgewicht stehenden Quecksilberspezies ab:

$$c_{\text{Hg,tot}} = v_{\text{Hg},i} \sum_i c_i$$

v_i Anzahl der Quecksilberatome je Spezies

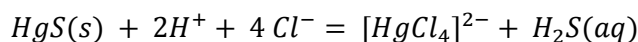
In der Literatur wird eine große Zahl verschiedenartiger Sulfidkomplexe postuliert, die teilweise auch durch spektroskopische Messungen belegt werden können (Lennie et al. 2003). Ohne auf Details der verschiedenen vorliegenden Arbeiten einzugehen, lässt sich aber feststellen, dass fast im gesamten Bereich zwischen pH 0 und pH 5,5 die Löslichkeit von Quecksilbersulfid nicht vom pH-Wert abhängt, sondern konstant ist (Schwarzenbach und Widmer 1963). Die Autoren dieser Arbeit fanden, dass die Löslichkeit von schwarzem HgS in 1 M KCl im genannten pH-Bereich etwa $2,2 \cdot 10^{-8}$ mol/l (0,0042 mg/l, $\log c = -7,7$) beträgt. Als löslichkeitsbestimmende Spezies identifizierten sie $[\text{Hg}(\text{HS})_2]^0$, sie ist aber aufgrund der Versuchsführung nicht von $[\text{HgS}]^0$ oder $[\text{HgOHSH}]^0$ zu unterscheiden. Zumindest in sauren Lösungen ließe sich das Auflösungs-gleichgewicht für Quecksilbersulfid mit folgender Gleichung beschreiben:



Für diese Reaktion liegen keine direkten experimentellen Bestimmungen vor. Dyrssen und Wedborg (1991) schätzten die Gleichgewichtskonstante aufgrund von Analogieschlüssen zu ZnS und CdS zu

$$\log {}^\circ K = -10$$

Dieser Wert markiert die praktische Löslichkeit von Quecksilbersulfid. Bei Anwesenheit von Komplexbildnern kann die Lösungskonzentration höher ausfallen. Dies dürfte in chloridhaltigen Lösungen der Fall sein. Dort lässt sich die Auflösungsreaktion zumindest in sauren Lösungen so beschreiben:



Dies dürfte auch für neutrale und ggf. auch für schwach basische Lösungen zutreffen, da die Chlorokomplexbildung die Bildung von anderen Komplexen unterdrückt. In stark chloridhaltigen Lösungen verschiebt sich das Gleichgewicht mit zunehmender Protonenkonzentration (sinkendem pH) nach rechts und die Gesamtlöslichkeit steigt.

Verlässliche Daten zur Löslichkeit von Quecksilbersulfid in NaCl-Lösungen liegen bislang nicht vor. Eine Berechnung der Löslichkeit in 3 M NaCl durch Nriagu und Anderson (1970) berücksichtigte keine einfachen neutralen Komplexe und prognostizierte Minimallöslichkeiten unter 10^{-16} mol/l, was den Ergebnissen von Schwarzenbach und Widmer (1963) in 1 M KCl widerspricht ($2,2 \cdot 10^{-8}$ mol/l).

Die Ergebnisse unserer experimentellen Untersuchungen sind in Tab. 8 zusammengefasst. Sie zeigt die gefundenen Quecksilberkonzentrationen nach einer Versuchsdauer von 6,5 Monaten

(Versuchsansätze Tab. 20 und Tab. 21 im Anhang). Die gefundenen Quecksilberkonzentrationen liegen für alle Lösungen um die Bestimmungsgrenze des Verfahrens herum (0,04 mg/l). Bei NaCl-Lösungen wurden maximal Werte bis etwa 0,3 mg/l gefunden, also fast einhundertmal höher als die von Schwarzenbach und Widmer (1963) für 1 M KCl berichteten Werte. Das ist ein nachvollziehbarer Abstand. Zum einen ist die Chlorid-Konzentration in den untersuchten Lösungen wesentlich höher, so dass auch die Chlorokomplexbildung wesentlich stärker ausfällt, zum andern kann nicht ausgeschlossen werden, dass die eingesetzten HgS-Präparate geringe Mengen an löslichen Quecksilberverbindungen (wie Quecksilberoxid oder -sulfat) enthalten.

Die Löslichkeit in verschiedenen zusammengesetzten MgCl_2 -Lösungen zeigt bei schwarzem Quecksilbersulfid keine signifikanten Unterschiede, sie liegt stets um die Bestimmungsgrenze des analytischen Verfahrens herum (0,04 mg/l). Für rotes Quecksilbersulfid liegen die Konzentrationen jedoch bei MgCl_2 -Anmachlösung und IP21-Lösung(Asse) um ein bis Größenordnungen höher und erreichen maximal 2,6 mg/l.

Tab. 8: Quecksilberkonzentrationen in Lösungen, die im Gleichgewicht mit Quecksilbersulfid stehen (Bestimmungsgrenze 0,04 mg/l)

Lösung	HgS schwarz [mg/l]	HgS rot (DELA) [mg/l]
NaCl	<BG bis 0,045	<BG bis 0,30
IP9	<BG bis 0,26	<BG
Synth. IP21	<BG bis 0,045	<BG
MgCl_2 -Anmachlösung	< BG	0,30 bis 0,51
IP21-Lösung (Asse-CLV)	<BG bis 0,13	2,6

Interessant ist auch der zeitliche Konzentrationsverlauf. Sowohl bei schwarzem als auch bei rotem Quecksilbersulfid lagen die Konzentrationen bei der ersten Messung nach Versuchsansatz zwischen 16 und 60 mg/l, fielen dann aber bei der zweiten, in einem Fall erst bei der dritten Probenahme auf das in Tab. 8 gezeigte Niveau ab (Abb. 10). Ein vergleichbares Verhalten wurde auch bei den Versuchen mit anderen Salzlösungen beobachtet, wenn auch dort nicht so ausgeprägt. Es ist anzunehmen, dass zunächst noch vorhandenes gelöstes Quecksilber im Verlauf des Versuches durch Sorption oder Fällung weitgehend immobilisiert wurde.

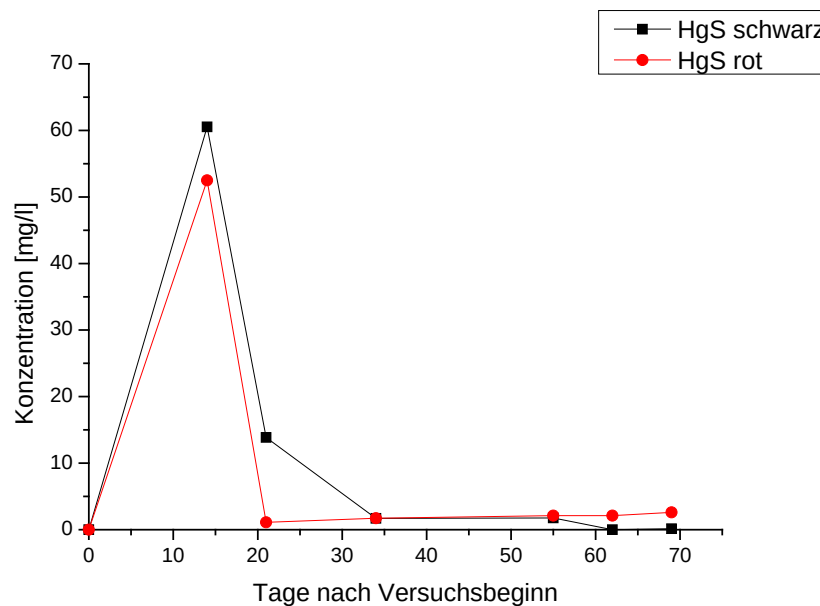


Abb. 10: Zeitlicher Verlauf der Quecksilberkonzentration bei der Reaktion von Quecksilbersulfiden mit IP21-Lösung (Asse)

4.4.4 Mobilisierung von Quecksilber aus quecksilberhaltigen Abfällen

Zum Auslaugverhalten einer großen Zahl verschiedener besonders überwachungsbedürftiger, auch quecksilberhaltiger Abfälle liegen Reihenuntersuchungen der GRS vor (Brasser 1991; Reichelt et al. 1995). Sie erfolgten als Schüttel- oder Umlaufsäulenversuche. Die Abfälle enthielten bis zu 700 mg/kg Quecksilber, besonders jene aus Verbrennungsprozessen. In den Auslaugversuchen zeigten vor allem die Rauchgasreinigungsrückstände eine messbare Freisetzung von Quecksilber. Die Konzentrationen erreichten hier bis zu 8 mg/l in Gipshut-Lösung¹⁹ und 2,8 mg/l in Q-Lösung (Tab. 9).

Tab. 10 zeigt die Quecksilber-Lösungskonzentrationen, die sich bei den Versuchen in unserer Arbeit ergeben haben. Der untersuchte quecksilberhaltige Schlamm (CA 1005) führte bei Kontakt mit NaCl- oder IP21-Lösung zu einer Quecksilberkonzentration von bis zu 0,26 mg/l, in einigen Ansätzen lag diese jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Der Versuch mit einem quecksilberbelasteten Katalysator (CA 1006) zeigte mit bis zu 56 mg/l in IP21-Lösung die höchste Freisetzung. In NaCl- und IP9-Lösung lagen die Konzentrationen bei 1,4 bis 12 mg/l. Ähnlich hohe Konzentrationen (bis 49 mg/l) wurden beim Bauschutt (CA 554) erreicht. Etwas niedrigere (bis 7 mg/l) beim Elektrolyserückstand (CA 545).

¹⁹ Als Gipshutlösung wird eine Lösung bezeichnet, die an Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Halit (NaCl) gesättigt ist.

Tab. 9: Quecksilberkonzentrationen bei der Auslaugung von Abfällen (Brasser 1991)

Nr.	Abfallbezeichnung	Kaskadenversuche bei 34,5°C: nach 7. Kaskade		Umlaufsäulenversuche bei 34, 5 °C nach 90 Tagen	
		Mit Gipshut- lösung Hg [mg/l]	Mit Q-Lösung Hg [mg/l]	Mit Gipshut- lösung Hg [mg/l]	Mit Q-Lösung Hg [mg/l]
CA 5	Rauchgasreinigungsrückstand	8,04	2,85	0,52	5,00
CA 8	E-Filterstaub (SAV)	< 0,01	< 0,01	(nicht bestimmt)	0,024
CA 9	Schlacke (SAV)	-	-	0,002	-
CA 10	Silo-Staub (EF-Staub/ Schlacke/ Asche) aus SAV	-	-	0,02	0,01
CA 16	Schlämme aus Rauchgaswäsche (HMV)	-	-	0,05	-
CA 17	Flugasche (SAV)	-	-	0,018	-
CA 19	Flugasche (HMV)	0,06	< 0,01	0,004	-
CA 22	E-Filterstaub (SAV)	0,06	0,04	0,004	0,85
CA 26	Rauchgasreinigungsrückstand (HMV)	0,01	< 0,01	0,004	0,028
CA 30	Flugstaub (SAV)	0,01	0,49	-	0,183

(-): kein Versuch oder nicht auf Hg analysiert

Die höchsten Quecksilberkonzentrationen wurden bei der Umsetzung von Aktivkohle gefunden. Sie betrugen zwischen 520 mg/l (NaCl) und 960 mg/l (IP9). Quecksilber liegt in der Aktivkohle offenbar zu beträchtlichem Anteil in leicht löslichen Verbindungen vor. Hingegen ist beim Schlamm wie auch beim Kupfer-Katalysator anzunehmen, dass vornehmlich elementares Quecksilber vorliegt.

Bei allen Abfällen war in IP21-Lösung die Mobilisierung am stärksten und etwa 5- bis 10-mal höher als in NaCl-Lösung. Dies kann mit der höheren Chlorid-Konzentration in IP21-Lösung zusammenhängen, welche die Chlorokomplex-Bildung von Quecksilber und damit seine Löslichkeit fördert. Beim stabilisierten Quecksilberabfall von MAYASA lagen die Quecksilberkonzentrationen nach anfänglich höheren Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,04 mg/l. Eine Ausnahme bildete der Versuch mit IP21-Lösung (Asse-CLV), wo die Konzentrationen bei Versuchsende bei 3,0 bis 3,6 mg/l lagen. Ein ähnlicher Effekt trat auch beim roten Quecksilbersulfid (DELA) auf. Es ist anzunehmen, dass der Bromidgehalt der verwendeten Lösung (3 200 mg/l) durch die Bildung von Quecksilberbromo-Komplexen in geringem Maße zusätzlich mobilisierend wirkt.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen aus den Lösungsversuchen mit Quecksilbersulfid und elementarem Quecksilber zeigt, dass in beiden Fällen Hg-Lösungskonzentrationen in etwa gleicher

Größenordnung möglich sind. Reines Quecksilber wie auch Quecksilbersulfid führen bei Kontakt mit Lösung sogar zu wesentlich geringeren Lösungskonzentrationen. Elementares Quecksilber und Quecksilbersulfid, selbst verunreinigtes Quecksilber weisen also hinsichtlich ihres Lösungsverhaltens Eigenschaften auf, die nicht über das Maß hinausgehen, das UTD-fähige quecksilberhaltiger Abfälle bereits jetzt aufweisen.

Tab. 10: Quecksilberkonzentrationen bei der Umsetzung von Abfällen mit Salzlösungen (BG= 0,04 mg/l)

Nr.	Abfall	Versuchsdauer [Monate]	Gesättigte NaCl-Lösung Hg [mg/l]	Synthetische IP9-Lösung Hg [mg/l]	Synthetische IP21-Lösung Hg [mg/l]	IP21-Lösung (Asse-CLV) Hg [mg/l]
CA 545	Hg-haltige Elektrolyserückstände (Gangart)	6,5	0,9 bis 1,5	-	6,0 bis 7,0	-
CA 554	Quecksilberhaltiger Bauschutt und Boden	5,5	30 bis 35	-	41 bis 49	-
CA 1005	Hg - haltiger Schlamm	6,5	< BG bis 0,16	< BG	0,09 bis 0,26	-
CA 1006	Cu - Katalysator + Hg	6,5	1,4 bis 4,7	6,7 bis 12,3	37 bis 56	-
CA 1007	Verunreinigtes Quecksilber	5,5	17	9,1	13	-
CA 1008	Hg - haltige Aktivkohle	6,5	520	960	590	-
CA 1009	Stabilisierter Quecksilberabfall von MAYASA	2	< BG	< BG	< BG	3,0 bis 3,7

(-): kein Versuch

4.4.5 Zusammenfassende Bewertung der Löslichkeitsversuche

Im hypothetischen Fall eines Lösungszuflusses zu abgelagertem Abfall aus elementarem Quecksilber hängt die sich in der Lösung einstellende Quecksilberkonzentration wesentlich von der Menge der unvermeidbaren leicht löslichen Quecksilberverunreinigungen ab. Die Löslichkeit absolut reinen Quecksilbers ist so klein, dass mit keiner nennenswerten Mobilisierung zu rechnen ist. Sollten jedoch oxidierende Stoffe (Luftsauerstoff, bestimmte Abfalltypen) verfügbar sein, kann es zu einer Oxidation und Auflösung von Quecksilber kommen. Diese steht jedoch in Konkurrenz zu anderen Oxidationsreaktionen, z. B. der Auflösung von metallischem Eisen (aus Behältermaterialien).

Die Stabilisierung von Quecksilber zu Quecksilbersulfid führt zu Substanzen, deren Löslichkeit in Salzlösungen häufig so klein ist, dass sie mit den eingesetzten Verfahren nicht mehr zu messen ist. In den Fällen, wo eine Messung möglich war, sind die gefundenen Konzentration in der gleichen Größenordnung oder kleiner als bei quecksilberhaltigen Abfällen, die bereits in Untertagedeponien eingelagert wurden (Tab. 11).

Im Vergleich zu elementarem Quecksilber weisen die stabilisierten Quecksilber-Abfälle (DELA und MAYASA) bei den meisten Versuchen niedrigere Lösungskonzentrationen auf.

Bezogen auf eine bestimmte Abfallmenge können quecksilberhaltige Abfälle deutlich mehr Quecksilber in die Lösung abgeben als elementares Quecksilber oder stabilisierte Quecksilber-

Abfälle (Quecksilbersulfide). Der absolute Umfang hängt aber von der eingelagerten Abfallmenge ab. Hierzu liegen keine genauen Informationen vor, doch ist bekannt, dass quecksilberhaltige Abfälle, z. B. aus dem Rückbau von Chlor-Alkali-Anlagen, in erheblichem Umfang in Untertagedeponien eingelagert werden. Falls die Mengen (quecksilberhaltige Abfälle, elementares / stabilisiertes Quecksilber) in der gleichen Größenordnung lägen, wäre im hypothetischen Fall eines Lösungszuflusses mehr mobilisiertes Quecksilber aus bereits abgelagerten Abfällen als aus neu hinzukommendem Quecksilber zu erwarten.

Wenn das Lösungsverhalten von abgelagertem Abfall-Quecksilber in Betracht gezogen werden soll, so wäre zu empfehlen, durch erhöhte Reinheitsanforderungen für elementares und stabilisiertes Quecksilber das Auftreten von Quecksilberoxid und anderen in Salzlösungen leicht löslichen Verbindungen zu vermeiden.

Tab. 11: Quecksilberkonzentrationen bei der Reaktion von Quecksilber, Quecksilberoxid, Quecksilbersulfid und Quecksilberabfällen mit Salzlösungen nach Versuchsende (2-6 Monate) (BG= 0,04 mg/l)

Quecksilberhaltiger Stoff	Gesättigte NaCl-Lösung Hg [mg/l]	Synthetische IP9-Lösung Hg [mg/l]	Synthetische IP21-Lösung Hg [mg/l]	IP21-Lösung (Asse-CLV) Hg [mg/l]
Elementares Quecksilber (ohne Luftzutritt)	0,5	0,7	0,9	
Elementares Quecksilber (Mit Luftzutritt)	15	49	64	
Quecksilberoxid	1 700 bis 1 900	57 000 bis 61 000	175 000 bis 216 000	
Quecksilbersulfid (rot/schwarz)	<BG bis 0,3	< BG bis 0,26	<BG bis 0,045	<BG bis 2,6
Quecksilberhaltige Abfälle	< BG bis 520	< BG bis 960	<BG bis 590	)*

)* nur ein Versuch mit einem Abfalltyp (stabilisierter Abfall von MAYASA): 3,0 bis 3,7 mg/l

4.5 Langzeitverhalten von Quecksilbersulfid in oberirdischen Abfalldeponien

4.5.1 Rechtliche Grundlagen der Beseitigung von Quecksilbersulfid in Deponien der Klassen 0-III

Gefährliche Abfälle, auch solche mit hohem Schwermetallgehalt, dürfen gemäß §6 Absatz 2 DepV auf oberirdischen Deponien der Klasse III abgelagert werden, wenn sie alle Zuordnungskriterien des Anhangs 3 Nummer 2 DepV erfüllen. Für quecksilberhaltige Abfälle bedeutet dies, dass die Quecksilberkonzentration im Eluat (Schüttelverfahren nach DIN EN 12457-4) 0,2 mg/l nicht überschreiten darf. Für Quecksilbersulfid kommt die Besonderheit dazu, dass es i. d. R. nicht als Gefahrstoff bzw. als gefährlicher Abfall eingestuft wird²⁰, da entsprechend der Kommissionsentscheidung 2000/532/EG (Abfallverzeichnis) und der Abfallverzeichnisverordnung

²⁰ Vgl. Eintrag in GESTIS-Datenbank des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IfA) [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/004600.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/004600.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0)

keine gefährlichen Eigenschaften (u. a. Toxizität, Karzinogenität) nach Annex III der Abfallrahmen-Richtlinie 2008/98/EG angenommen werden. Derzeit ist es gemäß der Ratsentscheidung 2003/33/EG (Abfallannahmekriterien) und der deutschen Deponieverordnung möglich, Quecksilbersulfid auf Deponien aller Klassen (einschließlich Deponien für Inertstoffe) abzulagern, sofern für den jeweiligen Abfall die Annahmekriterien erfüllt sind. So weist nach eigenen Angaben das von DELA hergestellte Quecksilbersulfid eine Eluatkonzentration von weniger als 0,002 mg Hg/kg auf und wäre damit nach Ratsentscheidung 2003/33/EG theoretisch für die Deponierung auf Inertdeponien zugelassen (Kummel 2011). Zwar weist Quecksilbersulfid aufgrund Sublimation bei 583°C (Lide 1991) einen vollständigen Glühverlust auf. Dieser würde aber nur dann zu einem Ausschluss für oberirdische Deponieklassen 0 bis III führen, wenn er auf organische Anteile zurückzuführen wäre. Es liegen allerdings keine Hinweise vor, dass Quecksilbersulfid gegenwärtig in oberirdischen Deponien entsorgt wird.

Einige europäische Länder haben jedoch strengere Vorschriften. So ist in Österreich, Schweden, Belgien, Finnland und den Niederlanden die Ablagerung quecksilberhaltiger Abfälle in oberirdischen Deponien nicht erlaubt, wenn der Gesamtgehalt an Quecksilber eine bestimmte Schwelle überschreitet. So gilt in Österreich selbst für als Sulfid stabilisierte Quecksilberabfälle eine Höchstkonzentration an Quecksilber im festen Abfall von 3 000 mg/kg (Österreichische Deponieverordnung, Anhang 2). Schweden und Österreich schreiben vor, dass solche Abfälle untertägig zu entsorgen sind (BIOIS/GRS 2010). Es stellt sich also die Frage, ob solche restriktiven Anforderungen für die oberirdische Beseitigung von Quecksilbersulfid wissenschaftlich gerechtfertigt sind. Hierauf soll im Folgenden eingegangen werden.

4.5.2 Thermodynamische Stabilität

Die chemische Entwicklung einer oberirdischen Deponie führt auf lange Sicht zu einem geochemischen Zustand, der dem der Umgebung ähnelt. Die Oberflächenabdichtungen werden porös und sauerstoffhaltiges Regenwasser und Luft dringen in den Deponiekörper ein (Kranert und Kord-Landwehr 2010). Mithin ist mit oxidierenden Verhältnissen zu rechnen.

Die thermodynamische Stabilität von Quecksilbersulfid in Salzlösungen wurde schon weiter oben behandelt. Sie ist in verdünnten Lösungen, wie sie in Oberflächennähe zu erwarten sind, nicht grundsätzlich verschieden. Quecksilbersulfid ist nur unter reduzierenden Bedingungen stabil. Der Zutritt von Sauerstoff führt zu einer Oxidation von Quecksilbersulfid zu elementarem Quecksilber oder Quecksilberoxid (gelöst oder fest) sowie Sulfat (Abb. 11). Quecksilber kann über die Gasphase in die Atmosphäre entweichen (wie das Auftreten von Quecksilber im Deponiegas vieler Standorte zeigt (Lindberg et al. 2001, Lindberg et al. 2005, de la Rosa et al. 2006, Ilgen et al. 2007) oder in gelöster Form in das Grundwasser ausgetragen werden. Die Löslichkeit von Quecksilbersulfid wird dabei bei Anwesenheit von Huminstoffen erheblich erhöht (Reimers et al. 1974).

Unter bestimmten Umständen und geochemischen Bedingungen kann sich Quecksilbersulfid auch in der Natur bilden, z. B. in kontaminierten Böden aus elementarem Quecksilber, wenn reduzierte Schwefelverbindungen anwesend sind (Barnett et al. 1997).

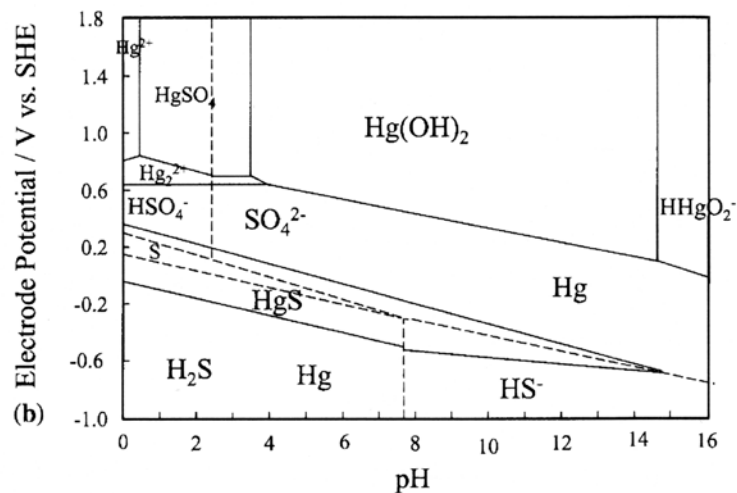


Abb. 11: Eh-pH-Stabilitätsfelder für das System Hg-S-H₂O bei 298 K (Aktivitäten von Hg und S: 10⁻⁶ bzw. 1) (Brandon et al. 2001)

4.5.3 Bildung von Methylquecksilber aus Quecksilbersulfid und anderen Quecksilberverbindungen

Wesentlich toxischer als anorganische Quecksilberverbindungen ist Methylquecksilber, das sich als fettliebende Verbindung in der Nahrungskette anreichern kann. Es wird als Nebenprodukt der Sulfatreduktion unter reduzierenden Bedingungen von bestimmten Bakterienarten produziert (Benoit et al. 2001; Boszke et al. 2003).

- Werden in einer Deponie quecksilberhaltige Abfälle abgelagert, kann es unter geeigneten geochemischen Bedingungen zur Bildung von Methylquecksilber kommen. Als flüchtiger metallorganischer Stoff kann es im Deponiegas auftreten und bei unvollständiger Fassung und Rückhaltung in die Atmosphäre emittiert werden (Lindberg et al. 2001, Lindberg et al. 2005, Ilgen et al. 2007).
- Quecksilbersulfid kann ebenso als Quelle für die Bildung von Methylquecksilber dienen. Besonders gut kann von bestimmten Bakterienstämmen der neutrale Komplex HgS^0 aufgenommen werden, der mit HgS stets im Gleichgewicht steht (Benoit et al. 1999; Benoit et al. 2001). Die Bildung von Methylquecksilber ist mit der Konzentration von Hg(II), besonders HgS^0 korreliert (Hammerschmidt und Fitzgerald 2004).
- Die Methylierung kann auch auf abiotischem Wege erfolgen, wenn geeignete Methylierungsreagenzien vorliegen, die wiederum auf biotischem Wege erzeugt worden sein können (Celo et al. 2006). Ein Beispiel ist natürlich gebildetes Iodmethan in marinen Gewässern (Minganti et al. 2007).
- Akagi et al. (1977) beschrieben einen photolytischen Reaktionsmechanismus, der zur direkten Bildung von Methylquecksilber aus Quecksilbersulfid und Acetat führt.
- Eine Oxidation von HgS kann in sauren Grubenwässern auch durch Fe(III) erfolgen, wenn auch ein großer Teil des Quecksilbers durch Folgereaktionen an andere Festphasen gebunden wird (Burkstaller et al. 1975).

- Optimale Bedingungen für die Methylierung in Flüssen und Seen sind hohe Konzentration an gelöster organischer Substanz, Sulfat (aus Oberflächenwässern) und Hg(II), z. B. herangeführt durch Grundwasser. Wichtig sind dabei die sogenannten hyporheischen Zonen, dort wo die Grundwässer in das Oberflächengewässer eintreten. (Armstrong et al 2006).
- Die Methylierung kann sowohl im Sediment als auch in der Wassersäule von Flüssen, Seen und Meeren erfolgen (Boszke et al. 2003).
- HgS löst sich in sauerstoffhaltigem Wasser mit einer umweltrelevanten Rate auf, wobei Sulfat freigesetzt wird. Ein Teil des gebildeten elementaren Quecksilbers wird an die Gasphase abgegeben, ein Teil sorbiert an verbliebenem Quecksilbersulfid (Holley et al. 2007).
- In Oak Ridge, Tennessee, USA auf dem Gelände der Y-12-Anlage wurden große Mengen Erdreich mit Quecksilber kontaminiert. Der größte Teil dieses Quecksilbers liegt mittlerweile als Quecksilbersulfid vor. Es konnte nachgewiesen werden, dass dieses Quecksilbersulfid besonders nach dem Aufwachsen von Vegetation eine Quelle für mobiles und bioverfügbares Quecksilber geworden ist (Han et al. 2008).

Die genannten Arbeiten zeigen, dass oberflächennah abgelagertes Quecksilber grundsätzlich durch biotische wie abiotische Prozesse mobilisiert werden kann. Das Quecksilber kann einerseits in anorganische Spezies wie gelöstes Hg^{2+} , gasförmiges Quecksilber, aber auch in Methylquecksilber umgewandelt werden.

4.5.4 Transportpfade

Elementares Quecksilber kann in gelöster Form oder als Gas transportiert werden. Die Ausbreitung über den Gas-Pfad ist insofern bedeutsam, als Deponien aufgrund ihres Quecksilbergehaltes zu einer atmosphärischen Emissionsquelle werden. Grundsätzlich kann gasförmiges Quecksilber auf vertikalem Wege die Deponie verlassen (durch die Oberflächenabdichtung oder bei der Verbrennung von gefasstem Deponiegas) aber auch horizontal durch die ungesättigte Zone (Walvoord et al. 2008). Als besonders kritisch ist die Freisetzung von gasförmigem Methylquecksilber zu sehen, das aus der Methylierung von Quecksilber und Quecksilberverbindungen entstehen kann (Lindberg et al. 2001, Lindberg et al. 2005).

Die Quecksilberkonzentrationen können im Deponiegas ähnliche Werte erreichen wie in der Abluft von Kohlekraftwerken. Da die absolute Menge an Deponiegas aber wesentlich kleiner ist als die Abluft, ist die emittierte Quecksilbermenge auch verhältnismäßig klein. Sie kann aber auf lokaler Ebene einen wesentlichen Beitrag zu den Quecksilberimmissionen leisten. Auch Methylquecksilber kann über den Gas-Pfad die Deponie verlassen. Bei einer Verbrennung des Deponiegases wird es zerstört und in anorganisches Quecksilber (elementar oder ionisch) umgewandelt (NEWMOA 2008).

Bei Hausmülldeponien wird in der Regel mit einer Stabilisierung des Deponiekörpers innerhalb von 50 bis 100 Jahren gerechnet. Bereits nach 20 bis 30 Jahren geht die Deponiegasbildung aufgrund des Abbaus organischer Substanz soweit zurück, dass eine Fassung häufig nicht mehr vorgesehen ist (Weber 2002). Es ist jedoch zu bezweifeln, dass die Oxidation von Quecksilbersulfid und die Bildung von Quecksilbergas nach diesem Zeitraum bereits abgeschlossen sind.

Auch nach Ende der aktiven Überwachung bleibt eine mit Quecksilber belastete Deponie eine Emissionsquelle.

Bei intakter Basisabdichtung der Deponie sammelt sich Sickerwasser am Grund der Deponie. Falls im Deponiekörper mobile Quecksilberspezies vorhanden sind, ist mit einer Kontamination des Sickerwassers zu rechnen. Je nach Behandlungs- und Verwertungsmethode kann ein Teil des enthaltenen Quecksilbers freigesetzt werden (NEWMOA 2008) oder endet in einem der zahlreichen möglichen festen Abfallströme (Filtrate, Fällungsprodukte, Klärschlämme, Aschen).

4.5.5 Kinetisches Verhalten

Eine oberflächennahe Deponie, in der große Mengen Quecksilbersulfid gelagert werden, kann mit einer Cinnabarit-Quecksilber-Lagerstätte verglichen werden.

Die thermodynamische Instabilität von Quecksilbersulfid in Kontakt mit sauerstoffhaltigen Lösungen ist eindeutig. Ob von Quecksilbersulfid im Boden ein ernstzunehmendes Risiko ausgeht, hängt von der Mobilisierungs- und Umwandlungsgeschwindigkeit ab.

Die Reaktion von Metacinnabarit (β -HgS) mit gelöstem Sauerstoff ist im Vergleich zu Verwitterungsreaktionen (z. B. Auflösung von Feldspäten) langsam: $1,34 \cdot 10^{-2}$ bis $5,87 \cdot 10^{-2} \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{d})$ bei pH 4,7 (Barnett et al. 2001). Die Freisetzungsrates ist nochmals niedriger, da der größte Teil des mobilisierten Quecksilbers am HgS sorbiert. Unter natürlichen Bedingungen dürfte sie etwa ein bis drei Größenordnungen niedriger liegen (Barnett et al. 2001). Hochgerechnet auf eine abgelagerte Menge von 100 t HgS ergäbe sich dennoch eine gelöste Quecksilbermenge von maximal 1,2 kg/Tag. Ein Vergleichsexperiment liegt von Holley et al. (2007) vor, welche die Oxidation in einem gerührten belüfteten HgS-Schlamm untersuchten. Sie fanden eine erheblich höhere Oxidationsrate von 3,4 bis 7,9 $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{d})$. Die Freisetzung von Quecksilber lag erheblich darunter: etwa $8,3 \cdot 10^{-3} \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{d})$. Diese Zahlen können nur eine Orientierungsgröße sein, da die tatsächlich in einer Deponie auftretende Reaktionsgeschwindigkeit von einer Reihe weiterer Faktoren wie Verfügbarkeit von Sauerstoff, Verdichtung, Porengröße, organische Substanz usw. abhängt. Die bisherigen Erkenntnisse lassen aber vermuten, dass die Freisetzung von Quecksilber aus Deponien mit HgS signifikant sein könnte.

Um belastbare Werte für die Freisetzungsgeschwindigkeit von Quecksilber in einer oberflächennahen Deponie zu erhalten, wären möglichst realitätsnahe experimentelle Untersuchungen erforderlich. Bis zum Vorliegen solcher Messungen ist im Sinne des Vorsorgeprinzips (siehe BImSchG § 1 „Vorbeugung schädlicher Umwelteinwirkungen“) davon auszugehen, dass oberflächennah abgelagertes Quecksilbersulfid zumindest auf lange Sicht eine nicht zu vernachlässigende lokale Quecksilber-Emissionsquelle darstellt, deren Entstehung vermieden werden sollte.

4.5.6 Zusammenfassende Bewertung

Die Ausführungen machen deutlich, dass Quecksilbersulfid durch biologische und abiotische Prozesse in mobile Quecksilberverbindungen, u.a. elementares Quecksilber umgewandelt werden kann, die wiederum unter geeigneten Bedingungen zum besonders giftigen Methylquecksilber weiterreagieren können. Sowohl elementares Quecksilber als auch Methylquecksilber sind flüchtig und können die Deponie über das Deponiegas verlassen.

Es liegen derzeit keine Hinweise darauf vor, dass Quecksilbersulfid auf oberirdischen Deponien abgelagert wird. Es wird aber empfohlen zu prüfen, ob in Deutschland Quecksilbersulfid und andere Abfälle ab einem bestimmten Quecksilbergehalt von der oberirdischen Ablagerung ausgeschlossen werden sollten, wie dies in anderen europäischen Ländern bereits der Fall ist.

5 Risiken beim Umgang mit metallischem Quecksilber während der Betriebsphase und Maßnahmen zu deren Vermeidung

5.1 Einführung

Generell ist bei einer sicheren Dauerlagerung des metallischen Quecksilbers in einer UTD während der Betriebsphase der Schutz der Beschäftigten und der näheren Umgebung der UTD durch technische und organisatorische Maßnahmen zu gewährleisten, wobei technischen Maßnahmen der Vorrang zu geben ist.

Nachfolgend werden zunächst die für eine untertägige Beseitigung von quecksilberhaltigen Abfällen relevanten europäischen und deutschen Rechtsvorschriften überblicksmäßig dargestellt und die speziell für die Handhabung des metallischen Quecksilbers umzusetzenden Anforderungen aufgeführt.

Anschließend erfolgt eine Analyse der spezifischen Risiken, die im Rahmen des normalen Umgangs und bei Störfällen von Behältern mit elementarem Quecksilber ausgehen. Es werden Maßnahmen diskutiert, die zur Vermeidung von Risiken geeignet sind oder die zur Minimierung von Quecksilber-Freisetzen im Schadensfall beitragen.

Die Ausführungen werden ergänzt durch eine vertiefte Betrachtung möglicher Behälterkonzepte und der Problematik der Annahmekontrolle. Außerdem werden mögliche Maßnahmen zur Risikovermeidung anhand der in einer UTD üblichen Arbeitsabläufe dargestellt.

Der vorliegende Bericht beschränkt sich auf eine qualitative Beschreibung der Auswirkungen von Maßnahmen. Für quantitative Aussagen, z. B. zur Ausbreitung von Quecksilber im Brandfall, wären Sicherheitsanalysen erforderlich, die standortspezifische Daten und eine Festlegung des Einlagerungskonzeptes erfordern. Diese sind jedoch nicht Gegenstand des Vorhabens, ebenso wenig wie die Betrachtung ökonomischer Aspekte.

5.2 Regelwerk

5.2.1 Allgemeine Anforderungen an die Beseitigung von Abfällen in Untertagedeponien

Die Beseitigung von Abfällen wird in der Europäischen Union in der Abfallrahmenrichtlinie 2008/98/EG grundlegend geregelt. Sie enthält die zentralen Anforderungen an die nationalen Abfallwirtschaftssysteme und definiert wesentliche Begriffe und Konzepte.

Die Beseitigung von Abfällen in Deponien wird weiter ausgeführt in der Deponierichtlinie 1999/31/EG. Sie definiert verschiedene Deponieklassen, formuliert wesentliche Elemente des Genehmigungs- und Aufsichtsverfahren und legt die Grundsätze für ein Abfallannahmeverfahren fest. Als grundlegendes Ziel wird formuliert, dass während des gesamten Bestehens einer Deponie negative Auswirkungen auf die Umwelt - insbesondere die Verschmutzung von Oberflächenwasser, Grundwasser, Boden und Luft - und auf die menschliche Gesundheit weitest möglich vermieden oder vermindert werden. In der Richtlinie werden bestimmte Abfälle für die Beseitigung auf bestimmten Deponietypen ausgeschlossen. Für metallisches Quecksilber ist Art. 5 Abs. 3 a) relevant, der die Annahme flüssiger Abfälle auf Deponien ausschließt.

Das Annahmeverfahren für zu beseitigende Abfälle in Deponien beinhaltet gemäß Art. 11(1b) u. a., dass die Abfalldokumente vom Deponiebetreiber zu prüfen sind, eine Sichtkontrolle des Abfalls im Eingangsbereich durchzuführen ist und ggf. die Feststellung der Übereinstimmung mit der Abfallbeschreibung vorzunehmen ist. U. U. sind dazu repräsentative Probenahmen mit entsprechenden Laboruntersuchungen erforderlich. Die repräsentativen Proben sind mindestens einen Monat lang aufzubewahren. Die Untersuchungen der repräsentativen Proben sind von einem sachkundigen Laboratorium durchzuführen (Art. 12). Entsprechend Art. 11(1d) hat der Deponiebetreiber die zuständige Behörde über eine Zurückweisung des Abfalls unverzüglich zu informieren.

Anhang I der Richtlinie bezieht sich auf allgemeine Anforderungen für alle Deponieklassen. Dabei wird in Kapitel 5 vorgegeben, dass Maßnahmen zu treffen sind, um von der Deponie ausgehende Belästigungen und Gefährdungen zu minimieren. Dieses bezieht sich auch auf Gefährdungen, die durch Brände und Aerosole hervorgerufen werden können.

Anhang II umfasst die Abfallannahmekriterien und die Annahmeverfahren. Hinsichtlich der Untersuchung des einzulagernden Abfalls wird ein dreistufiges Verfahren beschrieben.

- Stufe 1 umfasst die grundlegende Charakterisierung (besonders Auslaugverhalten) des zu beseitigenden Abfalls mittels standardisierter Analysenmethoden. Tests nach Stufe 1 sind die Voraussetzung, damit ein Abfall in eine Referenzliste aufgenommen wird.
- Stufe 2 bezieht sich auf eine Übereinstimmungsuntersuchung, d. h. eine periodische Untersuchung mit einfachen standardisierten Analysenmethoden. Prüfungen nach dieser Stufe sind vorgesehen, damit ein Abfall auf einer deponiespezifischen Referenzliste verbleiben kann.
- In Stufe 3 wird die Untersuchung bei der Deponie vorgenommen. Dazu kommt eine Schnellprüfung zum Einsatz, die auch nur aus einer Sichtkontrolle bestehen kann.

Anhang III enthält Vorgaben zu den Mess- und Überwachungsverfahren während des Betriebes. Diese sind ihrer Natur nach vor allem für oberirdische Deponien relevant.

Die Entscheidung 2003/33/EG des Rates führt die Abfallannahmekriterien weiter aus und definiert in detaillierter Form, welche Anforderungen ein Abfall erfüllen muss, um auf einer Deponie bestimmter Klasse angenommen werden zu dürfen. Darüber hinaus legt die Entscheidung fest, wie die Sicherheitsbewertung einer Untertagedeponie vorzunehmen ist und welche besonderen Annahmekriterien für UTD gelten. Es lassen sich folgende Aspekte ableiten, die für die Ablagerung von metallischem Quecksilber relevant sind:

- Das abgelagerte Material muss die erforderliche Stabilität haben, die mit den geomechanischen Eigenschaften des aufnehmenden Gesteins verträglich ist. (Anlage A 1.2.2. und 2.1 f).
→ Zu prüfen ist, ob der Aggregatzustand von metallischem Quecksilber sich nachteilig auf die Stabilität der Hohlräume auswirkt.
- Für die Betriebsphase sollte eine Analyse nachweisen, dass kein unannehmbares Risiko dafür besteht, dass die Abfälle in Kontakt mit der Biosphäre kommen (Anlage A 1.2.6. Punkt 2).
→ Zu prüfen ist, ob durch die spezifischen chemischen und physikalischen Eigenschaften des Quecksilbers ein sonst nicht zu besorgendes Risiko für den Kontakt

mit der Biosphäre entsteht, also die Barriere-Eigenschaften des Salzgesteins und der technischen Bauwerke beeinträchtigt werden könnten.

- Für die Betriebslaufzeit sollte eine Analyse nachweisen, dass kein unannehmbares Risiko für den Betrieb der Einrichtung besteht (u.a. durch systematische Analyse des Betriebs der Einrichtung, zum Betriebsmanagement und zum Betriebsablauf) (Anlage A 1.2.6. Punkt 3). Es sind Notfallpläne aufzustellen.
→ Zu prüfen ist, ob vom metallischen Quecksilber spezifische Gefahren für die Betriebssicherheit ausgehen.
- Ausgeschlossen sind Abfälle und ihre Behälter, die mit Wasser oder dem aufnehmenden Gestein unter Deponiebedingungen reagieren können und die Betriebssicherheit oder die Unversehrtheit der Barrieren gefährden können (Anlage A 2.1.b), Spiegelstrich 3).
→ Zu prüfen ist, welche Reaktionen metallisches Quecksilber mit Salzgestein oder potentiell auftretenden Lösungen eingeht.
- Ausgeschlossen sind Abfälle, die ein giftiges Luft-Gas-Gemisch bilden können, Dies gilt insbesondere für Abfälle, die toxische Gaskonzentrationen aufgrund der Partialdrücke ihrer Bestandteile bilden.
→ Zu prüfen ist, unter welchen Bedingungen Quecksilber toxische Gaskonzentrationen bilden kann und wie diese zu verhindern sind.

Neben diesen Anforderungen werden im Kapitel 3 des Anhangs der DepV konkrete Ausführungen zu Probenahme und Prüfverfahren gegeben, wobei darauf hingewiesen wird, dass die Untersuchungslabors ein geeignetes Qualitätssicherungssystem besitzen müssen. Entsprechend den Ausführungen können Probenahmen und Prüfungen von unabhängigen und qualifizierten Personen und Einrichtungen vorgenommen werden. Es wird diesbezüglich ausgeführt, dass sowohl der Abfallerzeuger als auch der Deponiebetreiber die Probenahme vornehmen können.

Die Deponieverordnung führt das Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG) aus, setzt europäische Abfallregelungen (u. a. Deponie-Richtlinie 1999/31/EG und die Ratsentscheidung 2003/33/EG zur Abfallannahme) in deutsches Recht um und legt die Anforderungen für die Errichtung, den Betrieb, die Stilllegung und die Nachsorge von Deponien und Langzeitlagern fest. In Bezug auf die Dauerlagerung von metallischem Quecksilber sind folgende Stellen besonders relevant. § 7 gibt vor, welche Abfälle für die einzelnen Deponieklassen nicht zugelassen sind. Die folgende Aufzählung (siehe Tab. 12) beschreibt wesentliche Merkmale, die ein Abfall nicht haben darf, wenn er auf einer Deponie der Klasse IV (Untertagedeponie) abgelagert werden soll und identifiziert die technischen Fragen, die hinsichtlich einer Dauerlagerung von metallischem Quecksilber und Quecksilbersulfid zu klären sind.

In §8 der Deponieverordnung wird das Annahmeverfahren geregelt. Es sieht vor, dass der Abfallerzeuger eine grundlegende Charakterisierung des Abfalls, u. a. hinsichtlich Herkunft, Masse, Zusammensetzung, Einhaltung von Zuordnungskriterien (nur Deponieklassen 0-III) und gefährlicher Eigenschaften vornimmt. Von diesem Annahmeverfahren kann abgewichen werden, wenn es sich um asbesthaltige Abfälle oder um Abfälle handelt, über die alle notwendigen Informationen zum Auslagverhalten und zur Zusammensetzung bekannt und gegenüber der Behörde nachgewiesen sind (§8 Abs. 2 DepV).

Beim Deponiebetreiber schließt sich eine Annahmekontrolle an, in der u. a. geprüft wird, ob die Dokumentation für die angelieferten Abfällen (grundlegende Charakterisierung) mit den

Abfällen übereinstimmt. Die Prüfung erfolgt durch Sichtkontrolle vor und nach dem Abladen sowie durch visuelle und sensorische Kontrolle (Aussehen, Konsistenz, Farbe und Geruch).

Tab. 12 Ausgeschlossene Abfälle gemäß DepV für Deponien der Klasse IV (Art. 7)

Eigenschaft	Prüfbedarf
Flüssige Abfälle (Satz 1 Nr. 1)	Keiner, da EU-Verordnung 1102/2008 die Dauerlagerung von flüssigem Quecksilber in Untertagedeponien (Beseitigungsverfahren D12) explizit erlaubt
Abfälle mit einem Brennwert von mehr als 6 000 kJ pro kg Trockenmasse, es sei denn die Ablagerung auf einer Deponie der Klasse IV ist die umweltverträglichste Lösung (Satz 2 Nr. 3)	Brennwert von metallischem Quecksilber und Quecksilbersulfid. Brennwert von Hg: 452 kJ/kg (siehe 4.3.1) Brennwert von HgS: 1 046 kJ/kg (siehe 4.3.5)
Abfälle, die unter Ablagerungsbedingungen durch Reaktion untereinander oder mit dem Gestein zu Volumenvergrößerungen, der Bildung selbstentzündlicher, toxischer oder explosiver Stoffe oder Gase führen (Satz 2 Nr. 4)	Langzeitverhalten von Quecksilber im Kontakt mit Salzgestein: Keine Reaktion (siehe 4.3.2)
Abfälle, die unter Ablagerungsbedingungen keine ausreichende Stabilität gegenüber den geomechanischen Bedingungen aufweisen (Satz 2 Nr. 5 c)	Bewertung des langfristigen geomechanische Verhalten von metallischem Quecksilber (siehe 5.3.10)
Infektiöse Abfälle, nicht identifizierte oder neue Abfälle, Altreifen, Abfälle, die zu Geruchsbelästigung führen (Satz 1 Nr. 3-6) Abfälle, die unter Ablagerungsbedingungen explosionsgefährlich, hoch entzündlich oder leicht entzündlich sind oder stechenden Geruch freisetzen (Satz 2 Nr. 5 a-b)	Keiner, da metallisches Quecksilber und Quecksilbersulfid diese Eigenschaften nicht aufweisen

Der Deponiebetreiber hat darüber hinaus Kontrolluntersuchungen vorzunehmen. Diese fallen an:

- Von den ersten 50 bzw. 500 t des angelieferten Abfalls, um zu prüfen, ob die Zuordnungskriterien eingehalten werden. Da es für Untertagedeponien keine solchen Kriterien in Anhang 3 der DepV gibt, ist diese Art der Untersuchungen nicht relevant
- Wenn es Anhaltspunkte gibt, dass die Anforderungen an die Beschaffenheit der Abfälle für die vorgesehene Ablagerung nicht erfüllt werden.
- Stichprobenartig je angefangene 2 500 bzw. 5 000 t (nicht gefährliche bzw. gefährliche Abfälle), aber mindestens einmal jährlich.

Im Falle einer Kontrolluntersuchung hat der Deponiebetreiber bei der Abfallanlieferung eine Rückstellprobe zu nehmen und diese mindestens einen Monat aufzubewahren (§8 Abs. 6 DepV). Weiterhin wird in Anlage 4 vorgegeben, dass die Abfallprobenuntersuchungen von einer unabhängigen, nach DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditierten Untersuchungsstelle bzw. einer durch die Behörde zugelassenen Stelle durchzuführen sind. In diesem Zusammenhang ist zu prüfen, wie die Pflicht zur Annahmekontrolle und zu Kontrolluntersuchungen unter Wahrung der Arbeitssicherheit gewährleistet werden kann.

Gemäß §23 können metallische Quecksilberabfälle in einem Langzeitlager (Anlage zur Lagerung von Abfällen) angenommen werden, wenn das Langzeitlager dafür die Genehmigung besitzt und dementsprechend ausgestattet ist. Die Anforderungen für Langzeitlager aus der Europäischen Richtlinie 2011/97/EU werden zurzeit²¹ in die Deponieverordnung umgesetzt.

Besondere Anforderungen an Untertagedeponien im Salz sind im Anhang 2 der Deponieverordnung aufgeführt. Sie beziehen sich fast ausschließlich auf von Abfällen unabhängige Kriterien, wie z. B. den Standort und den Langzeitsicherheitsnachweis.

Als Teil des für die Genehmigung einer Untertagedeponie notwendigen Langzeitsicherheitsnachweises wird gefordert, dass folgende Punkte untersucht werden:

- Geomechanisches Verhalten der Abfälle (Anlage 2 2.1.2.4 Punkt 3),
- Reaktionsverhalten der Abfälle im Fall des Zutritts von Wasser und salinaren Lösungen (Löslichkeitsverhalten, Gasbildung, Wechselwirkung untereinander) (Anlage 2 2.1.2.4 Punkt 4).

Es sind also das geomechanische Verhalten und das Reaktionsverhalten von metallischem Quecksilber und Quecksilbersulfid im Hinblick auf die Langzeitsicherheit zu bewerten.

5.2.2 Spezifische Anforderungen an die Beseitigung von metallischem Quecksilber

Gemäß der Entscheidung der Kommission 2000/532/EG und umgesetzt durch die deutsche Abfallverzeichnis-Verordnung (AVV) werden quecksilberhaltige Abfälle als gefährliche Abfälle eingestuft (Schlüsselnummer 06 04 04). Die Aufnahme einer eigenständigen Schlüsselnummer für metallisches Quecksilber wird derzeit im Rahmen der Arbeiten zur Novellierung des Europäischen Abfallverzeichnisses diskutiert. Als flüssiger gefährlicher Abfall ist metallisches Quecksilber von der Deponierung auf oberirdischen Deponien ausgeschlossen.

Entsprechend der Quecksilberverbots-Verordnung 1102/2008 wird metallisches Quecksilber, das in bestimmten Sektoren nach dem 15. März 2011 anfällt, als Abfall eingestuft, der so zu beseitigen ist, dass er für die menschliche Gesundheit und die Umwelt keine Gefahr darstellt (Art. 2). Als endgültige Beseitigung ist in der Verordnung das Beseitigungsverfahren D12 (Dauerlagerung, z. B. Lagerung von Behältern in einem Bergwerk usw.) nach der Richtlinie 2006/12/EG (mittlerweile ersetzt durch Abfallrahmenrichtlinie 2008/98/EG) vorgesehen (Art. 4 Abs. 3). Das Verbot der Ablagerung flüssiger Abfälle wird für metallisches Quecksilber aufgehoben.

Hierfür sind aber besondere Anforderungen zu erfüllen. Art. 3 Abs. 1 der Verordnung 1102/2008 regelt, dass die dauerhafte Beseitigung von metallischem Quecksilber nur in geeigneten Behältern erfolgen darf und nur in folgenden Anlagen:

- in für die Beseitigung von metallischem Quecksilber angepassten Salzbergwerken oder
- in tief gelegenen Felsformationen untertage, die ein gleichwertiges Niveau an Sicherheit und Einschluss wie diese Salzbergwerke bieten.

²¹ Stand: Oktober 2012

Zum einen müssen die Sicherheitsprüfungen gemäß der Entscheidung 2003/33/EG (Abfallannahmekriterien) zeigen, dass die besonderen Risiken berücksichtigt werden, die sich aus der Beschaffenheit und den langfristigen Eigenschaften metallischen Quecksilbers und der Behälter ergeben (Art. 4 Abs. 1). Zum anderen sind die Anforderungen für diese Anlagen wie auch Annahmekriterien für metallisches Quecksilber gemäß der Deponierichtlinie 1999/31/EG vom Rat der Europäischen Union nach Vorschlag der Europäischen Kommission festzulegen (Art. 4 Abs. 3). Zwei besondere Anforderungen werden in der Verordnung 1102/2008 explizit genannt (Art. 4 Abs. 2):

- Regelmäßige Sichtkontrollen,
- Einbau geeigneter Dampfdetektoren²² zur Aufdeckung undichter Stellen.

Aus der Verordnung ergeben sich folgende Fragestellungen, die vor der Dauerlagerung in Salzbergwerken zu klären sind:

- Was sind geeignete Behälter?
- Wie sind Salzbergwerke für die Beseitigung flüssigen Quecksilbers anzupassen? Die Frage lässt sich umformulieren im Sinne von: Welche spezifischen Risiken ergeben sich im Zusammenhang mit der Dauerlagerung, die hinsichtlich der Sicherheitsprüfung (Betriebssicherheit und Langzeitsicherheit) zu berücksichtigen sind?

Vorgelegt und von den europäischen Gremien verabschiedet wurden bislang nur die Anforderungen für die zeitweilige Lagerung flüssigen Quecksilbers (länger als ein Jahr) (Richtlinie 2011/97/EU des Rates). Sie sind nicht für die Dauerlagerung anwendbar, können aber als wichtige Anhaltspunkte gelten, da für die zeitweilige Lagerung ebenfalls Salzbergwerke vorgesehen sind (Art. 3 Abs.1 a). Die Richtlinie 2011/97/EU ergänzt die Anlagen I, II und III der Deponierichtlinie 1999/31/EG und regelt u. a.

- Anforderungen an die Anlagen (Getrennte Lagerung, Basisabdichtung, Feuerschutz),
- Anforderungen an das Quecksilber, die Behälter und das Annahmeverfahren (Reinheit, Behältermaterial, Widerstandsfestigkeit der Behälter, Füllungsgrad, Verfahren bei der Annahme, Kennzeichnung der Behälter, Bescheinigungen),
- Anforderungen bzgl. Überwachung, Inspektion, Notfallmaßnahmen und Aufzeichnungen (Gas-Messsystem, Sichtkontrolle, Notfallpläne und Schutzvorrichtungen, Führen von Aufzeichnungen).

5.2.3 Arbeits- und Betriebssicherheit

Mit der Gefahrstoffrichtlinie 98/24/EG werden Mindestanforderungen für den Schutz der Arbeitnehmer gegen Gefährdungen ihrer Gesundheit durch den Umgang mit chemischen Stoffen festgelegt. Zur Durchführung wurden Grenzwertelisten beschlossen. Die dritte von der Kommission festgelegte Liste (Kommissions-Richtlinie 2009/161/EU) hat den Grenzwert für elementares Quecksilber und zweiwertige Quecksilberverbindungen auf einen Richtwert von

²² Die englische Fassung der Richtlinien spricht von „vapour detection equipment“, was technisch korrekter als „Gasdetektoren“ zu übersetzen ist,

0,02 mg/m³ Luft (8 Stunden²³) gesetzt. Ein Grenzwert für eine Kurzzeitüberschreitung des Arbeitsplatz-Richtgrenzwerts wurde für Quecksilber nicht festgelegt.

In deutsches Recht wird die Richtlinie durch die Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) umgesetzt. Sie regelt allgemein, welche Maßnahmen ein Arbeitgeber zu ergreifen hat, um die Arbeitnehmer vor den Risiken von Gefahrstoffen zu schützen. Die Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 900 konkretisiert die Anforderungen zum Umgang mit Gefahrstoffen, wie z. B. die Arbeitsplatzbedingungen. Danach ist beim Umgang mit metallischem Quecksilber der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) von 0,02 mg/m³ einzuhalten. Der Arbeitsplatzgrenzwert ist dabei als Schichtmittelwert mit einer unterstellten täglichen achtstündigen Exposition an fünf Tagen der Woche definiert. Die Einhaltung dieses Arbeitsplatzgrenzwertes dient dem Schutz der Beschäftigten vor einer Gefährdung durch das Einatmen des betreffenden Stoffes. Unter bestimmten Bedingungen können kurzzeitige Überschreitungen des Arbeitsplatzgrenzwertes zugelassen werden. Der maximale Überschreitungsfaktor beträgt 8. Bei 8-facher Überschreitung des Arbeitsplatzgrenzwertes 4-mal pro Schicht über 15 Minuten darf in einer Schicht keine weitere Exposition mehr erfolgen, da sonst das Produkt aus Schichtlänge und Arbeitsplatzgrenzwert überschritten wird. Gemäß §7 Abs. 8 Gefahrstoffverordnung hat der Arbeitgeber sicherzustellen, dass die Arbeitsplatzgrenzwerte eingehalten werden. Er hat die Einhaltung durch Arbeitsplatzmessungen oder durch andere geeignete Methoden zur Ermittlung der Exposition zu überprüfen.

Gemäß Allgemeiner Bundesbergverordnung (ABBergV) sind Arbeitsstätten so zu betreiben, dass Beschäftigte die Ihnen übertragenen Aufgaben durchführen können, ohne ihre eigene Sicherheit oder Gesundheit zu gefährden. Dabei sollen Risiken für Leben und Gesundheit möglichst nicht entstehen, verbleibende Risiken sind abzuschätzen und zu verringern. Nur wenn ein ausreichender vorbeugender Schutz nicht gewährleistet werden kann, kommen individuelle Schutzmaßnahmen in Betracht. So müssen für Bereiche, in denen Beschäftigte gesundheitsgefährdenden Stoffen oder gesundheitsgefährdenden Gasen in der Atmosphäre ausgesetzt sein können, geeignete Atemschutz- und Wiederbelebungsgeräte verfügbar sein. Soweit toxische Gase in gesundheitsgefährdender Konzentration in der Atmosphäre vorhanden sein können, muss der Unternehmer einen Plan aufstellen, in dem die vorbeugenden Maßnahmen und die erforderliche Schutzausrüstung eingehend festzulegen sind (Gasschutzplan).

Nach Anhang 1 ABBergV sind nach Maßgabe einer Gefährdungsbeurteilung Überwachungseinrichtungen zur automatischen und kontinuierlichen Messung der Gaskonzentrationen an bestimmten Stellen, automatische Alarmsysteme und Einrichtungen zur automatischen Abschaltung von elektrischen Betriebsmitteln und Verbrennungsmotoren einzubauen und zu betreiben. In den Fällen, in denen Messungen automatisch durchgeführt werden, hat der Unternehmer die Messergebnisse aufzuzeichnen und eine angemessene Zeit aufzubewahren.

5.2.3.1 Brandschutz

Auf europäischer Ebene definiert die Richtlinie 92/104/EWG Mindestvorschriften zur Verbesserung der Sicherheit und des Gesundheitsschutzes der Arbeitnehmer in übertägigen oder untertägigen mineralgewinnenden Betrieben. Danach hat der Arbeitgeber Maßnahmen zu

²³ Zeitlich gewichteter Mittelwert, gemessen oder berechnet für einen Bezugszeitraum von acht Stunden

treffen, um die Entstehung und Ausbreitung von Bränden und Explosionen zu verhindern, zu erkennen und zu bekämpfen.

Die Richtlinie wird umgesetzt durch die Allgemeine Bundesbergverordnung (ABergV). Danach hat der Unternehmer für Fluchtwege und Notausgänge sowie Flucht- und Rettungsmittel zu sorgen sowie Kommunikationsmittel und einen Notfallplan vorzuhalten. Er hat geeignete Maßnahmen zu treffen, um beurteilen zu können, ob explosionsfähige oder gesundheitsgefährdende Stoffe in der Atmosphäre vorhanden sind. Darüber hinaus muss er geeignete Sicherheitsvorkehrungen zum Schutz gegen den Ausbruch und die Ausbreitung von Bränden treffen. Für den Brandfall ist eine schnelle und wirksame Brandbekämpfung zu gewährleisten. Die Arbeitsstätten sind mit Feuerlöscheinrichtungen auszustatten. Über die Maßnahmen und Einrichtungen zum Brandschutz hat der Unternehmer einen Brandschutzplan aufzustellen.

Weitere Ausführungen finden sich in den Bergverordnungen der Länder. So schreibt die Allgemeine Bergverordnung für das Land Hessen vor, dass Ansammlungen leicht entzündlicher Stoffe zu vermeiden sind und wenn, dann nur an besonders geeigneten Stellen erfolgen dürfen. Im Falle eines Brandes ist die Belegschaft aus dem durch Brand oder Brandgase bedrohten Gefahrenbereich unverzüglich zurückzuziehen. Die Verordnung stellt ferner Mindestanforderungen an die Grubenwehr. Für den Salzbergbau ist vorgesehen, dass jede Person über einen Vollschutzselbstretter verfügt, dessen Gebrauchsdauer bei Anwesenheit gefährlicher Gase dem längst möglichen Fluchtweg entspricht. Weitere Anforderungen an die Grubenwehr werden in den Leitlinien der Berufsgenossenschaften definiert (z. B. Bergbau-Berufsgenossenschaft 2006).

5.2.3.2 Betriebliche Unfälle

Da der Betrieb einer UTD auch der Berggesetzgebung, u. a. dem Bundesberggesetz BBergG und der Allgemeinen Bundesbergverordnung - ABergV) unterliegt, sind neben den abfallrechtlichen Anforderungen auch die bergrechtlichen Vorschriften zur Vermeidung betrieblicher Unfälle einzuhalten. Generell gilt, dass die Sicherheit der UTD und der Beschäftigten zu gewährleisten ist. Ein Betriebsplan wird nur dann zugelassen, wenn die erforderliche Vorsorge gegen die Gefahren für Leben, Gesundheit und zum Schutz von Sachgütern, Beschäftigten und Dritten nachgewiesen wurde (§55(1) BBergG). Diesbezüglich sollen Maßnahmen zur Umsetzung der allgemein anerkannten Regeln der Sicherheitstechnik einschließlich der entsprechenden Arbeitsschutzvorschriften vorliegen.

Ergänzend zur Berggesetzgebung sind die abfallspezifischen Anforderungen zu berücksichtigen. Gemäß § 4 DepV hat der Betreiber die Deponie so zu betreiben, dass Unfälle vermieden und eventuelle Unfallfolgen begrenzt werden. Entsprechend § 13 und Anlage 5 hat der Betreiber ein Betriebshandbuch zu erstellen, welches u. a. Aussagen zu den erforderlichen Maßnahmen bei Betriebsstörungen enthalten muss. Es ist daher zu prüfen, welche ungeplanten Ereignisse zu einer Freisetzung von Quecksilber führen können, wie solche Ereignisse zu vermeiden sind oder wie die Freisetzung im Falle eines Ereignisses zu verhindern oder zumindest zu minimieren ist.

5.2.4 Umweltschutz

Unmittelbare Emissionen in die Umwelt sind während der Betriebsphase einer Untertagedeponie nur über die Abwetter zu erwarten. Einwirkungen in den Boden oder Gewässer sind nur indirekt nach Emission in die Luft und anschließender Absorption oder Präzipitation denkbar. Eine direkte Freisetzung aus dem Deponiebereich in das Grundwasser setzt ein Versagen der geologischen und technischen Barrieren in der Stilllegungs- oder Nachbetriebsphase voraus und würde selbst dann, je nach Ausbreitungsgeschwindigkeit, Jahrhunderte oder Jahrtausende benötigen. Aus diesem Grund scheidet eine nähere Beschäftigung mit Schutzziele aus dem Bereich Boden und Wasser aus.

Einzuhaltende Vorgaben zu Luftemissionen aus genehmigungsbedürftigen Anlagen sind in der Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) enthalten. Emissionen im Sinne dieser Verwaltungsvorschrift sind die von einer Anlage ausgehenden Luftverunreinigungen.

Nach dieser Verwaltungsvorschrift sind nach dem Stand der Technik unvermeidbare schädliche Umwelteinwirkungen auf ein Mindestmaß zu beschränken. Für Abgase aus industriellen Anlagen darf für Quecksilber (als staubförmiger anorganischer Stoff) ein Massenstrom von 0,25 g/h bzw. 0,05 mg/m³ nicht überschritten werden.

Eine kontinuierliche Überwachung der Abgase ist erforderlich, wenn nicht zuverlässig nachgewiesen werden kann, dass dieser Grenzwert maximal nur zu 0,01 mg/m³ in Anspruch genommen wird. Zu prüfen ist also, ob im bestimmungsgemäßen Betrieb mit einer Überschreitung dieses Wertes zu rechnen ist.

5.2.5 Öffentlicher Transport

Entsprechend der Abfallrahmenrichtlinie 2008/98/EG müssen die Mitgliedsstaaten erforderliche Maßnahmen ergreifen, um sicherzustellen, dass gefährliche Abfälle bei der Beförderung den geltenden internationalen und gemeinschaftlichen Normen entsprechend ordnungsgemäß verpackt und gekennzeichnet sind (Art. 19). Maßgebend ist die Richtlinie 2008/68/EG über die Beförderung gefährlicher Güter sowie die internationalen Übereinkommen zum Transport gefährlicher Güter auf Straße (ADR) und der Bahn (RID). Die Regelungen werden in deutsches Recht umgesetzt durch:

- Gesetz über die Beförderung gefährlicher Güter (Gefahrgutbeförderungsgesetz - GGBefG),
- Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt – GGVSEB und
- Richtlinien zur Durchführung der Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt (GGVSEB) (Durchführungsrichtlinien-Gefahrgut).

Gemäß Anlage A des ADR-Übereinkommens wird metallisches Quecksilber (UN-Nr. 2809) der Klasse 8 (ätzende Substanzen) zugeordnet. Als einzusetzende Verpackung ist für den öffentlichen Transport nach der Verpackungsanweisung P800 zu verfahren. Das bedeutet, dass entweder Druckgefäße, Kolben oder Flaschen aus Stahl mit Schraubverschlüssen mit maximal 3 l Inhalt oder Innenverpackungen mit maximal 15 kg Nettogewicht einzusetzen sind.

Für den Transport größerer Mengen Quecksilber kommen nur Druckgefäße in Frage. Sie unterliegen in der ADR den Anforderungen nach Kapitel 6.2. Druckgefäße und deren Verschlüsse müssen danach so „ausgelegt, hergestellt, geprüft und ausgerüstet sein, dass sie allen Beanspruchungen, einschließlich Ermüdung, denen sie unter normalen Beförderungsbedingungen und bei normalem Gebrauch ausgesetzt sind, standhalten“. Die Zulassung erfolgt durch eine nationale Behörde (in Deutschland: BAM) auf Grundlage einer Baumusterprüfung durch eine anerkannte Prüfstelle. Sie untersucht, ob das Baumuster den relevanten Normen entspricht und führt Prüfungen durch, um die Konformität mit den Normen zu bestimmen. Die Anforderungen an die Behälter beziehen sich auf einen Transport unter Normalbedingungen. Störfallbedingungen werden bei der Behälterauslegung nicht berücksichtigt.

Die für die Dauerlagerung von metallischem Quecksilber vorgesehenen Lagerbehälter sind nach der Verordnung (EG) Nr. 1102/2008 von der für die Lagerung zuständigen Behörde zu genehmigen. Für eine UTD ist dafür die regional zuständige Bergbehörde verantwortlich.

5.3 Spezifische Risiken beim Umgang mit flüssigem Quecksilber in einer Untertagedeponie während der Betriebsphase

5.3.1 Übersicht

Für eine systematische Analyse von potentiellen Störfällen in einer Untertagedeponie gibt es derzeit kein Regelwerk. Auch für die inhaltlich verwandte untertägige Entsorgung radioaktiver Abfälle liegt ein solches derzeit nicht vor. Im Rahmen der Planfeststellungsverfahren für das Endlager Schacht Konrad (Gründler et al. 1986, NMU 2002), das Endlager für radioaktive Abfälle Morsleben (ERAM) (ISTEC 2006, BfS 2009) und des Optionenvergleiches zur Rückholung radioaktiver Abfälle aus dem Endlager Asse (DMT und TÜV Nord Systec 2009) sind jedoch Überlegungen zu denkbaren Störfällen angestellt worden. Sie beruhen auf einer systemtechnischen Analyse aller Handhabungsvorgänge vom Eingangstor bis zum Einlagerungsort. Diese orientiert sich dabei in ihrem Vorgehen an der Vorgehensweise bei anderen kerntechnischen Anlagen. Dieser Ansatz entspricht dem Vorgehen in den Störfalleitlinien (BMI 1983)²⁴. Es wird unterschieden zwischen Einwirkungen von innen (EVI), die durch den Betrieb der Anlage selbst hervorgerufen werden, sowie Einwirkungen von außen (EVA), also externe Ereignisse (Erdbeben, Wetterereignisse, Einwirkungen Dritter) mit Wirkung auf den Betrieb. Von Interesse sind dabei solche Ereignisse, die aufgrund technischen Versagens, menschlichen Versagens oder gebirgsmechanischer Vorgänge Einwirkungen verursachen, die zu einer Freisetzung von radioaktiven Stoffen in die Umgebung führen können.

Alle Ereignisse werden in zwei Klassen eingeteilt:

- a) Klasse 1: Störfälle, deren Eintritt nicht vermieden werden kann. Die Auswirkungen des Störfalls müssen durch die Auslegung der Anlage oder der Abfallgebinde so begrenzt werden, dass die Anforderungen des § 49 Abs. 1, Nr. 1 und 2 Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) zuverlässig eingehalten werden.

²⁴ Mittlerweile aufgegangen in den „Sicherheitsanforderungen für Kernkraftwerke“ (BMU 2012)

- b) Klasse 2: Störfälle, deren Eintritt durch die Auslegung der Anlage oder der Abfallgebinde zuverlässig vermieden wird. Diese werden dem Restrisiko zugeordnet, also als so unwahrscheinlich angesehen, dass weitergehende Maßnahmen nicht mehr erforderlich sind²⁵.

Ziel der anschließenden Sicherheitsanalyse ist es, durch technische und organisatorische Maßnahmen die Überschreitung einer bestimmten Strahlenexposition am Arbeitsplatz oder in der Umgebung zu verhindern. Hierzu werden Ereignisse und mögliche Gegenmaßnahmen hinsichtlich ihrer quantitativen Auswirkung auf die mögliche Strahlendosis analysiert und modelliert.

Da sich die Störfallanalyse auf radioaktive Abfälle und Strahlenexpositionen bezieht, ist eine direkte Übertragung auf die untertägige Deponierung nicht möglich. Wohl aber kann die Systematik der Analyse analog angewendet werden. Entsprechend dem radiologischen Ziel der Strahlenschutzverordnung, „Bei der Planung baulicher oder sonstiger technischer Schutzmaßnahmen gegen Störfälle in oder an einem Kernkraftwerk [...] im ungünstigsten Störfall durch Freisetzung radioaktiver Stoffe in die Umgebung höchstens eine effektive Dosis von 50 Millisievert [...] zugrunde gelegt werden“, kann formuliert werden, dass im ungünstigsten Störfall eine Freisetzung von Quecksilber in die Umgebung zu keiner dauerhaften Überschreitung der Arbeitsplatzgrenzwerte in aktiven Betriebsteilen der UTD oder zu einer unzulässigen Freisetzung in die Umgebung der Anlage führen darf. Kurzzeitigen Überschreitungen kann durch persönliche Schutzmaßnahmen begegnet werden.

Um die spezifischen Risiken des Umgangs mit elementarem Quecksilber wie auch mit stabilisiertem Quecksilber in einer Untertagedeponie zu beurteilen, wird auf die Erkenntnisse im Bereich der Endlagerung radioaktiver Abfälle zurückgegriffen. Dabei gelten folgende Annahmen und Vorgehensweisen:

- Abgesehen von spezifischen Maßnahmen zum Strahlenschutz werden die betrieblichen Handlungsabläufe in einer Untertagedeponie und einem Endlager als vergleichbar angesehen.
- Die für die Endlager für radioaktive Abfälle Konrad, ERAM und Asse identifizierten Ereignisse dienen als Grundlage für die weiteren Untersuchungen.
- Es werden nur solche Ereignisse näher betrachtet, die im Vergleich zu anderen für die Einlagerung genehmigten Abfalltypen spezifische Risiken beinhalten, die auf der Charakteristik elementaren oder stabilisierten Quecksilbers beruhen.
- Für jedes dieser Ereignisse erfolgt eine spezifische Bewertung hinsichtlich der Möglichkeit der Freisetzung von Quecksilber und der denkbaren Folgen für die Betriebssicherheit.

²⁵ Unter Restrisiko ist das Risiko zu verstehen, das bei Unterschreiten als so unbedeutend angesehen wird, dass keine weiteren Maßnahmen zur Minderung des Risikos erforderlich erscheinen, z. B. ein Risiko, das so gering ist, dass es vernachlässigt werden kann (Risikokommission 2003). Hierzu gehört z. B. der Absturz von Transport- und Lagerbehältern während des Schachttransports. Dies wird als technisch einfach vermeidbar angesehen (TÜV Nord, Ercoplan 2009)

- Einwirkungen von außen werden nicht näher betrachtet, da sie grundsätzlich alle Arten von Abfällen betreffen und nicht quecksilberspezifisch sind.

Tab. 13: Berücksichtigung anlageinternen Ereignisse bei den Störfallanalysen der Endlager Konrad, Morsleben und Asse

Ereignis	Beschreibung/Beispiele	Endlager (K= Konrad; E= ERAM, A= Asse)
Mechanischer Lastfall übertage	Beschädigungen von Transporteinheiten mit Abfallgebinden durch mechanische Belastungen bei: einem Absturz von Transporteinheiten, einem Absturz schwerer Lasten auf Abfallgebände und einer Kollision von Transportmitteln.	K,A
Brand übertage	Brand von Transportmitteln, technischen Einrichtungen und Bauten übertage	K,A
Mechanischer Lastfall untertage	Absturz von Transporteinheiten Absturz schwerer Lasten auf Abfallgebände, Steinfall Kollision von Transportmitteln. Bohrarbeiten	K,E,A
Gebirgsmechanische Einwirkungen auf eingelagerte Abfälle	Mechanische Einwirkung aufgrund Konvergenz oder Firstablösung ²⁶	E
Brand untertage	Brand von Transportmitteln oder von technischen Einrichtungen (z. B. Werkstätten, Lager)	K,E,A
Interner Brand oder Schmelbrand eingelagerter Abfälle	Selbstentzündung eingelagerter Abfälle in Einlagerungskammern oder Funktionsräumen	E
Instantane Freisetzung von Werten	Plötzliches Ausdrücken von ggf. kontaminierter Luft aus unversetzten oder unvollständig versetzten Einlagerungskammern bei plötzlichem Integritätsverlust einer Rückhaltebarriere	E
Deflagration zündfähiger Gasgemische	Z. B. Zündung von Wasserstoff/Luft-Gemischen aus der Korrosion von Metallen	E
Auslaufen von Flüssigkeiten	Leckage von Abfallbehältern am Einlagerungsort (aufgrund langer Lagerzeiten, mechanischer Einwirkung, Korrosion)	A
Fernwirkungen auf Einlagerungsbaue	Fernwirkungen auf Einlagerungsbaue, z. B. aufgrund von Ereignissen in Öl-, Material- und Sprengstofflagern, Sprengorten	E

²⁶ Unter „Firstablösung“ wird der Fall beschrieben, dass sich Gestein von der Firste, also der „Decke“ eines waagerechten Grubenbaus löst und zu Boden stürzt

- Eine quantitative Betrachtung der Quecksilberfreisetzung bei internen und externen Ereignissen findet nicht statt. Dies wäre Aufgabe einer separaten Sicherheitsanalyse.

Die folgende Tabelle (Tab. 13) listet anlageninterne Ereignisse auf, die bei den Risikoanalysen für die Endlager für radioaktive Abfälle Konrad, ERAM und Asse berücksichtigt wurden. Daneben sind für den UTD-Betrieb noch folgende potentielle Ereignisse relevant:

- Auslaufen oder gasförmiges Austreten von Quecksilber aus geöffneten Transportbehältern bei der Probenahme für die Eingangskontrolle,
- Korrosion von Quecksilber-Behältern von innen (durch Quecksilber oder Verunreinigungen).

5.3.2 Bestimmungsgemäßer Betrieb

Die Anlieferung der Abfälle an die UTD kann je nach Standort per LKW oder Bahn erfolgen. Die Abfallbehälter müssen den Anforderungen der ADR (Straßentransport) oder Bahn (RID) wie auch der Untertagedeponie erfüllen. In der Regel wird die Anlieferung auf Paletten gefordert. Bestimmte Massenabfälle können auch in Silowagen angeliefert werden. Sie werden dann am UTD-Standort in Bigbags abgefüllt. Mit diesen Maßnahmen wird sichergestellt, dass es bei normalem Umgang zu keiner Freisetzung von Gefahrstoffen kommt. In der UTD werden die Behälter abgeladen und unterlaufen der Annahmekontrolle. Beschädigte Behälter werden nicht angenommen und müssen vom Abfallproduzenten zurückgenommen werden.

Zur stofflichen Kontrolle müssen die Behälter stichprobenartig geöffnet und visuell und sensorisch untersucht werden. Stichprobenartig werden Proben genommen und chemisch untersucht. Nach erfolgter Kontrolluntersuchung werden Rückstellproben für mindestens einen Monat in der UTD gelagert. Nach positiv verlaufender Annahmekontrolle werden die angelieferten Abfälle für den Schachttransport zur Verfügung gestellt (und ggf. für den innerbetrieblichen Transport in einen Transportbehälter platziert). Anschließend werden die Behälter mit dem Förderkorb nach untertage gebracht und dort auf Transportfahrzeuge umgeladen. Die Fahrzeuge fahren zum vorgesehenen Einlagerungsabschnitt (oder Einlagerungsraum), wo die Abfälle abgeladen und i.d.R. gestapelt werden. Ist ein Einlagerungsabschnitt gefüllt, wird er versetzt und abgemauert.

Wird metallisches Quecksilber oder Quecksilbersulfid in geschlossenen unbeschädigten Behältern angeliefert, ist im bestimmungsgemäßen Betrieb bis nach dem Abstellen der Behälter im Einlagerungsraum eine Freisetzung von elementarem Quecksilber oder Quecksilberverbindungen nicht zu besorgen. Es ist zu erwarten, dass der Arbeitsplatzgrenzwert ($0,02 \text{ mg/m}^3$) eingehalten wird und die Emissionen über die Abwetter den Anlage den Anforderungen der TA Luft ($0,05 \text{ mg/m}^3$ bzw. Schwellenwert für kontinuierliche Messungen $0,01 \text{ mg/m}^3$) genügen. Im Normalbetrieb ist bei der Handhabung der Behälter mit Quecksilber demnach nicht mit negativen Auswirkungen auf die Arbeitssicherheit und Umwelt zu rechnen.

5.3.3 Mechanischer Lastfall übertage

Beschädigungen von Abfallbinden durch mechanische Belastungen können auftreten bei (NMU 2002):

- einem Absturz von Transporteinheiten, z. B. bei der Ent- oder Umladung;
- einem Absturz schwerer Lasten auf Abfallgebinde (z. B. nach Kollision mit Anlagenteilen oder Absturz eines Abfallgebundes auf ein zweites);
- einer Kollision von Transportmitteln.

Als Auslegungsstörfall gilt im Endlager Schacht Konrad ein Absturz des Abfallgebundes aus 3 m Höhe.

Mechanische Beschädigungen im Bereich des Schachtes, z. B.

- Absturz der Abfallgebinde bei der Beschickung des Förderkorbes,
- Absturz von Abfallgebinden bei der Förderung nach untertage,
- Absturz schwerer Lasten auf Abfallgebinde im Förderkorb,
- Übertreiben des Förderkorbs²⁷.

lassen sich durch Auslegung der Anlage vermeiden, so dass sie als Restrisiko nicht weiter zu betrachten sind.

5.3.3.1 Mögliche Folgen

Im Falle einer mechanischen Beschädigung von Abfallgebinden kann es zu einem Auslaufen flüssigen Quecksilbers kommen. Bei ungünstiger Beschädigung kann der gesamte Behälterinhalt auslaufen, z. B. 80 l bei einem 1 t-Container. Die notwendigen Arbeiten zum Bergen des ausgelaufenen und verteilten Quecksilbers müssen wegen der hohen Toxizität von Quecksilber unter Atem- und Körperschutz erfolgen.

5.3.3.2 Vorbeugende Maßnahmen

Zur Vermeidung von Fahrzeug-Kollisionen und Lastabstürzen eignen sich folgende Maßnahmen (NMU 2002)

- Begrenzung der Fahrgeschwindigkeit auf dem Gelände auf 10 km/h,
- Einbahnstraßenregelung und Schranken zur Vermeidung der Begegnung mehrerer Transportfahrzeuge,
- Auslegung und Schutz von Gebäudeteilen, so dass bei einer Kollision keine schweren Lasten auf die Abfallgebinde fallen können,
- Technische Begrenzung der Geschwindigkeit von Stapelfahrzeugen, so dass keine Beschädigungen von Transporteinheiten zu besorgen sind.

Um die Folgen eines Auslaufens von Quecksilber zu begrenzen, sollten die Bereiche, in denen Abfallgebinde entladen, umgeladen oder kurzzeitig gelagert werden, so ausgelegt sein, dass Quecksilber nicht im Boden versickern kann, sondern sich aufgrund eines leichten Gefälles an einem Punkt sammelt, wo es aufgenommen werden kann. Es sollten ausreichend Reinigungs-

²⁷ Mit „Übertreiben“ wird der Vorfall beschrieben, dass der Förderkorb beim Ausfahren aus dem Schacht über den eigentlich vorgesehenen Endanschlag hinaus bis an das obere Ende des Fördergerüsts gezogen wird. Dabei kann es zu erheblichen Beschädigungen des Förderkorbs oder des Seilzuges kommen.

und Bindemittel²⁸ sowie Sammelcontainer vorgehalten werden, um das Quecksilber wie auch verbrauchte Binde- und Reinigungsmittel aufnehmen zu können. Darüber hinaus sollten Quecksilberabfälle separat von anderen Abfallarten gehandhabt werden, um eine Kontamination anderer Abfallgebinde zu vermeiden. Außerdem sollten Vorrichtungen zur Überwachung der Arbeitsplatzkonzentrationen vorgehalten werden.

Eine zusätzliche Sicherheit lässt sich erreichen, wenn die Abfallgebinde so ausgelegt sind, dass sie entweder einem Absturz, auch einem Absturz anderer Abfallgebinde widerstehen oder so konstruiert sind, dass selbst im Falle einer Beschädigung kein Auslaufen von Quecksilber zu besorgen ist.

5.3.4 Mechanischer Lastfall untertage

Eine Beschädigung von Transporteinheiten mit Abfallgebinden durch mechanische Belastungen untertage kann auftreten bei (Gründler et al. 1986, NMU 2002):

- einem Absturz von Transporteinheiten (bei Be- und Entladevorgängen),
- einem Absturz schwerer Lasten auf Abfallgebinde,
- Steinfall (z. B. Ablösen von Salzgestein von der Firste),
- einer Kollision von Transportmitteln.

Der Auslegungsstörfall, das heißt die maximale Fallhöhe der Abfallgebinde ist abhängig vom Einlagerungskonzept, besonders der maximalen Stapelhöhe der Abfallgebinde in der Einlagerungskammer. Im Endlager Konrad wird als maximale Fallhöhe bei Handhabungsvorgängen in der Entlade- bzw. Einlagerungskammer 5 m angenommen. In Untertagedeponien können diese Werte je nach Einlagerungskonzept höher oder niedriger liegen. Für die ehemalige UTD Stocamine ist der Absturz von Abfallgebinden bei Lade- und Transportvorgängen dokumentiert (COPIL 2011). Für deutsche UTD liegen keine entsprechenden Informationen vor.

Die möglichen Schäden bei einer Kollision ergeben sich aus der maximal zulässigen Geschwindigkeit der Transportfahrzeuge und dem Transportkonzept. Werden die Abfallbehälter direkt auf dem Transportfahrzeug abgeladen, so ist der potentielle Schaden naturgemäß höher als wenn für den Transport ein Rollcontainer²⁹ genutzt wird, der über Tage beladen und erst in der Einlagerungskammer entladen wird.

5.3.4.1 Mögliche Folgen

Im Falle einer mechanischen Beschädigung von Abfallgebinden kann es zu einem Auslaufen flüssigen Quecksilbers und zu einer Kontamination der Wetter kommen. Bei ungünstiger Beschädigung kann der gesamte Behälterinhalt auslaufen, z. B. 80 l bei einem 1 t-Container. Die notwendigen Reinigungsarbeiten müssen wegen der hohen Toxizität von Quecksilber unter Atem- und Körperschutz erfolgen. Quecksilber bildet aufgrund der hohen Oberflächenspannung z.T. sehr kleine, schwere Perlen, die mühelos in kleinste Poren und Ritzen eindringen.

²⁸ Z. B. Mercurisorb (vgl. Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie 2012)

²⁹ Rollcontainer werden in Zielitz genutzt (K+S, o.J.)

Quecksilber darf dort nicht belassen werden, da es eine fortdauernde Kontaminationsquelle und damit ein Gesundheitsrisiko darstellt. Eine oberflächliche Reinigung reicht daher auf porösen Fahrbahnen nicht aus, vielmehr wäre ein Aufnehmen der Sohle³⁰ bis zu einer Tiefe notwendig, in der keine Quecksilberspuren mehr gefunden werden. Auch sind alle technischen Einrichtungen zu entfernen, die Kontakt mit flüssigem Quecksilber gehabt haben können. Durch diese Arbeiten kann es zur Aufwirbelung von quecksilberbelasteten Stäuben kommen, die wiederum Sekundärkontaminationen zur Folge haben können.

5.3.4.2 Vorbeugende Maßnahmen

Ähnlich wie bei obertägigen Transportbewegungen sind auch untertage vorbeugende verkehrstechnische Maßnahmen zu empfehlen, um die Wahrscheinlichkeit von Fahrzeugkollisionen zu minimieren. Hierzu gehören

- Begrenzung der Fahrzeug-Geschwindigkeit (Schacht Konrad: 10 km/h),
- Vermeidung von Gegenverkehr und Überholvorgängen.

Eine Auslegung untertägiger Strecken und Kammern in der Art, dass freigesetztes metallisches Quecksilber sicher gesammelt und aufgenommen werden kann, ist technisch nicht machbar oder zumindest ökonomisch nicht vertretbar. Es sollte daher sichergestellt werden, dass es selbst beim Eintreten eines der vier genannten Ereignisse nicht zu einem Austreten flüssigen Quecksilbers kommt.

Grundsätzlich gilt, dass innerbetriebliche Transport- und Einlagerungsprozesse so zügig wie technisch und organisatorisch möglich durchgeführt werden sollten. Es wird empfohlen, die Einlagerung in Kampagnen durchzuführen, so dass mit Quecksilber beladene Transport- und Lagerbehälter getrennt von den Behältern anderer Abfälle transportiert werden.

5.3.5 Brandfall übertage

Brandlasten sind auch übertage vorhanden. Dies betrifft u. a. Fahrzeuge, Installationen, Werkstätten und Lagereinrichtungen. Es wird davon ausgegangen, dass eventuelle Brände auf Entstehungsbrände beschränkt bleiben, die aufgrund der leichten Erkennbarkeit und Verfügbarkeit von Löschmittel und Personal in kurzer Zeit bekämpft werden können (NMU 2002). Sind zudem Bereiche mit höheren Brandlasten (Lager, Verwaltungsgebäude) von den Bereichen räumlich entfernt, in denen mit Abfall umgegangen wird, so ist ein Übergreifen von Bränden auf die Abfälle nicht zu besorgen.

5.3.6 Brandfall untertage (Brand technischer Einrichtungen, Maschinen und Fahrzeuge)

5.3.6.1 Beschreibung

In einer Untertagedeponie können größere Brandlasten im Bereich der Werkstätten, Tanklager und Sprengstofflager auftreten. Wichtige Brandlasten sind auch die untertägig genutzten

³⁰ Als Sohle wird im Bergbau die untere Fläche (Fahrbahn/ Fußboden) eines Grubenbaus, z. B. einer Strecke bezeichnet

Fahrzeuge und Maschinen mit Verbrennungsmotoren einschließlich der Abfalltransportfahrzeuge. Weitere, kleinere Brandlasten (z. B. Kabel, elektrische Geräte) sind über das ganze Grubengebäude verteilt. Sie sind gegenüber einem Fahrzeugbrand als weniger kritisch einzustufen. Zu den brennbaren Materialien gehören Öl und Kraftstoffe, Sprengstoffe, Holz, Kunststoff, Papier und Textilien (DBE 2006). Auch ein Teil der eingelagerten Abfälle kann brennbar sein oder brennbare Gase freisetzen (Hagemann et al. 2006).

Transport- und Fördermittel sind eine häufige Ursache von Bränden in Bergwerken (COPIL 2011). Von besonderer Bedeutung sind Brände am beladenen Abfalltransportfahrzeug. Brände in untertägigen Strecken und Kammern sind besonders problematisch, da wie bei Tunnelbränden wegen der räumlichen Enge und der begrenzten Möglichkeiten zur Wärmeabfuhr hohe Temperaturen entstehen können. Im Rahmen der Störfallanalyse für Schacht Konrad wurde als Auslegungstörfall angenommen, dass es zu einem vollständigen Abbrennen (Vollbrand) eines Fahrzeuges kommen kann, das durch eine Brandlast von 700 l Kraftstoff und Ölen sowie 1 700 kg Feststoffen (Reifen, Kabel, Lacke) charakterisiert ist. Es wurde eine Temperaturkurve abgeleitet, die den Brand- und Temperaturverlauf abbildet (NMU 2002):

- für die Zeit $t = 0$ min bis $t = 5$ min: linearer Anstieg der Temperatur von 30°C auf 800°C ,
- für die Zeit $t = 5$ min bis $t = 65$ min: konstante Temperatur von 800°C ,
- zum Zeitpunkt $t = 65$ min: Temperaturabfall auf 30°C ,
- ab $t = 65$ min: konstante Temperatur von 30°C .

5.3.6.2 Freisetzung von Quecksilber

Im Falle eines Brandes können sich in der Nähe befindliche Abfallgebinde aufheizen, sie können sich z. B. auf der Ladefläche des Transportwagens befinden. Die Erwärmung kann zu Zustandsänderungen der Abfälle und zum Integritätsverlust der Behälter führen (NMU 2002). Bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes von metallischem Quecksilber (357°C) ist zu unterstellen, dass Quecksilber in einem geschlossenen Gefäß einen erheblichen Dampfdruck aufbaut, für die der Behälter bzw. der Verschluss des Behälters ggf. nicht ausgelegt ist. Bei 800°C beträgt der Dampfdruck ca. 10 bar (Huber et al. 2006). Es kann dann zum Bruch des Behälters und zum explosionsartigen Austreten von Quecksilberdampf kommen. Der Quecksilberdampf kann sich dann mit den Verbrennungsgasen und Wetterern weiter ausbreiten.

Die Freisetzung von verhältnismäßig geringen Quecksilbermengen kann erhebliche Grenzwertüberschreitungen verursachen. Die international handelsüblichen „Flasks“ enthalten beispielsweise 2,5 l bzw. 34,5 kg Quecksilber. Diese Menge reicht bei angenommener vollständiger Verdampfung aus, um 1,73 Milliarden m^3 Luft so weit zu kontaminieren, dass der Arbeitsplatzgrenzwert von $0,02 \text{ mg}/\text{m}^3$ überschritten wird³¹.

³¹ Berechnung: Masse Hg ($34,6 \text{ kg} = 34,6 \cdot 10^6 \text{ mg}$) geteilt durch AGW ($0,02 \text{ mg}/\text{m}^3$). Zum Vergleich: Die Asse hatte nach Ende des Salzabbaus ein Hohlraumvolumen von ca. 4,3 Millionen m^3 (GSF 2006).

5.3.6.3 Beeinträchtigung der unmittelbaren Umgebung

Freigesetztes Quecksilber kann die unmittelbare Umgebung kontaminieren. Alle kontaminierten Materialien (Fahrzeug, Behälter, technische Installationen und anstehendes Salzgestein) müssen entweder gereinigt oder als Abfall beseitigt werden. In vergleichbarer Weise wurde ein Teil der vom Brand in der UTD Stocamine betroffenen Firste und Stöße³² zu Abfall oder wird zu Abfall, falls er im Zuge von Aufräumarbeiten in Kontakt mit bereits kontaminierten Materialien kommt (COFIL 2011). Ob die Wärmeentwicklung eines Fahrzeuges ausreicht, um mechanische Schäden an First und Stößen zu verursachen, wie es beim Brand eines Abfalllagers in der Stocamine dokumentiert ist (COFIL 2011), kann hier nicht beurteilt werden. Die Branddauer war in der Stocamine mit 10 Tagen wesentlich länger als für einen Fahrzeugbrand angenommen wird (eine Stunde - Auslegungstörfall Schacht Konrad, NMU 2002), so dass ein direkter Vergleich nicht statthaft ist.

5.3.6.4 Kontamination ferner Grubenbereiche und der Umgebung übertage sowie Dekontamination

Durch die Wetterführung, aber auch durch die selbständige Ausbreitung heißer Verbrennungsgase werden Verbrennungsprodukte und flüchtige Abfallbestandteile vom Brandort forttransportiert. Je nach Geometrie der Grube und der Wetterführung kann es zu einer Verlagerung von Schadstoffen in weiter entfernte Grubenteile und dort zu einer Beeinträchtigung der Luftqualität kommen. In der Stocamine trat beim Brand des Abfalllagers selbst im abgetrennten Kalibergwerk noch dicker schwefeldioxidhaltiger Rauch auf, der - neben anderen Gründen - eine zunächst zeitweilige Unterbrechung, letztlich aber endgültige Beendigung des Betriebs erforderte (Caffet und Sauvalle 2010).

Es ist anzunehmen, dass sich in gleicher Weise gasförmiges Quecksilber mit den Verbrennungsgasen ausbreiten würde, wenn die Behälter undicht würden. Bei Abkühlung quecksilberhaltiger Verbrennungsgase, z. B. an den kühleren Flächen der Firste auf unter 357 °C kommt es in zunehmendem Maße zur Kondensation von Quecksilber und zur Kontamination von Oberflächen entlang der Wetterführung. Ist die Wetterführung nicht unterbrochen, ist ein Transport nach übertage möglich.

Kondensiertes Quecksilber bildet feinste Tröpfchen, die aufgrund ihres hohen spezifischen Gewichts in Poren, Risse und Spalten eindringen. In einem Salzbergwerk befindet sich rings um alle bergmännisch geschaffenen Hohlräume eine Auflockerungszone, die im Vergleich zum unbeeinflussten Salzgestein eine höhere Porosität sowie Rissbildung aufweist (Wieczorek und Zimmer 1998). Sollte es zu einer großflächigen Kontamination kommen, ist zu besorgen, dass selbst nach erfolgreicher Brandbekämpfung für Teile der Untertagedeponie eine Überschreitung der Arbeitsplatzgrenzwerte eintritt. Diese Teile wären dann ohne Anlegen persönlicher Schutzausrüstung (u.a. Atemschutz) nicht mehr zu betreten.

Sollte Quecksilber in diese Auflockerungszone eindringen, ist anzunehmen, dass eine Dekontamination nur durch vollflächiges Abtragen aller betroffenen Oberflächen und Auflockerungszone möglich ist. Hierbei würde quecksilberhaltiges Material sowohl in flüssiger (Hg-Tröpfchen), fester (im Salzbruch und Staub) und gasförmiger Form (Hg) freigesetzt. Es ist davon aus-

³² Stöße: senkrechte Wände in Grubenbauen

zugehen, dass Dekontaminationsarbeiten mindestens unter Atemschutz, je nach Belastung auch unter Vollschutzzanzügen vorgenommen werden müssten. Gleichzeitig müsste sichergestellt werden, dass durch die Freisetzen während der Dekontaminationsmaßnahmen und die Bewetterung keine sekundäre Kontamination weiterer Grubenteile erfolgt. Insgesamt ist davon auszugehen, dass der zeitliche und organisatorische Aufwand für die notwendigen Aufräum- und Reinigungsarbeiten beträchtlich wäre.

Dauerhaftes Bewettern reicht zur Verdampfung kleinster Tropfen nicht aus. Experimente zeigten, dass die Verdampfung kleinster Tropfen sehr langsam vor sich geht, wahrscheinlich aufgrund der Bildung einer feinen Oxidschicht auf der Oberfläche des Quecksilbers (Stock 1934).

5.3.6.5 Vorbeugende Maßnahmen

Die Planung und Umsetzung von Maßnahmen zum Brandschutz gehören zu den grundlegenden Voraussetzungen zum Betrieb bergbaulicher Einrichtungen. Abgesehen von Vorschriften des Strahlenschutzes sind die rechtlichen Grundlagen hinsichtlich des Brandschutzes für Endlager und Untertagedeponien vergleichbar. Sie ergeben sich u. a. aus der Allgemeinen Bundesbergverordnung, weitergehenden Bergverordnungen der Länder und den Leitlinien des zentralen Grubenrettungswesens (Bergbau-Berufsgenossenschaft 2006, vgl. 5.2.3). Sie reichen grundsätzlich als Basis zur Entwicklung von Brandschutzkonzepten aus. Exemplarisch sei auf die Brandschutzplanung für das Endlager ERAM hingewiesen (DBE 2006). Sie sieht u.a. folgende Maßnahmen vor:

- Vermeidung von Zündquellen: Rauchverbot, Verbot des Einsatzes von Propan- und Butangas, in Grubenräumen mit erhöhten Brandlasten werden mögliche Zündquellen entfernt und Einrichtungen zur Löschung von Entstehungsbränden installiert.
- Reduzierung von Brandlasten: Aufbewahrung brennbaren Materials nur in geeigneten Behältern, im Umkreis von 20 m um den Schacht keine Lagerung von brandgefährlichen Anlagen oder brennbaren Stoffen, Entfernung nicht benötigter oder ersetzbarer Brandlasten (Kabel, Holzeinbauten), zusätzliche Absicherung von Tankplätzen und Lagern für brennbare Stoffe.
- Branderkennung: Installation von Anlagen zur Brandfrüherkennung (Gassensoren für Kohlenmonoxid und Temperaturmessung) an ausgewählten Stellen, Installation von Brandmeldeanlagen an Orten mit hohen Brandlasten.
- Brandbekämpfung: Grubenräume mit unvermeidbaren Brandlasten sind mit ausreichend Feuerlöschgeräten auszustatten. Zur Eindämmung von Bränden können mobile Branddämme eingezogen werden.
- Eindämmen von Brandgasen: Wettertüren zur Trennung ein- und ausziehender Wetter sind aus nicht brennbarem Material zu fertigen. Brandgase werden durch Wetterbauwerke, die die Grube in verschiedene Bewetterungsabschnitte unterteilt, und durch Ausschalten von Ventilatoren an der Ausbreitung gehindert.
- Personenschutz: Alle in die Gruben einfahrenden Personen werden mit Sauerstoff-Selbstrettern ausgerüstet, die im Brandfall ein Erreichen unbelasteter Bereiche ermöglichen.

Wegen der besonders schwerwiegenden Gefährdung als Folge einer Quecksilberfreisetzung sollten die von der ABergV geforderten und in den UTD umgesetzten Vorkehrungen zur

Vermeidung der Entstehung von Bränden gegenüber dem Umgang mit anderen Abfällen erweitert werden. Die folgenden Ausführungen konzentrieren sich im Wesentlichen auf weitergehende vorbeugende Maßnahmen, um die Entstehung von Fahrzeugbränden und die Freisetzung von Quecksilber zu vermeiden.

Eine wichtige Ursache von Entstehungsbränden an Fahrzeugen sind technische Defekte (DBE 2006). Sie lassen sich durch regelmäßige Wartung und Kontrolle vermindern, aber nicht sicher ausschließen. Weitere mögliche Ursachen eines Entstehungsbrandes sind Kollisionen des Transportfahrzeuges mit anderen Fahrzeugen. Solche Kollisionen können durch Verkehrsleitmaßnahmen vermieden werden, indem während des Abfalltransports ein Kreuzungs- und Gegenfahrverbot herrscht. Eine Vorbeifahrt an stehenden Fahrzeugen und technischen Einrichtungen sollte nur mit verminderter Geschwindigkeit erfolgen. Eine Kollision mit Grubenteilen kann ebenfalls durch Langsamfahrt vermieden oder zumindest in ihrer Wirkung vermindert werden. Auch eine Begrenzung der Brandlasten in der Umgebung von Umladeprozessen und bei der Lagerung bzw. im Rahmen der Beförderung (z. B. Begrenzung der Anzahl der Zugfahrzeuge in der Nähe der Behälter) erscheint vorteilhaft.

Da Entstehungsbrände an Transportfahrzeugen nicht sicher zu vermeiden sind, sollten die Behälter einem untertägigen Brand widerstehen, ohne dass es zu einer relevanten Quecksilberfreisetzung kommt. Um eine Freisetzung zu vermeiden, wird vorgeschlagen, störfallfeste Transport- und Lagerbehälter mit mehreren Barrieren einzusetzen, die auch unter den Bedingungen eines Auslegungstörfalls gewährleisten, dass kein Quecksilber austritt. Eine nähere Beschreibung der Anforderungen und einer möglicher Realisierung findet sich in Kapitel 5.4.3.

Grundsätzlich kann nicht ausgeschlossen werden, dass es auch bei anderen untertägig entsorgten Abfällen im Falle einer thermischen Belastung zu Emissionen kommt. Im Gegensatz zu wahrscheinlich den meisten anderen UTD-relevanten Abfallarten³³ besteht metallisches Quecksilber praktisch vollständig aus einer leicht verdampfbaren, hochtoxischen und zudem flüssigen Substanz, die beim Versagen der Behälter hochmobil ist und zu einer weitreichenden Kontamination des Grubengebäudes führen kann. Besondere Schutzvorschriften erscheinen daher aus Gründen des Arbeits- und Betriebsschutzes gerechtfertigt.

Durch ein kampagnenweises Einlagern von Quecksilber-Abfällen und anschließendem Versatz und Abmauern der Einlagerungsabschnitte können bereits abgelagerte Abfälle vor späteren Brandereignissen geschützt werden.

5.3.6.6 Brandbekämpfungsmaßnahmen

Es ist davon auszugehen, dass ein Entstehungsbrand am Fahrzeug nicht in jedem Fall durch das Betriebspersonal mit Hilfe der unmittelbar verfügbaren Brandbekämpfungsmittel bekämpft werden kann, sondern der Einsatz der Grubenwehr erforderlich ist. Zu überlegen ist jedoch, ob für den Transport von Behältern mit flüssigem Quecksilber Fahrzeuge mit Selbstlöschanlagen zum Einsatz kommen sollten, bei denen mittels spezieller Feinsprühdüsen das Löschmittel als

³³ Eine Prüfung, ob es andere Abfallarten gibt, die ein vergleichbar hohes Risiko im Brandfall darstellen, war nicht Gegenstand dieser Studie.

feiner Sprühnebel den Motor oder andere Fahrzeugteile einhüllt und den Weiterbrand, die weitere Aufheizung und auch eine Wiederentzündung unterbindet (Fetting et al. 2010). Derartig ausgerüstete Fahrzeuge sind bereits im deutschen Steinkohle- und Salzbergbau im Einsatz.

Falls eine unmittelbare Löschung des Entstehungsbrandes nicht gelingt, kann es bis zum Eintreffen der Grubenwehr zu einer Ausweitung des Brandes und der Bildung toxischer Verbrennungsgase wie auch möglicherweise zum Entweichen von Quecksilber aus dem thermisch belasteten Behälter kommen.

Wird die Wetterführung im Brandfall unterbrochen und der Brandbereich durch Schließen von Toren und Lüftungsklappen oder Einziehen mobiler Brandabschnittsdämme eingegrenzt, beschränken sich die Kontaminationen auf den so erzeugten Brandabschnitt. Ein Austreten von Brandgasen und damit u. U. von Quecksilber aus dem Bergwerk lässt sich so unterbinden.

5.3.7 Interner Brand oder Schwelbrand eingelagerter Abfälle/ Deflagration zündfähiger Gasgemische

5.3.7.1 Beschreibung

Unter bestimmten Umständen können sich Abfälle aufgrund nicht abgeschlossener Oxidationsreaktionen erhitzen, zu schwelen beginnen oder selbst entzünden. So hatte die Einlagerung selbstentzündlicher Abfälle 2002 zu Bränden in der französischen Untertagedeponie Stocamine (Caffet und Sauvalle 2010) sowie im Versatzbergwerk Teutschenthal (Mitteldeutsche Zeitung 2002) geführt. In der Stocamine handelte es um Abfälle mit hohem Organik-Anteil, die sich wahrscheinlich aufgrund bakterieller Abbaureaktionen zunächst erhitzten und später entzündeten. In Teutschenthal entzündete sich Pyrolysekoks aus einer Recyclinganlage, der einen hohen Anteil an Kohlenstoff und Aluminium-Metall aufwies (Südkurier 2002). Für das ERAM wird die Möglichkeit von Schwelbränden grundsätzlich in Betracht gezogen (BfS 2009).

Hagemann et al (2006) konnten darüber hinaus zeigen, dass eine Reihe von Abfällen, die in UTD eingelagert werden, ein hohes Freisetzungspotenzial an Wasserstoffgas aufweist, das selbst nach einer Konditionierung noch fortbesteht. Hierdurch kann es im Extremfall zur Bildung zündfähiger Gemische kommen.

5.3.7.2 Wirkung und Folgen

Ein Übergreifen von Bränden auf Quecksilber-Abfälle kann einen Ausfall der Behälter und eine gasförmige Freisetzung von Quecksilber hervorrufen.

5.3.7.3 Vorbeugende Maßnahmen

Ein Übergreifen von Bränden auf Abfallgebinde mit elementarem oder stabilisiertem Quecksilber kann vermieden werden, indem diese potentiell gasbildenden Abfälle ausschließlich in baulich getrennten und räumlich entfernten Einlagerungsabschnitten gelagert werden. Auch sollten Abfälle mit elementarem oder stabilisiertem Quecksilber zeitlich getrennt von anderen Abfallarten in die UTD eingebracht werden, um Ereignisse auf dem Transportweg auszuschließen.

5.3.8 Korrosion von Behältermaterialien

5.3.8.1 Beschreibung

Metallische Transportbehälter unterliegen grundsätzlich der Korrosion. Abhängig vom Material kann die Korrosion allerdings so langsam sein, dass sie innerhalb der Nutzungsdauer einer UTD zu keiner Materialbeeinträchtigung führt. Eine Überprüfung einiger bis zu 30 Jahre alter Quecksilber-Behälter („Flasks“) im Besitz des spanischen Unternehmens MAYASA zeigte zwar bei einigen Behältern Korrosionserscheinungen. Diese waren aber sehr geringfügig und gefährdeten nicht die Dichtigkeit. In einer Studie der Oak Ridge National Laboratories wurde zudem festgestellt, dass die Schwachstelle der Behälter eher die Schweißnähte sind (BiPRO 2010).

5.3.8.2 Wirkung und Folgen

Quecksilber kann aus korrodierten Behältern freigesetzt werden und Transportmittel und -wege kontaminieren. Hierdurch kann es zu einer Umwelt- und Gesundheitsgefährdung kommen.

5.3.8.3 Vorbeugende Maßnahmen

Elementares Quecksilber ist korrosiv gegenüber vielen anderen Metallen. Deshalb darf Quecksilber nur in besonderen Behältern transportiert und zeitweilig gelagert werden. Entsprechend der Richtlinie 2011/97/EU des Rates sind die Behälter für eine zeitweilige Lagerung aus Kohlenstoffstahl oder rostfreiem Stahl herzustellen, bei dem Schweißnähte vermieden werden. Sie müssen außen widerstandsfähig gegen die Lagerungsbedingungen sein. Das Quecksilber selbst hat eine Reinheit von über 99,9 Gew.-% aufzuweisen und darf zudem keine Verunreinigungen enthalten, die Kohlenstoff- oder rostfreien Stahl angreifen können (Salpetersäurelösung oder Chloridsalzlösungen).

Es ist davon auszugehen, dass Behälter, die für eine zeitweilige Lagerung von mehr als einem Jahr zugelassen sind³⁴, auch untertage für einen ausreichenden Zeitraum korrosionsstabil sind – also die Zeit zwischen Anlieferung und Verschluss einer Einlagerungskammer. Die Bedingungen untertage sind aufgrund fehlender meteorologischer Einflüsse und geringerer Luftfeuchtigkeit eher noch günstiger. Erfolgt die Einlagerung trocken und der Abschluss der Einlagerungskammer innerhalb von fünf Jahren, ist ein Ausfall der Behälter aufgrund von Korrosion nicht zu besorgen.

Wenn sich durch organisatorische Maßnahmen der Zeitraum zwischen Befüllung, Transport zur UTD, Einlagerung und Abschluss eines Einlagerungsabschnitt auf deutlich unter fünf Jahre beschränken ließe, so wäre denkbar, dass die Anforderungen hinsichtlich der Reinheit des Quecksilbers geringer ausfallen könnten. Es fehlen jedoch ausreichend Informationen, um festlegen zu können, welche Kombination aus Reinheits- und Behälteranforderungen eine ausreichende Sicherheit bieten. Deshalb wird konservativ angenommen, dass die Reinheitsanforderungen für die Dauerlagerung denen der Langzeitlagerung entsprechen sollten. Die Anforderung aus der Richtlinie 2011/97/EU nach Abwesenheit von korrosiven Verunreini-

³⁴ In den Beweggründen der Richtlinie 2011/97/EU wird ausgeführt, dass die Vorschriften als beste verfügbare Techniken für eine Lagerung bis zu fünf Jahren angesehen werden. Dieser Zeitraum findet sich im eigentlichen Text der Richtlinie allerdings nicht.

gungen „keine Verunreinigungen, die Kohlenstoff- oder rostfreien Stahl angreifen können (z. B. Salpeterlösung [eigentl. Salpersäurelösung] oder Chloridsalzlösung)“ ist aber technisch nicht umzusetzen, da eine vollständige Abwesenheit grundsätzlich nicht erreichbar ist. Es ist auch nicht definiert, unter welcher Höchstkonzentration einzelner Substanzen eine Abwesenheit angenommen werden kann. Außerdem ist nicht definiert, auf welche korrosiv wirkenden Substanzen geprüft werden soll.

Es wäre günstiger, diese Anforderung zu ersetzen durch eine Forderung nach dem Fehlen einer wässrigen Phase. Korrosiv wirkende Substanzen, besonders Salze und Säuren sind ausschließlich in einer wässrigen Phase zu vermuten, da sie in Quecksilber nicht löslich sind. Da eine wässrige Phase grundsätzlich eine niedrigere Dichte (um 1 g/cm^3) aufweist als Quecksilber (13 g/cm^3), müsste sie auf dem Quecksilber schwimmen. Dies lässt sich durch einfache qualitative Analyse prüfen, z. B. durch visuelle Inspektion und den Einsatz von Teststäbchen zum Nachweis von Wasser³⁵. Über eine visuelle Inspektion sollte auch gezeigt werden, dass auf dem Quecksilber keine öligen oder festen Phasen schwimmen, also eine helle, spiegelähnliche Fläche zu sehen ist, die an der Luft keine Haut bildet³⁶.

Hinsichtlich langfristig wirksamer Korrosionsprozesse sind für die Dauerlagerung keine weitergehenden Anforderungen erforderlich, wenn die Einlagerungsabschnitte unmittelbar nach Einlagerung versetzt und verschlossen werden. Falls es dann zu einem Durchrosten der Behälter kommt, beschränkt sich die Kontamination auf die verfüllte Einlagerungskammer. Emissionen in benachbarte Strecken sind nur in sehr geringem Maße über die Gasphase denkbar. Es ist anzunehmen, dass der Gasstrom zwischen abgemauerter Einlagerungskammer und offener Strecke gering ist und durch die Wetter eine rasche Verdünnung auf Konzentrationen stattfindet, die für die Arbeitssicherheit nicht mehr relevant sind ($<0,02 \text{ mg/m}^3$)³⁷. Quantitative Aussagen wären allerdings nur nach einer numerischen Modellierung möglich. Als Vergleichsfall mag die Sicherheitsanalyse zum bestimmungsgemäßen Betrieb im ERAM dienen (Müller et al. 2006), bei der betrachtet wurde, ob gasförmiges ^{14}C , das aus vermauerten Einlagerungsbereichen³⁸ in die noch aktiven Grubenbereiche eintritt, zu einer signifikanten Dosiserhöhung beitragen kann. Dies wurde nach numerischer Modellierung verneint.

Unabhängig von den Anforderungen an die Reinheit des Quecksilbers sollte bei der Annahme der Behälter eine äußere visuelle Inspektion erfolgen. Behälter mit offensichtlichen Mängeln

³⁵ Es gibt kein standardisiertes Verfahren für den Nachweis von Wasser auf Quecksilber. Auf dem Markt sind aber Teststäbchen für den qualitativen Nachweis von Wasser in Heizöltanks erhältlich, die sich bei Kontakt mit Wasser entfärben (z. B. Aquatec Teststäbchen von Macherey-Nagel, Düren)

³⁶ Eine entsprechende Prüfung wird in der Norm DIN EN ISO 24234 (Zahnheilkunde – Quecksilber und Legierungen für zahnärztliche Amalgame) beschrieben. Hier ist vorgesehen, dass Quecksilber 20 min an der Luft keine Haut bildet.

³⁷ Für einen Liter quecksilbergesättigter Luft mit 20 mg/m^3 wäre ein Kubikmeter Luft nötig, um eine zulässige Gaskonzentration von $0,02 \text{ mg/m}^3$ zu erreichen.

³⁸ Im folgenden Abschnitt wird zwischen Einlagerungsbereichen (Bereiche des Bergwerks, die zur Einlagerung von Abfällen genutzt werden) und Einlagerungsabschnitten (Teile einer ehemaligen Abbaukammer oder eines sonst zur Nutzung zur Abfalllagerung geeigneten Hohlraums) unterschieden.

sollten nicht weiter gehandhabt, sondern in einer Umverpackung entsprechend den Transportvorschriften an den Abfallproduzenten zurückgegeben werden.

5.3.9 Auslaufen von Quecksilber aus undichten Behältern

5.3.9.1 Beschreibung

Behälter, die nicht richtig verschlossen sind, können Quecksilber in flüssiger oder gasförmiger Form in die Umgebung abgeben. Der Transport undichter oder undicht gewordener Quecksilberbehälter führte im Jahre 2000 in Peru zu einer Kontamination einer Straße über eine Länge von 40 km (ICMM 2011).

5.3.9.2 Wirkung und Folgen

Auslaufendes Quecksilber kann die Arbeitsumgebung, Transportmittel und Transportwege kontaminieren.

5.3.9.3 Vorbeugende Maßnahmen

Die eingehenden Container sollten visuell auf Dichtheit geprüft werden. Quecksilberperlen an den Verschlüssen und der Außenhaut weisen auf Undichtigkeiten hin. Solche Container sollten nicht weiter gehandhabt, sondern in einer Umverpackung an den Abfallproduzenten zurückgegeben werden.

5.3.10 Gebirgsmechanische Einwirkungen auf eingelagerte Abfälle

5.3.10.1 Beschreibung

Nach Einlagerung der Abfallgebinde kann es durch gebirgsmechanische Prozesse zur Ablösung von Salzgestein von der Firste- und den Seitenwänden und damit zu einer Beschädigung der Behälter kommen. Ein weiterer möglicher Prozess ist der Aufbau allseitigen Drucks durch Konvergenz. Die Konvergenzrate hängt vom Standort ab und kann auch zwischen Einlagerungsbereichen variieren. Für unversetzte Hohlräume kann sie im Bereich mehrerer Zentimeter pro Jahr liegen (z. B. Asse, Heydorn et al. 2005). In versetzten Hohlräumen ist die Konvergenz über lange Zeit gleich und sinkt erst dann, wenn der verbliebene Resthohlraum so klein wird, dass der Versatz seine Stützwirkung entfaltet (DBE 2001). Abhängig von der Druckfestigkeit der Behälter kann es zu aufgrund der sich langsam aufbauenden mechanischen Belastung zu einer Beschädigung der Behälter mit Freisetzung flüssigen Quecksilbers kommen.

5.3.10.2 Folgen

Die Konvergenz ist ein verhältnismäßig langsamer Prozess, so dass zwischen Einlagerungsbeginn und einem innerhalb von Wochen oder Monaten erfolgenden Versatz und Verschluss des Einlagerungsabschnitts nicht mit einer mechanischen Druckwirkung auf die Behälter zu rechnen ist. Etwas anders ist die langfristige Entwicklung zu beurteilen. Wenn die Betriebsphase der Untertagedeponie noch über Jahrzehnte andauert, kann - in Abhängigkeit von den lokalen Konvergenzraten - nicht ausgeschlossen werden, dass der Druck auf die Abfallbehälter so hoch wird, dass es zu einem Ausfall der Behälter kommt. Wann frühestens mit einem Ausfall zu

rechnen ist, lässt sich ohne eingehende experimentelle Untersuchungen und numerische Modellierungen nicht bestimmen. Der ungünstigste Fall wäre ein Ausfall der Behälter zu einem Zeitpunkt, bei dem die Restporosität des Versatzes noch so hoch ist, das Quecksilber sich im Versatz ausbreiten kann. Das ist zunächst sicherheitstechnisch nicht relevant, da sich die Kontamination aufgrund des Abschlussmauerwerkes auf einen nicht mehr aktiven Grubenbereich beschränken würde. Bei längeren Zeiträumen wäre aber nicht ausgeschlossen, dass je nach den örtlichen Verhältnissen, Quecksilber bis zum Abschlussmauerwerk gelangt und bei ausreichendem Druck und ggf. vorhandener Vorschädigung des Mauerwerkes durch dieses durchtritt und damit den Einlagerungsabschnitt verlässt.

5.3.10.3 Vorbeugende Maßnahmen

Das Ausmaß der Beschädigung am Behälter hängt wesentlich von der Fallhöhe des herunterfallenden Gesteins ab. In den Einlagerungsabschnitten sollten deshalb entweder die Abfallbehälter bis zur Firste gestapelt oder der verbleibende Hohlraum unverzüglich mit Salzgrus versetzt werden. Dies entspricht bereits jetzt der gängigen Praxis in UTD. Zusätzlicher Schutz wird durch doppelwandige Abfallbehälter gewährleistet. Darüber hinaus ist zu empfehlen, Einlagerungsabschnitte unmittelbar nach Ende einer Einlagerungskampagne vollständig zu versetzen und abzumauern. Um nachteilige Auswirkungen einer Beschädigung der Behälter nach Abschluss eines Einlagerungsabschnittes auszuschließen, sollte der Betreiber nachweisen, dass während der Restbetriebsdauer der UTD aufgrund der niedrigen Konvergenzraten im Einlagerungsbereich nicht mit einer auslegungsüberschreitenden Druckwirkung auf die Behälter zu rechnen ist. Andernfalls sollte der Einlagerungsbereich so gestaltet werden, dass selbst im Fall des Versagens von Behältern kein Austreten von flüssigem Quecksilber aus dem Einlagerungsbereich zu besorgen ist (z. B. durch Gestaltung des Einlagerungsabschnitts als tiefergelegte Mulde oder Einziehen eines gas- und flüssigkeitsdichten Abschlussdammes am Ende).

5.3.11 Einwirkungen von außen

Neben den zuvor beschriebenen Ereignissen, die sich durch den Betrieb des Endlagers ergeben, werden bei Störfallanalysen für Endlager auch Einwirkungen von außen (EVA) berücksichtigt, die ohne menschliches Zutun eintreten können. Hierzu gehören (Gründler et al. 1986, ISTEK 2006):

- Zutritt von Schachtwässern und salinaren Lösungen in die Grubenbaue,
- Erdbeben,
- Hochwasser,
- Wetterereignisse: Sturm, Eis und Schnee, Blitzschlag,
- Einwirkungen durch Explosionsdruckwelle,
- Flugzeugabsturz,
- Brandeinwirkung von außen,
- Ansaugen von zündfähigen und toxischen Gasen,
- Einwirkungen Dritter.

Diese Ereignisse können prinzipiell auch bei einer UTD auftreten. Sie wirken zunächst unspezifisch auf alle in der Anlage gelagerten und gehandhabten Abfälle. Sollte es zu einer Beeinträchtigung der Betriebssicherheit oder gar der Langzeitsicherheit kommen, so beträfe dies alle in der UTD abgelagerten oder noch offen stehenden Abfälle. Die Ereignisse würden also (wenn überhaupt) eine Freisetzung / Mobilisierung einer großen Bandbreite von Schadstoffen verursachen und nicht von Quecksilber allein. Eine genaue Analyse der Wahrscheinlichkeit eines Eintretens und des denkbaren Ausmaßes einer Schadwirkung kann in der Regel nur anhand von standortspezifischen Daten, insbesondere zur räumlichen Lage im Verhältnis zu potentiellen Gefahrenquellen erfolgen. Nur dann sind beispielsweise eine Beurteilung der Hochwassergefährdung und eine Abschätzung des Risikos einer Explosionsdruckwelle aufgrund von Gefahrstofftransporten auf benachbarten Verkehrswegen möglich.

Aus den Störfallanalysen für Schacht Konrad (Gründler et al. 1986) und das Endlager Morsleben (ISTEC 2006) lassen sich aber Bewertungen zusammenfassen:

- Für Erdbeben wird angenommen, dass die Auswirkungen auf untertägige Anlagen von untergeordneter Bedeutung sind.
- Meteorologische Ereignisse (Sturm, Eis, Schnee, Blitzeinschlag) haben keine Auswirkung aus untertägig gelagerte Abfälle und werden nicht weiter betrachtet.
- Ein Ansaugen von zündfähigen und toxischen Gasen ist denkbar, wenn große Mengen eines brennbaren Gases (z. B. Erdgas) aus einer in unmittelbarer Nähe verlaufenden defekten Rohranlage austreten. Selbst dann ist aufgrund der sofort einsetzenden Verdünnung nicht damit zu rechnen, dass untertage zündfähige Gemische erreicht werden (ISTEC 2006).
- Flugzeugabstürze werden nicht als Auslegungsfall betrachtet. Ebenso wie bei Explosionsdruckwellen werden Schäden nur für oberirdische Anlagen betrachtet. Selbst dort ist nicht mit katastrophenartigen Auswirkungen zu rechnen. Für das Endlager Konrad wurde berechnet, dass das konventionelle Risiko durch Flugzeugabsturz höher ist als das radiologische Risiko eines Absturzes auf die oberirdischen Schachtanlagen.
- Der Zutritt von Schachtwässern und salinaren Lösungen in die Grubenbaue ist ein zu betrachtendes Ereignis. Begrenzte Lösungsmengen ohne hydraulischen Kontakt zum Deckgebirge können in Salzlagerstätten auftreten und durch Setzungsbewegungen oder bergbauliche Maßnahmen aktiviert werden. Welche Mengen zu erwarten sind, hängt von der jeweiligen Lagerstätte ab. Für das ERAM wird von einer Maximalmenge von einigen 1 000 m³ ausgegangen. Diese Mengen werden nicht als sicherheitsgefährdend betrachtet. Zuflüsse aus dem Schacht werden während der Betriebsphase gefasst, verwendet, gelagert oder in tiefer gelegene Abbaue geleitet.

Für das Endlager Morsleben wurde abgeleitet, dass eine Freisetzung von Radionukliden in die Umgebung der Anlage aufgrund von Einwirkungen von außen nicht zu besorgen ist (ISTEC 2006). Eine allgemeine Ableitung für deutsche Untertagedeponien ist ohne standortspezifische Daten nicht möglich. Auf Basis der vorliegenden Analysen für das Endlager Konrad und das ERAM dürften nur zwei Ereignisse in Frage kommen, die sich unmittelbar auf abgelagerte Abfälle auswirken könnten: der Wasserzufluss aus begrenzten Lösungsvorkommen oder über den Schacht. In beiden Fällen treten beherrschbare Lösungsmengen auf, die durch technische

Maßnahmen gefasst und abgeleitet werden können, ohne dass es zu einer Freisetzung von Quecksilber kommt.

5.4 Spezifische technische und organisatorische Anforderungen an die Untertage-Ablagerung von elementarem Quecksilber während der Betriebsphase

5.4.1 Ziele und Grundprinzipien

Als Ergänzung zur Analyse potentieller Störfälle sollen nun vorbeugende Maßnahmen entlang der Prozesse für den UTD-Betrieb wie auch einiger vorlaufender Prozesse näher erläutert und vertieft werden. Abb. 12 gibt eine Übersicht über die wesentlichen betrieblichen Abläufe anfangen von Annahmekontrolle über den innerbetrieblichen Transport zu vorbereiteten Einlagekammer und zu ihrem Verschluss. Hinzugefügt ist die vorgezogene Annahmekontrolle, die bereits beim Abfallerzeuger stattfindet.

Hinsichtlich der Arbeitssicherheit ergeben sich die Schutzziele aus der Gefahrstoffverordnung und der Allgemeinen Bundesbergverordnung. Die Arbeitsstätten sind so zu betreiben, dass Beschäftigte die Ihnen übertragenen Aufgaben führen können, ohne ihre eigene Sicherheit oder Gesundheit zu gefährden. Hierzu sind Maßnahmen zum Schutz der Beschäftigten zu treffen. Vorbeugende Maßnahmen sollen dafür sorgen, dass Risiken erst gar nicht entstehen.

Es sollten daher nicht nur der Regelbetrieb, sondern auch betriebliche Störfälle berücksichtigt werden, soweit sie nicht dem Restrisiko zuzuordnen sind. Die Entwicklung von Anforderungen zur untertägigen Dauerlagerung von metallischem Quecksilber basiert auf den genehmigten Verfahrensweisen der untertägigen Deponierung, wie z. B. die Behältereinlagerung, um insgesamt eine ganzheitliche Vorgehensweise zur sicheren Dauerlagerung des metallischen Quecksilbers zu erreichen. Hierzu gehört auch eine Einbeziehung von Prozessen, die der Einlagerung im Deponiebereich vorangehen, wie z. B.:

- Herstellung der dauerhaft zu lagernden Behälter und
- Beförderung der einzulagernden Behälter.

Weitere vorlaufende Prozesse, wie z. B. die Anlieferung von aufzubereitendem metallischen Quecksilber bzw. quecksilberhaltigen Abfällen oder der Aufbereitungsprozess beim Abfallerzeuger selbst, sind dagegen kein Bestandteil der Ausführungen.

Die nachfolgend beschriebenen Vorschläge für vorbeugende Maßnahmen für eine sichere untertägige Dauerlagerung von metallischem Quecksilber orientieren sich für die Betriebsphase einer UTD an

- der Einhaltung von deutschen und europäischen rechtlichen Vorgaben zu Arbeits- und Betriebssicherheit (siehe Kapitel 5.2),
- den genehmigten Bedingungen in Betrieb befindlicher Untertagedeponien,
- den Betriebserfahrungen, die im Zusammenhang mit der Zwischenlagerung und Endlagerung von radioaktiven Abfällen gewonnen wurden,
- den Anforderungen, die sich aus den Eigenschaften des metallischen Quecksilbers ergeben.

Bei der Entwicklung verfahrensspezifischer Anforderungen galt dabei, dass

- ein aktiver Umgang mit metallischem Quecksilber in der UTD, z. B. das Öffnen von Behältern vermieden wird,
- eine Freisetzung von flüssigem metallischem Quecksilber oder von Quecksilber über die Gasphase durch technische und organisatorische Maßnahmen weitgehend ausgeschlossen werden kann,
- im Falle einer Freisetzung die Folgen für Umwelt- und Betriebssicherheit eingeschränkt werden können.

Über die ABergV hinausgehende Anforderungen an die bergmännische Sicherheit und an die einzusetzenden technischen Ausrüstungen werden hinsichtlich der Einlagerung von metallischem Quecksilber nicht gestellt.

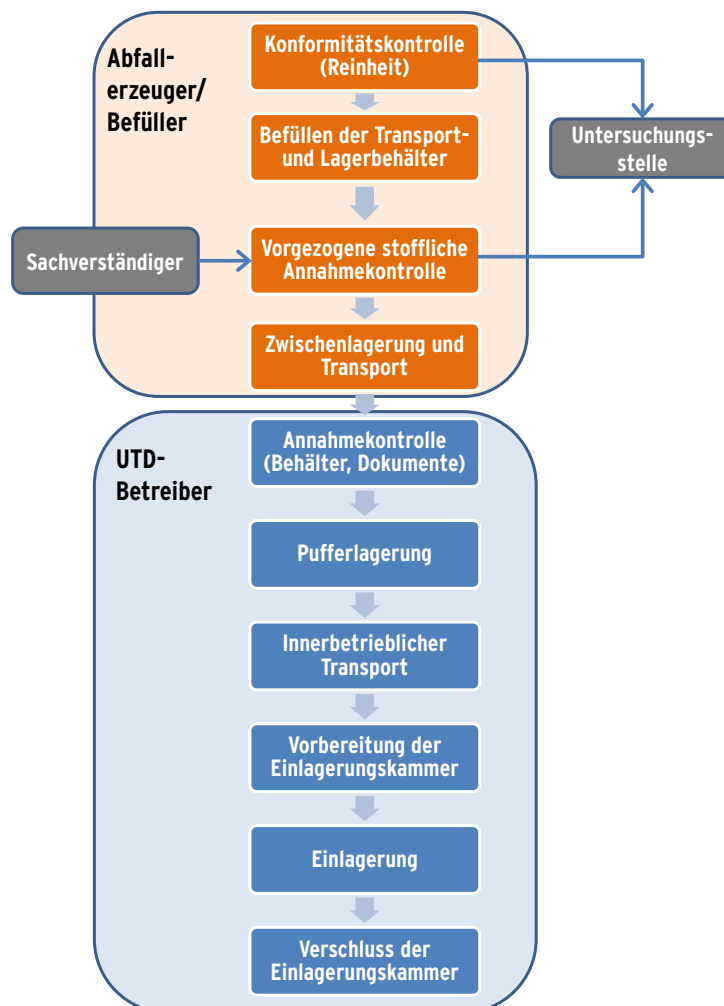


Abb. 12: Verfahrensschritte bei der Dauerlagerung von metallischem Quecksilber in einer UTD mit Angabe von Zuständigkeiten

Allgemeingültige Regelungen zur Annahme, Handhabung und Dauerlagerung von gefährlichen Abfällen, die auch für metallisches Quecksilber anzuwenden sind, werden als gegeben vorausgesetzt und in die Bewertung nicht einbezogen. Hierzu gehören z. B.

- Genehmigungsverfahren für eine bestimmte Abfallart auch unter Berücksichtigung wasserrechtlicher Bedingungen,
- Anmeldeverfahren zur Annahme der Abfälle,
- Einhaltung der Anforderungen an den öffentlichen Transport per Straße und Schiene,
- Kennzeichnung der Abfallbehälter,
- Vorhandensein eines Managementsystems beim Deponiebetreiber,
- Vorhandensein eindeutiger Regelungen zur Verantwortung beim Deponiebetreiber.

5.4.2 Konformitätskontrolle

Wie oben gezeigt wurde, sollte Quecksilber eine hohe Reinheit aufweisen, um sicherzustellen, dass eine Behälterkorrosion von innen während der Handhabungs- und offenen Lagerzeit nicht zu besorgen ist (siehe Kapitel 5.3.8). Auch im hypothetischen Falle eines Lösungszuflusses ist es günstiger, wenn das Quecksilber in elementarer Form vorliegt und möglichst wenig leichter lösliche Bestandteile aufweist (siehe Kapitel 4.4.2).

Es wird daher empfohlen, dass auch für die Dauerlagerung spezifische Anforderungen zur Reinheit des Quecksilbers und zu den Eigenschaften der Transport- und Lagerbehälter formuliert werden.

Die Reinheitskontrolle sollte in zwei Stufen erfolgen. In einer Konformitätskontrolle sollte sichergestellt werden, dass nur Quecksilber einer ausreichenden Reinheit in die Transport- und Lagerbehälter gefüllt wird. Hierdurch soll vermieden werden, dass Transport- und Lagerbehälter durch verunreinigtes Quecksilber irreversibel beschädigt werden. Die Kontrolle muss daher vor Befüllen der Transport- und Lagerbehälter erfolgen. Die zweite Kontrolle sollte vor Anlieferung des Quecksilbers zur UTD erfolgen. Sie stellt sicher, dass das angelieferte Quecksilber, welches sich bereits in den Transport- und Lagerbehälter befindet, den Reinheitsanforderungen entspricht. Diese zweite Prüfung wird im Kapitel 5.4.4 („Vorgezogene Annahmekontrolle“) beschrieben.

Der Nachweis der Reinheit ist vom Abfallerzeuger zu erbringen. Die Reinheitsanalyse sollte durch eine sachkundige und nach DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditierte Untersuchungsstelle gemäß Anhang 4 DepV erfolgen. Entsprechend der Prüfung von anderen Abfalleigenschaften ist hierzu noch ein Prüfverfahren im Anhang 4 DepV festzulegen³⁹.

Die bisher in der DepV (Anhang 4 Nr. 3) festgelegten Verfahren reichen hierfür nicht aus. Sie beziehen sich auf Quecksilber in wässrigen Lösungen.

³⁹ Die Festlegung eines Analyseverfahrens ist im Zuge der gegenwärtig laufenden Änderung der DepV bereits vorgesehen

5.4.3 Transport- und Lagerbehälter für flüssiges Quecksilber

5.4.3.1 Ziel der Anforderungen

Die Ausführungen in den Kapitel 5.3.4 und 5.3.6 haben gezeigt, dass Freisetzung von Quecksilber aus einem durch Unfall beschädigten Behälter ein ernsthaftes Sicherheitsrisiko darstellt, dem durch vorbeugende Maßnahmen begegnet werden sollte. Die zum Einsatz kommenden Behälter sollten daher sowohl für den innerbetrieblichen Transport als auch für die Dauerlagerung als störfallfeste, nicht wieder verwendbare Transport- und Lagerbehälter (Kombinationsverpackung, zusammengesetzte Verpackung) ausgelegt sein. Sie sollten also neben den Anforderungen zum öffentlichen Transport auf Straße oder Bahn auch den Anforderungen zum sicheren Umgang während der Betriebsphase in einer UTD genügen. Insgesamt ist nachzuweisen, dass von dem Transport- und Lagerbehälter für metallisches Quecksilber keine unzulässigen Emissionen beim Normalbetrieb und bei zu unterstellenden Störfällen ausgehen.

5.4.3.2 Technische Anforderungen an den Behälter

Wesentliche technische Anforderungen ergeben sich bereits aus der Anwendung der Übereinkommen zum Gefahrstofftransport (ADR, RID, ADN). Ziel der dortigen Anforderungen ist es, dass die Druckgefäße und deren Verschlüsse so ausgelegt, hergestellt, geprüft und ausgerüstet sind, dass sie allen Beanspruchungen, einschließlich Ermüdung, denen sie unter normalen Beförderungsbedingungen und bei normalem Gebrauch ausgesetzt sind, standhalten.

Darüber hinaus muss sichergestellt sein, dass sie den Lagerbedingungen untertage angepasst sind. Die Richtlinie 2011/97/EU zur (zeitweiligen) Lagerung von Quecksilber hat technische Anforderungen an die Eigenschaften von Behältern definiert, die als Ausgangsbasis für Anforderungen für die Dauerlagerung dienen können. Sie umfasst die Aspekte Materialwahl, Korrosionsbeständigkeit, Dichtheit, Füllstand, Baumuster und Kennzeichnung. In der folgenden Tabelle (Tab. 14) wird diskutiert, inwieweit die dort festgelegten Anforderungen auf die Dauerlagerung übertragbar sind, oder wann andersartige Kriterien zu empfehlen sind.

Die Anforderungen zur Korrosionsbeständigkeit aus der Richtlinie 2011/97/EU können für die Dauerlagerung übernommen werden, auch wenn aufgrund der nur kurzen offenen Lagerung in trockenen Einlagerungskammern im Salzgestein die mindestens zu erreichende Integrität der Behälter kleiner wäre. Auf welche Korrosionsschutzmaßnahmen deshalb verzichtet werden könnte, ließ sich im Rahmen dieses Projektes nicht klären. Aus diesem Grund wird empfohlen, konservativ vorzugehen und die Anforderung an den Korrosionsschutz aus der Richtlinie zu zeitweiligen Lagerung zu übernehmen.

Auf detaillierte Festlegungen des Behältermaterials und die Forderung nach einem Verzicht auf Schweißnähte kann verzichtet werden, wenn die grundsätzlichen Anforderungen nach Zulassung für den öffentlichen Transport, Korrosionsschutz und Störfallfestigkeit erfüllt sind. Es ist ausreichend, den Behälter-Herstellern offen zu lassen, wie und mit welchen Materialien sie die Ziele erfüllen, solange geltende Normen und Regelungen eingehalten werden.

Für die Sicherheit des innerbetrieblichen Transports sollten zusätzliche Kriterien zu erfüllt werden. Diese werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

Tab. 14: Anforderungen an den Behälter zur zeitweiligen Lagerung im Vergleich zu den Anforderungen zur Dauerlagerung

Eigenschaft	Anforderungen für die (zeitweilige) Lagerung von metallischem Quecksilber gemäß Richtlinie 2011/97/EU	Empfohlene Anforderung für die Dauerlagerung von metallischem Quecksilber
Maximale offene Lagerdauer	In Richtlinie 2011/97/EU nicht festgelegt, aber in Beweggründen werden fünf Jahre genannt. Druckbehälter für Quecksilber (80 l, max. 10 bar) sind gemäß Betriebssicherheitsverordnung (BetrSichV) mindestens alle fünf Jahre einer inneren Prüfung zu unterziehen und demnach nicht länger dauerhaft ohne Prüfung nutzbar.	Nicht festgelegt, aber die Nutzungsdauer sollte zeitlich möglichst kurz sein. Die offene Lagerung im Einlagerungsabschnitt einer UTD sollte im Rahmen einer Einlagerungskampagne höchstens einige Tage oder Wochen dauern.
Korrosionsschutz	Die für die Lagerung von metallischem Quecksilber verwendeten Behälter müssen korrosionsbeständig und stoßfest sein. Schweißnähte sind daher zu vermeiden.	Die für die Lagerung von metallischem Quecksilber verwendeten Behälter sollten gegenüber den Lagerbedingungen korrosionsbeständig und stoßfest sein. Der Hinweis auf Schweißnähte kann entfallen, wenn die sonstigen Anforderungen erfüllt sind.
	Die Außenseite der Behälter muss widerstandsfähig gegen die Lagerungsbedingungen sein.	Wiederholt vorherige Anforderung und ist verzichtbar.
Behältermaterial	Material des Behälters: Kohlenstoffstahl (mindestens ASTM A36) oder rostfreier Stahl (AISI 304, AISI 316L).	Auf eine detaillierte Festlegung kann verzichtet werden, wenn die technischen Anforderungen an Korrosionsbeständigkeit und die Zulassung für öffentlichen Transport erfüllt sind.
Dichtheit	Die Behälter müssen undurchlässig für Gase und Flüssigkeiten sein.	Die Anforderung an die Dichtheit ergeben sich bereits aus den Vorschriften für den öffentlichen Transport von Gefahrstoffen (ADR/ RID) und sind verzichtbar.
Baumuster	Das Baumuster des Behälters muss die Fallprüfung und die Dichtheitsprüfung gemäß den Kapiteln 6.1.5.3 bzw. 6.1.5.4 des Handbuchs für Prüfungen und Kriterien der UN-Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter bestehen (UN 2011).	Für 80 l-Hg-Container nicht anwendbar, da Druckgefäß (Kapitel 6.1 der UN-Empfehlungen) nur für Verpackungen mit einem Nettogewicht bis 400 kg gilt. Für den öffentlichen Transport von Druckgefäßen gilt Kapitel 6.2. des ADR-Übereinkommens. Für den innerbetrieblichen Transport untertage sind höhere Anforderungen erforderlich: Es sollten nur solche Behälter für die Dauerlagerung zugelassen werden, die bei Annahme technisch nicht auszuschließender betrieblicher Störfälle (z. B. Aufprall, Absturz, Fahrzeugbrand) mit mechanischer und zeitlich begrenzter thermischer Belastung in der Lage sind, ein Auslaufen oder Entgasen zu verhindern oder so gering zu halten, dass eine Gefährdung der Arbeitssicherheit aufgrund des freigesetzten Quecksilbers nicht zu besorgen ist.
Füllungsgrad	Der Füllungsgrad des Behälters beträgt höchstens 80 Vol.-%, damit genügend Freiraum zur Behälterdecke verbleibt und eine hitzebedingte Ausdehnung der Flüssigkeit nicht zu undichten Stellen oder einer dauerhaften Verformung des Behälters führt.	Die Sicherheitsanforderungen an den innerbetrieblichen Transport sind höher und an einem Sicherheitsziel ausgerichtet, daher kann eine Anforderung an den Füllungsgrad entfallen.

5.4.3.3 Kennzeichnung

Wichtig ist eine eindeutige Kennzeichnung der Behälter. Die Richtlinie 2011/97/EU hat die Deponierichtlinie im Anhang II Abschnitte 6 C-D geändert und Anforderungen für die Kennzeichnung von Behältern zur Lagerung von Quecksilber formuliert, das als Abfall eingestuft ist:

- Jeder Behälter ist mit einem dauerhaften Prägestempel zu versehen, der die Identifikationsnummer, das Fertigungsmaterial, das Leergewicht, den Hinweis auf den Hersteller und das Datum der Herstellung des jeweiligen Behälters enthält.
- Auf jedem Behälter ist dauerhaft eine Plakette mit der Identifikationsnummer der Bescheinigung zu befestigen.

Zu jedem Behälter wird eine Bescheinigung ausgestellt, ohne die eine Annahme für die Lagerung nicht möglich ist. Sie enthält Angaben zu

- Name und Anschrift des Abfallerzeugers,
- Name und Anschrift des für die Befüllung Verantwortlichen,
- Ort und Datum der Befüllung,
- Quecksilbermenge,
- Reinheitsgrad des Quecksilbers und gegebenenfalls eine Beschreibung der Verunreinigungen, einschließlich eines Analyseberichts,
- Bestätigung, dass die Behälter ausschließlich für die Beförderung/Lagerung von Quecksilber verwendet wurden,
- Identifikationsnummern der Behälter,
- gegebenenfalls besondere Anmerkungen.

Diese Anforderungen können für die Transport- und Lagerbehälter zur Dauerlagerung übernommen werden. Bei Verwendung eines Behälter-in-Behälterkonzeptes ist es aber ratsam, sowohl Innen- als auch Außenbehälter zu kennzeichnen.

5.4.3.4 UTD-spezifische Anforderungen

Für die Praxis in der UTD ergibt sich als mögliche zusätzliche Anforderung, dass Transport- und Lagerbehälter als stapelbare Verpackung auszulegen sind, um die untertägigen Einlagerungskammern optimal füllen zu können. Die Dimensionen des Behälters hängen jedoch auch von der Geometrie der Einlagerungskammern und -strecken ab und können daher UTD-spezifisch sein. Die von den Betreibern der UTD in Deutschland geforderten Behältertypen (v. a. Bigbags, Stahlkisten, Fässer) (z. B. K+S 2011) weisen diese Eigenschaft in der Regel auf, eine Stapelbarkeit ist aber keine gesetzliche Anforderung.

5.4.3.5 Störfallfeste Auslegung

Wie weiter oben dargestellt wurde, ist ein Austreten von Quecksilber aus den Behältern beim untertägigen Transport unbedingt zu vermeiden. Der Behälter sollte daher auch bei einem Störfall mit mechanischer oder zeitlich begrenzter thermischer Belastung in der Lage sein, ein Auslaufen oder Entgasen zu verhindern.

Zu beachten ist allerdings, dass Kapitel 6.1 der UN-Richtlinie nur für Verpackungen mit einem Nettogewicht bis 400 kg anwendbar ist. Quecksilber-Behälter in der handelsüblichen Nettofüllmenge von 80 l / 1 000 kg werden als Druckbehälter ausgelegt und unterliegen den Spezifikationen gemäß ADR Kapitel 6.2.

Störfälle werden weder bei den Anforderungen für den öffentlichen Transport (ADR) noch bei der Sicherheitsbeurteilung des untertägigen Transports in Untertagedeponien unterstellt. Insbesondere wurden aus der Möglichkeit eines Fahrzeugbrandes und der daraus folgenden thermischen Belastung bislang keine zusätzlichen Anforderungen für Abfallbehälter abgeleitet.

Solche Anforderungen werden hingegen für die Bauartzulassung von Behältern gestellt, die für die Endlagerung radioaktiver Abfälle in Schacht Konrad eingesetzt werden sollen (BfS 2010c,d). Es werden Abfallproduktgruppen mit jeweils unterschiedlicher Herkunft und maximalem radioaktivem Inventar definiert, die einer von zwei Abfallbehälterklassen zugeordnet werden. Behälter der Abfallbehälterklasse II dürfen ein höheres Inventar enthalten. Es werden zusätzlich störfallfeste Behälter beider Verpackungsklassen definiert. Wenn ein Behälter einige zusätzliche Anforderungen hinsichtlich mechanischer Fixierung, Aufprallstabilität und Wärmeleitwiderstand erfüllt, sind höhere Inventare möglich (Tab. 15). Die Behälter können aus einer Verpackung (Container, Fass) und einem Innenbehälter bestehen.

Tab. 15: Auslegungsanforderungen an Behälter für radioaktive Abfälle im Endlager Schacht Konrad (Auswahl)

Charakteristik	Abfallbehälterklasse I	Abfallbehälterklasse II
Mechanischer Lastfall und Brandfall	Nach Aufprall (Geschwindigkeit 4 m/s) und nachfolgendem Schadensfeuer (800 °C, 1 h) ist Sauerstoffzutritt zum Abfall so begrenzt, dass brennbare Abfallprodukte mit Schmelzpunkt über 300 °C nur pyrolysieren, nicht mit offener Flamme abbrennen.	Nach Fall aus 5 m Höhe Gesamtleckrate $\nlessgtr 1\cdot10^{-4}$ Pa·m ³ /s Gesamtleckrate bei einem Schadensfeuer (800 °C, 1 h) vor dem Brand $\nlessgtr 1\cdot10^{-5}$ Pa·m ³ /s und während des Brandes (einschl. 24 h Abkühlphase) Stoffmenge des freigesetzten Gases aus der Verpackung $\nlessgtr 1$ Mol
Zusätzliche Anforderung an störfallfeste Verpackungen	Abfall formstabil fixiert oder Innenbehälter formstabil vergossen Um Abfallprodukt allseitig inaktive Schicht mit einem Wärmeleitwiderstand $\geq 0,1 \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$, die bis zu einer Aufprallgeschwindigkeit von 4 m/s intakt bleibt Bei Fall aus 5 m Höhe bleibt Fixierung des Abfalls und Integrität der Innenbehälter intakt	Bei Fall aus 5 m Höhe Gesamtleckrate $\nlessgtr 1\cdot10^{-4}$ Pa·m ³ /s Bei Fall aus 5 m Höhe bleibt Fixierung des Abfalls und Integrität der Innenbehälter intakt (nur bei formstabil fixierten und in Innenbehältern verpackten Abfälle) Wandung der Verpackung hat einen Wärmeleitwiderstand von mindestens $0,1 \text{ m}^2 \text{ K/W}$, die bis zu einer Aufprallgeschwindigkeit von 4 m/s intakt bleibt oder Nachweis, dass bei Schadensfeuer (800 °C, 1 h) und Abkühlphase innerhalb von 24 h keine radiologisch relevante Freisetzung radioaktiver Stoffe erfolgt

Für die Prüfung der mechanischen und thermischen Widerstandsfestigkeit (Falltest, Aufpralltest und Brandtest) bestehen bei der BAM Erfahrungen und experimentelle Methoden zur Prüfung von Endlagerbehältern für Einlagerung in Schacht Konrad. Diese Methoden können als Grundlage für Prüfverfahren für Transport- und Lagerbehälter für Quecksilber herangezogen werden

können. Die Anforderungen an die mechanischen und thermischen Baumusterprüfungen wurden zuletzt in BfS (2010d) festgelegt. Die Prüfungen können sowohl experimentell als auch rechnerisch erfolgen.

Die quantitativen Anforderungen können aus verschiedenen Gründen nicht direkt auf die Dauerlagerung von Quecksilber übertragen werden. u. a. weil

- Das Schutzziel bei der Auslegung von Behältern für radioaktive Abfälle ergibt sich aus der Strahlenschutzverordnung. Das Schutzziel für Quecksilber müsste anders definiert werden (keine Freisetzung von Quecksilber oder zumindest keine Überschreitung des Arbeitsplatzgrenzwertes im Schadensfall).
- Bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle sind nur Feststoffe zugelassen. Von diesen sind Teile verdampfbar. Nur über die Gasphase können diese Stoffe den Behälter verlassen. Hingegen kann bei Lagerbehältern mit Quecksilber dieses auch in flüssiger Form austreten.
- Die Prüfung für den Brandfall erfolgt anhand der Parameter Leckrate oder Stoffmenge (Gesamtmenge der austretenden Gase je Zeiteinheit). Bei der thermischen Prüfung von Endlagerbehältern darf die Stoffmenge des freigesetzten Gases innerhalb einer Brand- und Abkühlphase von 24 Stunden ein Mol nicht überschreiten. Im Fall von Quecksilber entspräche ein Mol Quecksilberdampf 200 g, was hinsichtlich der Einhaltung der Schutzziele wahrscheinlich deutlich zu viel wäre.

Es wird daher nötig sein, die grundlegenden Anforderungen an die Prüfverfahren und die Prüfziele anzupassen. Hierfür wären die Bergbehörden verantwortlich (die den Behälter für den Einsatz in Untertagedeponien zu genehmigen hätten). Die detaillierte Festlegung der Prüfverfahren kann in Eigenverantwortung der Untersuchungsstellen erfolgen. Die Bergbehörden sollten anschließend prüfen, ob die gewählten Verfahren den grundlegenden Anforderungen entsprechen und belastbare Aussagen zur Einhaltung der Prüfziele erlauben.

Ausgehend von den Arbeitsschutzbestimmungen und den Annahmen für den mechanischen und thermischen Lastfall untertage (Schacht Konrad) ließen sich folgende grundsätzliche Anforderungen formulieren:

- Es sollten nur solche Behälter für die Dauerlagerung zugelassen werden, die bei Annahme technisch nicht auszuschließender betrieblicher Störfälle (z. B. Aufprall, Absturz, Fahrzeugbrand) mit mechanischer und zeitlich begrenzter thermischer Belastung in der Lage sind, ein Auslaufen oder Entgasen zu verhindern oder so gering zu halten, dass eine Gefährdung der Arbeitssicherheit aufgrund des freigesetzten Quecksilbers nicht zu besorgen ist.

Analog zu den Anforderungen für die Endlagerbehälter ließe sich festlegen:

- Die Abfallbehälter sollten gewährleisten, dass es bei einem Fall aus 5 m Höhe auf eine unnachgiebige Unterlage nicht zu einem Austreten flüssigen Quecksilbers kommt. Die zu untersuchende Fallhöhe kann auf die maximale Hubhöhe bei Lade- und Stapelprozessen reduziert werden, wenn nachgewiesen ist, dass in einer UTD größere Hubhöhen nicht auftreten.
- Die Abfallbehälter sollten außerdem gewährleisten, dass es bei einem Aufprall mit einer Geschwindigkeit von 4 m/s und anschließender thermischer Belastung (800 °C, eine

Stunde Dauer) zu keiner Freisetzung von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen kommt, oder die freigesetzte Menge von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen so klein ist, dass eine Überschreitung der Arbeitsplatzkonzentration von $0,02 \text{ mg/m}^3$ am Brandort oder in einem anderen Teil der Deponie nicht zu besorgen ist. Die zu untersuchende Aufprallgeschwindigkeit lässt sich reduzieren, wenn das Betriebskonzept geringere Geschwindigkeiten der Transportfahrzeuge vorsieht.

Für die konkrete Anwendung der Prüfung nach dem zweiten Aufzählungspunkt wäre die Festlegung einer maximalen Freisetzungsmenge analog zu den Konrad-Anforderungen hilfreich. Dies erforderte jedoch eine weitergehende numerische Analyse von Ausbreitungsvorgängen und maximal erreichbaren Konzentrationen, die im Rahmen dieses Vorhabens nicht durchgeführt werden kann. Alternativ könnte die Prüfung in der Weise vorgenommen werden, dass nachgewiesen wird, dass der Quecksilberbehälter selbst nach kombinierter mechanischer und thermischer Belastung intakt geblieben ist und es keinen Hinweis auf die Freisetzung von Quecksilber gegeben hat (z. B. durch Konzentrationsmessungen während der Prüfungen).

5.4.3.6 Mögliche Realisierung des Behälterkonzepts

Der Transport auf öffentlichen Wegen ist durch die Übereinkommen ARD, RID und ADN hinreichend geregelt. Die oben formulierten Anforderungen zur Vermeidung von Quecksilberfreisetzungen während eines innerbetrieblichen mechanischen und thermischen Lastfalls gehen über diese Anforderungen jedoch hinaus. Besonders hinsichtlich thermischer Einwirkungen ist nicht zu erwarten, dass dünnwandige Behältertypen wie Fässer eine ausreichende Widerstandsfähigkeit aufweisen. Auch für derzeit auf dem Markt befindliche Quecksilber-Behälter (3 l oder 80 l) sind solche Eigenschaften nicht bekannt.

Es wäre daher eine Aufgabe für die Behälterhersteller, neuartige Behältertypen zu entwickeln, die diese Anforderungen erfüllen oder für bestehende Behälter die Einhaltung der Anforderungen nachzuweisen.

Eine Möglichkeit, mechanische und thermische Widerstandsfähigkeit zu erhöhen, ist die Nutzung eines Behälter-in-Behälter-Konzeptes. Hiermit soll erreicht werden, dass im Falle einer Beschädigung des Behälters durch äußere (Brand, Unfall) oder innere Einwirkungen (Korrosion, Materialermüdung) stets noch eine zweite Barriere vorhanden ist, die ein Austreten von Quecksilber verhindert und zugleich die Aufheizung des Quecksilbers soweit verlangsamt, dass keine auslegungsüberschreitenden Drücke entstehen.

Bei der Konstruktion des Transport- und Lagerbehälters kann man sich an den in der Praxis eingesetzten und von der BAM zugelassenen störfallsicheren Stahlblech-Containern für den Transport und die Lagerung (Endlagerung) von radioaktiven Abfällen orientieren. Sie wurden entsprechend den Endlagerungsbedingungen für Schacht Konrad (letzte Fassung: BfS 2010c,d) entwickelt.

Sie sind als Mehrbarrierensystem ausgelegt, so dass sie einer thermischen Belastung von 800°C über eine Stunde widerstehen können, ohne radioaktive Stoffe in unzulässiger Menge freizusetzen (Klasse 7 nach ADR). Sie bestehen aus einem Stahlblechcontainer mit einer allseitigen Beton-Ummantelung des Abfalls mit einem Mindestwert für den integralen Wärmleitwiderstand, der sich aus dem Produkt aus Wärmeleitwiderstand und Materialdicke berechnet.

Ein analog aufgebauter Transport- und Lagerbehälter für flüssiges Quecksilber würde entsprechend aus den drei Elementen Innenbehälter, Isolierschicht und Außenbehälter bestehen (Abb. 16). Es sollte geprüft werden, inwieweit Behältertypen, die bereits für den Transport und die Lagerung von gefährlichen Abfällen zugelassen sind, für diesen Zweck verwendet werden können.

5.4.3.7 Innenbehälter

Als Innenbehälter bieten sich die zum Straßentransport zugelassenen und breit eingeführten 80 l-Container (Abb. 13) und 2,5 l-Stahlflaschen (Abb. 14) an. Es gibt mindestens einen Hersteller, der 80 l-Container im Programm führt, für die eine zeitlich unbefristete BAM-Zulassung vorliegt. Sie sind aus Edelstahl gefertigt und haben eine Nutzlast von 1 000 kg (80 l) metallischen Quecksilbers. Sie sind innen mit einer dünnen Kunststoffschicht ausgekleidet, um einen direkten Kontakt zwischen Quecksilber und Metall zu verhindern. Die Maße des Containers einschließlich des Gestells betragen ca. 0,8 x 0,8 x 0,8 m. Dieser Transportbehälter stellt einen Druckbehälter dar. Vor dem ersten Einsatz und dann in regelmäßigen Abständen von jeweils 5 Jahren ist dieser Transportbehälter gemäß der BAM-Zulassung mit einem Druck von mindestens 0,6 MPa (6 bar) zu prüfen. Zusätzlich ist eine Dichtheitsprüfung nach dem Befüllen des Containers durchzuführen. Sollte die Prüfung des Transportbehälters nicht alle 5 Jahre durchgeführt werden, bedeutet dieses automatisch, dass dieser Transportbehälter für den öffentlichen Verkehr nicht mehr zugelassen ist.



Abb. 13: Beispiel für einen 80 l / 1 t - Quecksilbercontainer (© UTM GmbH⁴⁰)

Derzeit werden auch Stahlflaschen aus Kohlenstoffstahl für den Straßen- und Seetransport von metallischem Quecksilber eingesetzt. Mit einer Stahlflasche können 34,5 kg metallisches Quecksilber (ca. 2,5 l) transportiert werden (Abb. 14). Für diese Behälter ist gemäß den ADR-Vorschriften keine Zulassung erforderlich. Sie müssen für den öffentlichen Transport nur allgemeinen Anforderungen genügen, da ein Fassungsraum von 3 l nicht überschritten wird. Auf Grund der Eigenschaften des verwendeten Kohlenstoffstahls kann es zu äußerlicher Korrosion kommen, wenn die Flaschen über längere Zeit feuchten Bedingungen ausgesetzt sind. Ein Ausfall der Behälter lässt sich vermeiden, wenn bei der Herstellung ein ausreichendes Qualitätsmanagement verfolgt wird und die Flaschen von außen beschichtet und trocken gelagert werden (Pawel 2009).

⁴⁰ Abdruck mit Erlaubnis der UTM GmbH, Lübeck. <http://www.utmluebeck.de/>

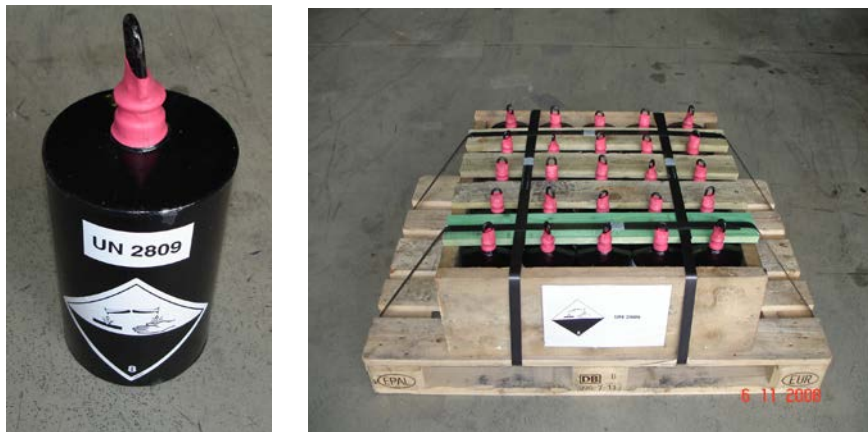


Abb. 14: Quecksilber-Stahlflaschen (Flasks), einzeln und auf Palette (© DELA GmbH41)

5.4.3.8 Isolierschicht

Eine allseitige Isolierschicht (z. B. Beton) um den Innenbehälter verlangsamt eine eventuelle Aufheizung. Die Materialstärke könnte z. B. so ausgelegt werden, dass der Behälter im Falle eines einstündigen Brandes dicht bleibt: Die Temperatur sollte die Siedetemperatur (356 °C) nicht überschreiten, zumindest aber sollte der Quecksilber-Dampfdruck nicht zu einer Überschreitung des Auslegungssinnendruck des Behälters führen. Die Anforderungen an Konrad-Behälter (Wärmeleitwiderstand $\geq 0,1 \text{ m}^2 \text{ K/W}$) werden z. B. durch eine 0,16 m starke Schicht Normalbeton ($\rho=2\,200 \text{ kg/m}^3$, Wärmeleitfähigkeit $1,6 \text{ W/(m K)}$) erreicht. Dünnere Schichten sind bei Verwendung von Materialien mit geringer Wärmeleitfähigkeit möglich. Die Verwendung von Beton erhöht zugleich die geomechanische Stabilität der Behälter.

5.4.3.9 Außenbehälter

Als Außenbehälter bieten sich z. B. die in Untertagedeponien bereits eingesetzten Stahlkisten (Intermediate Bulk Container IBC) in verschiedenen Formaten an (Abb. 15). Die Maße der verwendeten Innen- und Außenbehälter sollten so aufeinander angepasst sein, dass das Behälter-in-Behälter-Konzept realisiert werden kann. Die Außenmaße wie auch das Gesamtgewicht müssen den spezifischen Annahmebedingungen (Maße und Masse) der jeweiligen Untertagedeponie entsprechen⁴². Ein weiterer Schutz der Außen- und Innenbehälter vor Korrosion wird durch eine allseitig angebrachte Schutzschicht (Anstrich/ Kunststoffbeschichtung) erreicht.

Abb. 16 zeigt schematisch eine denkbare Auslegungsvariante eines Transport- und Lagerbehälters für metallisches Quecksilber, bestehend aus

- einem handelsüblichen 1 t-Quecksilber-Container (0,8 x 0,8 x 0,8 m),
- einer thermischen Isolierung aus Normalbeton ($\rho=2\,200 \text{ kg/m}^3$) in Form einer allseitigen Innenverkleidung (Wanddicke: 0,15 m).
- einer für die UTD-Lagerung zugelassenen Stahlkiste (IBC) (1,1 x 1,2 x 1,1 m),

⁴¹ Abdruck mit Erlaubnis der DELA GmbH, Dorsten, <http://www.dela-gmbh.de>

⁴² Maximalgewicht je nach UTD zwischen 1,5 t und 3 t. Maximale Maße (LxBxH) um 1x1,2x1 m bis 2x1,2x1,2 m.

Das Gesamtgewicht eines Containers betrüge in diesem Fall etwa 2,6 t (Stahlkiste: 300 kg, Beton: 1 100 kg, Quecksilber inkl. Container: 1 200 kg).



Abb. 15: Stahlbehälter zum Transport und zur Deponierung von Abfällen in Untertagedeponien (© mh Verpackungsservice⁴³)

Der Quecksilber-Container sollte in geeigneter Weise in der Stahlkiste fixiert werden, um ein Verrutschen während des Transportes zu vermeiden. Eine mechanische Fixierung kann entfallen, wenn der Innenbehälter mit Beton eingegossen ist.

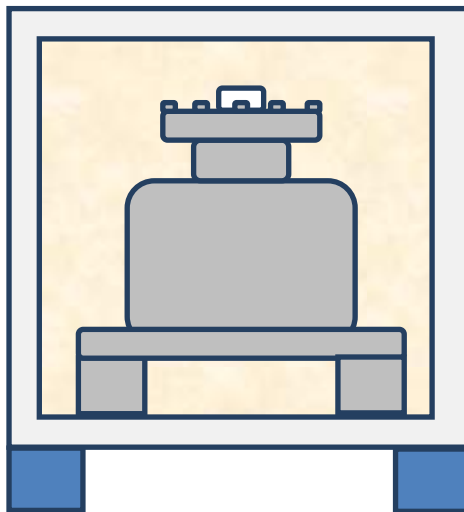


Abb. 16: Beispielhaftes Schema eines Transport- und Lagerbehälters für metallisches Quecksilber (1-t Quecksilberbehälter in Stahlkiste mit Isolierfüllung auf UTD-Palette oder auf Füßen aus Profilholz oder Profilstahl)

Das oben beschriebene Behälterkonzept stellt nur ein denkbares Beispiel dar. Vor Zulassung der Transport- und Lagerbehälter für den Transport (BAM) und die Dauerlagerung (jeweils zuständige Bergbehörde) wäre durch Tests oder Modellierungen zu prüfen, ob ein bestimmter Transport- und Lagerbehälter den Anforderungen entspricht, u. a. hinsichtlich der mechanischen und thermischen Widerstandsfähigkeit.

⁴³Abdruck mit Erlaubnis der mh Verpackungsservice, Porta Westfalica

5.4.3.10 Rückholbarkeit

Die Rückholbarkeit von eingelagerten Abfallbehältern während der Betriebszeit einer UTD ist kein Kriterium der Zulassung des UTD-Betriebs oder der Transportbehälter. Es sind jedoch einige Beispiele bekannt, bei denen Abfälle aus einer UTD zurückgeholt worden sind (selenhaltige Abfälle und Transformatoren, Öko-Institut 2009, Hessischer Landtag 2010). Dies geschah ausschließlich aus wirtschaftlichen Erwägungen, da die eingelagerten Abfälle einen so hohen Marktwert erreicht hatten, dass sich die aufwendige Rückholung lohnte. Eine Rückholung eingelagerten flüssigen aber auch stabilisierten Quecksilbers aus einer UTD widerspräche der Intention der Quecksilber-Exportverbotsverordnung von 2008, nämlich zu verhindern, dass Quecksilber aus bestimmten Quellen auf den Markt gelangt. Eine Rückholbarkeit wegen einer möglichen zukünftigen wirtschaftlichen Verwertung ist für Quecksilber also nicht vorzusehen.

Für die untertägige Entsorgung von wärmeentwickelnden radioaktiven Abfällen wurde die Thematik der Rückholung in die derzeitigen Sicherheitsanforderungen aufgenommen. So sehen die „Sicherheitsanforderungen an die Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle“ (BMU 2010) vor, dass die Abfallbehälter während der Betriebszeit des Endlagers als Notfallmaßnahme zurückgeholt und nach Ende der Betriebszeit für einen Zeitraum von 500 Jahren geborgen werden können. Für vernachlässigbar wärmeentwickelnde radioaktive Abfälle gibt es derzeit keine Anforderung zur Rückholbarkeit.

Die Beispiele Asse II und Stocamine zeigen, dass im Notfall - oder wenn andere sicherheitstechnische Gründe vorliegen (z. B. falsch deklarierte und nicht für die UTD-Lagerung geeignete Abfälle) - eine Rückholung möglich sein sollte. Die Abfallgebinde sollten daher so beschaffen sein, dass sie für den Zeitraum der voraussichtlichen Restbetriebsdauer der UTD (z. B. 40 Jahre) zurückgeholt werden können, ohne dass eine Gefährdung der Betriebssicherheit zu besorgen ist. Diese Anforderung ist für Behälter mit festen Abfällen offensichtlich bereits erfüllbar, wie die Rückholung von Abfällen im laufenden Betrieb (Öko-Institut 2009) gezeigt hat. Selbst bei einer Beschädigung der Behälter ist nur mit geringfügigem und kleinräumigem Austreten von Feststoff zu rechnen. Die Situation ist bei Behältern mit flüssigen Abfällen anders zu beurteilen. Sollten diese undicht werden, ist ein vollständiges Austreten und Verteilen der Flüssigkeit zu besorgen. Eine Rückholung ist dann nur unter großem, ggf. bezüglich der Arbeitssicherheit nicht mehr vertretbarem Aufwand möglich. Die Anforderungen an Behälter mit flüssigen Abfällen sind daher höher anzusetzen. Bei Untertagedeponien im Salzgestein sollten die Behälter so eingelagert werden, dass die Konvergenz innerhalb der voraussichtlichen Restbetriebsdauer nicht zu einer auslegungsüberschreitenden mechanischen Belastung der Behälter in den Einlagerungskammern führt. Werden die Behälter so ausgelegt, dass sie eine ausreichende geomechanische Stabilität aufweisen, z. B. durch Verwendung von Betonbauteilen, so wird die Rückholbarkeit erhöht.

Die Behälter sollten darüber hinaus für die voraussichtliche Restbetriebsdauer und die geochemischen Bedingungen in der Einlagerungskammer so korrosionsresistent sein, dass eine Leckage nicht zu besorgen ist.

Eine Rückholung ist als Notfallmaßnahme anzusehen. Es wird davon ausgegangen, dass sie nur den Rücktransport der Behälter bis nach übertage umfasst. Ob und wie die Behälter übertage transportiert werden, liegt außerhalb der Betrachtung dieser Studie. Es wird davon ausge-

gangen, dass übertage Maßnahmen getroffen werden, die einen Weitertransport ermöglichen (z. B. Umfüllen oder Umverpackung).

Die Möglichkeit einer Bergung selbst Jahrhunderte nach Verschluss der UTD wird nicht in Betracht gezogen. Eine UTD ist nicht dazu ausgelegt, über so lange Zeiträume zugänglich zu sein. Vielmehr soll sie durch geologische und technische Barrieren einen möglichst schnellen und vollständigen Einschluss der Abfälle gewährleisten.

5.4.3.11 Behälterkontrolle durch den Abfallerzeuger

Der Abfallerzeuger sollte sich vor Nutzung eines Transport- und Lagerbehälters von der Einhaltung der technischen Anforderungen überzeugen.

5.4.4 Vorgezogene Abfallannahmekontrolle für flüssiges Quecksilber

5.4.4.1 Ziel der Anforderungen

Der offene Umgang mit metallischem Quecksilber birgt aufgrund des weit über dem Arbeitsplatzgrenzwert liegenden Dampfdrucks erhebliche Gefahren für die Gesundheit der Beschäftigten (siehe Kapitel 3.1 und 5.2.3). Ein solcher offener Umgang ist bei der Annahmekontrolle gemäß DepV unumgänglich, um sich von der Übereinstimmung des Abfalls mit den Begleitdokumenten und der Konformität mit den stofflichen Anforderungen zu überzeugen. Es ist daher zu überlegen, wie die Annahmekontrolle für den Spezialfall metallisches Quecksilber anders organisiert werden kann, um entsprechend dem Vorsorgeprinzip in der GefStoffV und der ABBergV einen offenen Umgang am Standort der UTD zu vermeiden.

Flüssiges Quecksilber, das in einer UTD beseitigt werden soll, sollte einer Reihe von Kontrollen unterliegen, um zu gewährleisten, dass eine Dauerlagerung sicher erfolgen kann. Diese Kontrollen sollen sicherstellen, dass

- das zu beseitigende flüssige Quecksilber die vorgesehenen Mindesteigenschaften aufweist, also die Reinheitsanforderungen erfüllt und Nebenbestandteile entweder nicht oder nur innerhalb der erlaubten Konzentrationsgrenzen enthält. Hiermit werden auch die in der §8 Abs. 5 DepV vorgesehenen Kontrolluntersuchungen abgedeckt (bei Abfällen von mehr als 50 t mindestens einmal jährlich oder je angefangene 2 500 t),
- der angelieferte Abfall mit den Begleitpapieren übereinstimmt. Der §8 Abs. 4 Punkt 5 DepV sieht eine Kontrolle auf Aussehen, Konsistenz, Farbe und Geruch vor. Eine Geruchskontrolle sollte bei Quecksilber entfallen,
- die verwendeten Behälter zum Transport und zur Dauerlagerung den Anforderungen hinsichtlich Eignung und Kennzeichnung entsprechen und keine Mängel aufweisen,
- die Begleitdokumente inhaltlich mit den angelieferten Abfällen und Behältern übereinstimmen.

Die rechtlich vorgeschriebene Kontrolle auf Aussehen, Konsistenz, Farbe und Geruch wie auch die stichprobenartigen chemischen Kontrolluntersuchungen sollten aus Gesundheits- und Sicherheitsgründen nicht in der UTD erfolgen. Außerdem sollte vermieden werden, die besonders ausgelegten und verschlossenen Transport- und Lagerbehälter zu öffnen und anschließend wieder zu verschließen. Auf eine Annahmekontrolle darf aber auf der anderen

Seite nicht verzichtet werden, da der UTD-Betreiber aus Gründen der Betriebssicherheit und zur Einhaltung der gesetzlichen Vorschriften sich davon überzeugen muss, dass der angelieferte Abfall den Anforderungen und der Deklaration entspricht. Der Verzicht auf eine Annahmekontrolle in der Stocamine führte dazu, dass nicht konforme Abfälle eingelagert wurden, die später zum Brand und zur Schließung der UTD führten (COPIL 2011).

Um einen offenen Umgang mit Quecksilber in der UTD zu vermeiden, wird vorgeschlagen, die stofflichen Kontrollen vorzuziehen und bereits beim Abfallerzeuger vorzunehmen. Diese Vorgehensweise ähnelt der in §8 Abs. 5 DepV beschriebenen Ausnahmeregelung für asbesthaltige Abfälle, für die eine Kontrolluntersuchung beim Deponie-Betreiber entfällt. Wegen der hohen Toxizität von Quecksilber und der besonderen Anforderungen an die Reinheit des Quecksilbers wird jedoch empfohlen, auf die Kontrolluntersuchung nicht zu verzichten, sondern die Kontrollen beim Abfallerzeuger zu erweitern.

Ein entsprechendes Verfahren mit vorlaufender Charakterisierung von Abfällen und Abfallgebinden durch unabhängige Sachverständige ist in Deutschland als Regelkonzept für die Endlagerung radioaktiver Abfälle genehmigt. Hierbei wird die Überprüfung der Einhaltung der Endlagerungsbedingungen durch unabhängige Sachverständige im Rahmen der sogenannten Produktkontrolle beim Abfallerzeuger bzw. Konditionierer vorgenommen – noch bevor die Abfälle zum Endlager transportiert werden. Diese Produktkontrollmaßnahmen können sich auf einzelne Abfallgebilde einschließlich der radioaktiven Abfälle bzw. des Abfallprodukts, auf Abfallchargen oder auch auf bestimmte Konditionierungsverfahren beziehen (BfS 2010d, BfS 2010e).

5.4.4.2 Vorgezogene Annahmekontrolle

Wenn ein offener Umgang mit metallischem Quecksilber in der UTD vermieden werden soll, sollten alle stofflichen Prüfungen, die bei der Annahme des Abfalls in der UTD anfallen würden, zum Abfallerzeuger vorverlagert werden. Da weiterhin der UTD-Betreiber für den sicheren Betrieb der UTD verantwortlich ist, sind Kontroll- und Sicherheitsmechanismen notwendig, die unabhängig von der Interessenlage des Abfallerzeugers eine Prüfung der Einhaltung der Anforderungen der Deponieverordnung ermöglichen. Diese sollten mit der Befüllung der Transport- und Lagerbehälter beginnen und sich bis zur Anlieferung bei der UTD erstrecken. Alle Maßnahmen ab Behälterkontrolle und Probenahme über Befüllung und Verplombung sollten durch einen unabhängigen Sachverständigen geprüft und teilweise auch in seiner Anwesenheit durchgeführt werden:

- Vor der Befüllung der Behälter sollte anhand der mitgelieferten Dokumente und durch Augenschein geprüft werden, ob die Behälter den Anforderungen zu Transport und Dauerlagerung entsprechen.
- Den Befüllvorgang der Transport- und Lagerbehälter sollte der Abfallerzeuger auf der Basis der in der Zulassung bzw. in der UTD-Genehmigung des Transport- und Lagerbehälters festgeschriebenen Vorgaben durchführen. Es sollte durch technische Einrichtungen sichergestellt werden, dass der Füllgrad des Innenbehälters kontrolliert werden kann und keine Überschreitung der maximalen Füllmenge auftritt. Dies kann z. B. mittels Wägen oder Volumenerfassung vorgenommen werden. Der Sachverständige sollte anhand der Dokumente und durch Augenschein die Konformität mit den gesetzlichen Anforderungen und die Richtigkeit der Kennzeichnungen am Behälter prüfen.

- Nach der Befüllung sollte für jeden Behälter eine Probenahme im Beisein des Sachverständigen erfolgen. Dieser sollte sicherstellen, dass eine eindeutige Zuordnung der Laborproben zum Behälterinhalt erfolgt. Er sollte sich außerdem davon überzeugen, dass der Füllgrad der Behälter den Anforderungen entspricht. Zusätzlich zur Prüfprobe für die Untersuchungsstelle sollte je eine Rückstellprobe für den Abfallerzeuger und den Deponiebetreiber genommen werden. Nach Probenahme sollte der Sachverständige den Verschluss des gefüllten Transport- und Lagerbehälters verplomben.
- Die versiegelte Rückstellprobe beim Abfallerzeuger sollte mindestens bis zum anstandslosen Abschluss der Einlagerung in der UTD im Verantwortungsbereich des Abfallerzeugers aufbewahrt werden. Nach entsprechender Information durch den Deponiebetreiber und Rücksprache mit der zuständigen Behörde kann die Rückstellprobe durch den Abfallerzeuger beseitigt werden. Die zweite versiegelte Rückstellprobe sollte dem Deponiebetreiber mit der Anlieferung zur Verfügung gestellt werden, die er entsprechend den Vorgaben nach §8 Abs. 6 DepV aufzubewahren hat. Für die Rückstellprobe sollte dabei ein bruch- und stoßsicheres, gas- und flüssigkeitsdichtes Gefäß verwendet werden, um einer Kontamination des Probenlagers vorzubeugen. Es ist zu überlegen, Rückstellproben für flüssiges Quecksilber ausschließlich oberirdisch, z. B. in dazu geeigneten Gefahrostoffschränken zu lagern, um einen Umgang mit Kleinbehältnissen untertage zu vermeiden. Auch das Austreten von kleinen Quecksilbermengen aus beschädigten Kleinbehältnissen kann untertage zu erheblichen Kontaminationen führen. Nach Ende der vorgeschriebenen Aufbewahrungsfrist, aber frühestens nach Abschluss des Einlagerungsabschnitts, in dem das beprobte Quecksilber eingelagert wurde, kann die Rückstellprobe beim UTD-Betreiber beseitigt werden. Für das Quecksilber aus den Rückstellproben sollten die gleichen Vorschriften Anwendung finden, wie für das beprobte Quecksilber selbst.
- Je Lieferung sollten mehrere Proben analysiert werden, um eine eventuell auftretende Heterogenität des Quecksilbers zu erfassen, z. B. je angefangene 10 t. Der Analysebericht wird dem Deponiebetreiber, dem unabhängigen Sachverständigen und dem Abfallerzeuger zur Verfügung gestellt. Eine Lieferung an die UTD sollte erst erfolgen, wenn das Prüfergebnis des Labors zur Reinheit des Quecksilbers vorliegt. Wenn mindestens eine Probe von den Anforderungen abweicht, so sollten auch die anderen Proben der jeweiligen Lieferung untersucht werden, um diejenigen Behälter zu identifizieren, bei denen eine Überschreitung vorliegt. Wird die Abweichung durch eine Wiederholungsmessung bestätigt, darf eine Dauerlagerung nur nach erneuter Reinigung und positiver Konformitätsanalyse des Quecksilbers erfolgen.

Grundsätzlich ist es unerheblich, wie viele Abfallproduzenten metallisches Quecksilber zur Beseitigung in einer UTD liefern. Hinsichtlich der Überprüfung der einzuhaltenden Abfallcharakteristika ist es jedoch effizienter, wenn die Anlieferung nur von wenigen Abfallerzeugern im Zuge einer sogenannten Sammelentsorgung erfolgte. Diese Vorgehensweise ist durch die Deponieverordnung abgedeckt. Dies hätte den Vorteil, dass die qualitätssichernden Maßnahmen auch zentral - nur von wenigen Abfallerzeugern und unabhängigen Sachverständigen, die mit den besonderen Anforderungen an die Beseitigung von Quecksilber vertraut sind – durchgeführt werden könnten.

5.4.5 Beseitigung von metallischem Quecksilber aus dem Ausland

Das vorgeschlagene Konzept zur Annahmekontrolle kann auch zur Beseitigung metallischen Quecksilbers aus dem Ausland angewendet werden. Prinzipiell sind drei Verfahrensweisen denkbar:

- Die Transport- und Lagerbehälter werden am Standort des Abfallproduzenten beladen und in Anwesenheit eines unabhängigen Sachverständigen beprobt. Nach Prüfung der Einhaltung der Reinheitsanforderungen erfolgt die vorgezogene Annahmekontrolle. Ist diese positiv, erfolgt der Transport zur UTD nach Maßgabe der internationalen Vorgaben für den Transport gefährlicher Güter, z. B. ADR.
- Das Quecksilber wird am Standort des Abfallproduzenten oder des Befüllers nach erfolgreicher Konformitätskontrolle in einen Transportbehälter gefüllt und in Anwesenheit eines unabhängigen Sachverständigen beprobt. Der Transportbehälter wird nach Deutschland transportiert und erst hier zu einem Transport- und Lagerbehälter kombiniert (sofern ein solches Konzept technisch machbar und genehmigt ist) und dann zur UTD transportiert.
- Das zu beseitigende metallische Quecksilber wird zunächst in einem handelsüblichen Transportbehälter an ein deutsches Abfallentsorgungsunternehmen (z. B. Quecksilber-Recycler) geliefert und erst dort in einen zugelassenen Transport- und Lagerbehälter gefüllt. Die vorgezogene Annahmekontrolle erfolgt in Deutschland.

Ein Umfüllen sollte möglichst vermieden werden, kann aber erforderlich sein, wenn die technischen Anforderungen an die Transport- und Lagerbehältern (siehe 5.4.3) durch den Abfallproduzenten im Ausland nicht erfüllt werden konnten.

Unabhängig vom Verfahrensweg ist bei Importen von Abfällen nach Deutschland die Verordnung (EG) 1013/2006 über die Verbringung von Abfällen zu berücksichtigen. Danach hat der Abfallerzeuger die Verbringung von quecksilberhaltigen Abfällen (und anderer Abfallarten) bei der zuständigen nationalen Behörde im Land des Abfallerzeugers zu notifizieren. Eine Verbringung darf erst nach Zustimmung der zuständigen Behörden des Versand- und Bestimmungslandes sowie ggf. von Transitländern erfolgen. Der Abfallerzeuger hat grundlegende Angaben zum Abfall zu machen, insbesondere über den Ursprung und die Zusammensetzung des Abfalls. Außerdem sind die zur Gewährleistung der Transportsicherheit zu treffenden Maßnahmen anzugeben. U. U. können auch Auflagen für die Beförderung von den zuständigen Behörden festgelegt werden.

Ein besonderes Verfahren ist für Quecksilber notwendig, das über den Seeweg transportiert werden muss (wenn kein Landweg vorhanden oder dieser zu aufwendig ist). Derzeit erfolgt der Seetransport nur in Behältern mit maximal 3-l Volumen (Flasks)⁴⁴. Die für die Dauerlagerung vorgesehenen Transport- und Lagerbehälter größeren Volumens können dann erst auf dem Festland befüllt werden. Zu prüfen wäre auch, ob die Lagerbehälter statt aus einem oder wenigen 1-t-Behältern mit Paletten von 3-l-Flasks hergestellt werden können. Die stoffliche Annahmekontrolle wäre in diesem Fall aufwendiger. Um einen repräsentativen Überblick über

⁴⁴ Gemäß den Anforderungen des Internationalen Codes für die Beförderung gefährlicher Güter mit Seeschiffen (IMDG-Code)

die Reinheit des Quecksilbers zu gewinnen, wären mehr Probenahmen notwendig, da sich bei einer Lieferung von 10 t das Quecksilber auf über 300 Flaschen verteilt.

5.4.6 Zwischenlagerung und Transport

5.4.6.1 Zwischenlagerung

Es ist davon auszugehen, dass nicht alle beladenen Transport- und Lagerbehälter zeitnah vom Abfallerzeuger an die UTD transportiert werden können. In diesem Fall muss eine Zwischenlagerung erfolgen. Solange die Lagerung ein Jahr nicht überschreitet, dürften genehmigte Lagerkapazitäten bei den hauptsächlichen Abfallerzeugern (Chlor-Alkali-Anlagen) oder Recyclern bereits bestehen. Nur bei einer Lagerung über ein Jahr hinaus greifen die zusätzlichen Anforderungen der Richtlinie 2011/97/EU des Rates. Hierzu gehören u. a.

- Metallisches Quecksilber ist getrennt von anderen Abfällen zu lagern.
- Die Behälter sind in Sammelbecken zu lagern, die mit einer geeigneten Beschichtung versehen sind, damit sie frei von Rissen und Spalten und undurchlässig für metallisches Quecksilber sind, und die ein für die gelagerte Quecksilbermenge ausreichendes Fassungsvermögen aufweisen.
- Die Lagerungsstätte verfügt über technische oder natürliche Barrieren, die ausreichen, um die Umwelt vor Quecksilberemissionen zu schützen, sowie über ein für die gelagerte Quecksilbermenge ausreichendes Fassungsvermögen.
- Die Böden der Lagerungsstätte sind mit einem Material abzudecken, das gegen Quecksilber beständig ist. Es muss ein Ablauf mit Auffangbecken vorhanden sein.
- Die Lagerungsstätte muss mit einer Feuerschutzanlage ausgestattet sein.
- Die Behälter sind so zu lagern, dass sie sich leicht wieder entnehmen lassen.

Zusätzlich sind folgende Anforderungen zu beachten:

- Auf der Lagerungsstätte ist ein System zur kontinuierlichen Überwachung der Quecksilberdämpfe mit einer Empfindlichkeit von mindestens $0,02 \text{ mg Quecksilber/m}^3$ zu installieren. In Boden- und in Deckennähe sind Sensoren anzubringen. Das System umfasst ein optisches und akustisches Warnsystem. Das System wird jährlich gewartet.
- Die Lagerungsstätte und die Behälter werden mindestens einmal monatlich von einer hierzu befugten Person einer Sichtkontrolle unterzogen. Bei Feststellung undichter Stellen ergreift der Betreiber unverzüglich alle erforderlichen Maßnahmen, um eine Emission von Quecksilber in die Umwelt zu verhindern und die Sicherheit der Quecksilberlagerung wieder herzustellen. Alle undichten Stellen werden als erhebliche nachteilige Auswirkungen auf die Umwelt gemäß Artikel 12 Buchstabe b der Richtlinie 1999/31/EG angesehen.
- Auf der Lagerungsstätte sind Notfallpläne und geeignete Schutzvorrichtungen für die Handhabung von metallischem Quecksilber bereitzuhalten.

5.4.6.2 Transport

Der Transport der Behälter zur UTD erfolgt im Verantwortungsbereich des Abfallerzeugers. Sie erfolgt entsprechend den Bedingungen für gefährliche Güter auf der Straße, Eisenbahn und

Binnenschifffahrt nach erfolgreicher Ausgangskontrolle durch den Abfallerzeuger bzw. durch eine von ihm beauftragte geeignete Transportfirma. Die Anlieferung an die UTD sollte kampagnenweise erfolgen, um die Betriebsabläufe in der UTD optimieren zu können.

5.4.7 Annahmekontrolle in der UTD

Sofern die stofflichen Kontrollen im Sinne § 8 Abs. 4 DepV (Annahmekontrolle) und Abs. 5 (Kontrolluntersuchungen) zum Abfallerzeuger vorgezogen werden, kann sich die Annahmekontrolle am UTD-Standort auf äußere Prüfungen von Behältern und Begleitdokumenten beschränken (§8 Abs. 4, Nr. 1 bis 4):

1. Prüfung, ob für den Abfall die grundlegende Charakterisierung vorliegt.
2. Feststellung der Masse, des Abfallschlüssels und der Abfallbezeichnung gemäß Anlage zur Abfallverzeichnisverordnung.
3. Kontrolle der Unterlagen nach Absatz 3 Satz 5 auf Übereinstimmung mit den Angaben der grundlegenden Charakterisierung (Analysebericht aus der vorgezogenen Annahmekontrolle).
4. Sichtkontrolle der Behälter vor und nach dem Abladen.

Zur Sichtkontrolle würde eine visuelle Kontrolle der Transport- und Lagerbehälter, eine Prüfung der Kennzeichnung der Behälter und der Plomben gehören. Hinzu käme eine Kontrolle, ob der Untersuchungsbericht des unabhängigen Sachverständigen vorliegt und die Einhaltung der Anforderungen an die Reinheit des Quecksilbers bestätigt wurde.

Nach positiv verlaufener Eingangskontrolle gehen die Abfälle wie auch die Transport- und Lagerbehälter in das Eigentum des Deponiebetreibers über.

Bei Feststellung von Abweichungen, d. h. wenn der Transport- und Lagerbehälter nicht den Vorgaben entspricht, sollte der betreffende Transport- und Lagerbehälter räumlich getrennt von den anderen Abfallbehältern gelagert werden. Gemäß §8 Abs. 10 DepV ist die zuständige Aufsichtsbehörde zu informieren. Der zuständigen Aufsichtsbehörde sollte ein Vorschlag über das weitere Vorgehen unterbreitet werden, z. B. Umverpackung für eine Rücksendung an den Abfallerzeuger gemäß den Transportvorschriften.

5.4.8 Oberirdische Pufferlagerung in der UTD

Um die potentielle Gefährdung durch Unfälle mit Transport- und Lagerbehältern zu reduzieren, sollte eine Pufferlagerung entweder vermieden werden oder sich auf einen möglichst kurzen Zeitraum beschränken. Auch wenn diese Zeitspanne sehr begrenzt ist, sollte sich die Ausgestaltung des Lagerbereichs an den Anforderungen zur Lagerung von metallischem Quecksilber orientieren. Ein Eintritt von flüssigem Quecksilber in Boden und/oder Grundwässer sollte sicher ausgeschlossen werden. Die Anforderungen entsprechen den in den Kapiteln 5.3.3 (Mechanischer Lastfall) und 5.3.5 (Brandfall) dargestellten Punkten.

5.4.9 Innerbetrieblicher Transport nach untertage zum Einlagerungsbereich

Um mechanische und thermische Lastfälle mit abgestellten Abfallbehältern zu vermeiden, sollte der innerbetriebliche Transport der Behälter zwischen dem Abfallannahme-Bereich und der untertägigen Einlagerungskammer möglichst unverzüglich und ohne Unterbrechung erfolgen. Eine untertägige Pufferlagerung sollte vermieden werden. Die innerbetrieblichen Transportlose sollen ausschließlich aus den Transport- und Lagerbehältern mit metallischem Quecksilber bestehen, um im hypothetischen Fall eines Unfalls des Transportmittels eine Vermischung von Abfällen zu vermeiden.

5.4.10 Einlagerungsbereich

Das Austreten von metallischem oder gasförmigem Quecksilber im offenen Einlagerungsbereich kann zu einer schwer zu reinigenden Kontamination des Bereichs und zu einer Überschreitung von Arbeitsplatzgrenzwerten führen (siehe Kapitel 5.3.4 und 5.3.9). Es sollten daher technische Maßnahmen ergriffen werden, um Ereignisse zu vermeiden, die zu einem Austreten von Quecksilber im Einlagerungsbereich führen können. Darüber hinaus wird empfohlen, den Einlagerungsbereich und die Einlagerungsabschnitte so zu wählen und auszustatten, dass eine eventuelle Kontamination möglichst begrenzt und der Betrieb der restlichen UTD-Bereiche möglichst unbeeinflusst bleibt.

So sollte als Einlagerungsbereich ein abgesonderter Deponiebereich abseits von anderen Kammern, Strecken und ggf. sonstigen Hohlräumen genutzt werden, der nur für die Dauerlagerung von metallischem Quecksilber verwendet wird. Eine gleichzeitige Einlagerung anderer Abfallarten sollte ausgeschlossen werden. Darüber hinaus wird empfohlen, den Deponiebereich so zu wählen, dass es im Störfall möglich ist, die Wetter so zu führen⁴⁵, dass sich eine luftgetragene Kontamination auf einen möglichst kleinen Deponiebereich begrenzen lässt.

Das Bodenniveau des Einlagerungsabschnitts sollte gegenüber dem Niveau der Zugangsstrecke etwas tiefer gelegt sein, um potentiell freigesetztes metallisches Quecksilber in diesem Bereich auffangen zu können, ohne dass dieses in die Zugangsstrecke gelangen kann.

Auch wenn technische Maßnahmen (Doppelbehälterkonzept) zur Verhinderung einer Quecksilberfreisetzung im Vordergrund stehen, ist eine sorgfältige Überwachung des Einlagerungsabschnitts unabdingbar, um ein Austreten von Quecksilber rechtzeitig zu erkennen und Gegenmaßnahmen einzuleiten. Hierzu sieht die Verordnung 1102/2008 regelmäßige Sichtkontrollen und den Einbau von Dampfdetektoren vor.

Substantiell besteht kein Unterschied zwischen einer offenen Dauerlagerung und einer offenen Langzeitlagerung. Ist geplant, einen Einlagerungsabschnitt ab dem Zeitpunkt der ersten Einlagerung länger als ein Jahr offen zu halten, so sollten auch die gemäß Richtlinie 2011/97/EU und DepV für die Langzeitlagerung⁴⁶ vorgesehenen Maßnahmen Anwendung finden.

⁴⁵ Als Wetterführung wird das System zur verteilenden Versorgung der Grubenbaue mit Frischluft und zum Abführen der verbrauchten Luft bezeichnet. Durch Einbau von Wetterbauwerken (z.B. Schleusen und Türen) lässt sich erreichen, dass bestimmte Grubenteile besser oder schlechter durchströmt werden.

⁴⁶ Bis 15.März 2013 in deutsches Recht umzusetzen

Dann wären zusätzliche Installation, wie eine Feuerschutzanlage, Abdecken der Böden mit einem gegenüber Quecksilber beständigen Material, Aufstellen der Quecksilberbehälter in Sammelbecken u. a. m. vorzusehen.

Es wird empfohlen, die Einlagerung des Quecksilbers kampagnenweise zu gestalten. Nach Abschluss einer Kampagne sollte der jeweilige Einlagerungsabschnitt versetzt und mit einer Mauer verschlossen werden. Prozesse, die später zu einer Freisetzung von Quecksilber aus den Behältern führen, haben dann für den UTD-Betrieb nur noch eine geringe oder keine Relevanz mehr. Als zusätzliche Absicherung wird jedoch vorgeschlagen, potentiellen Folgen geomechanischer Einwirkungen vorzubeugen, entweder durch Nachweis, dass bis zum Ende der Stilllegung nicht mit dem Aufbau eines auslegungsüberschreitenden Druckes auf die Behälter zu rechnen ist oder durch Maßnahmen, die einen Austritt von flüssigem Quecksilber aus dem Einlagerungsabschnitt verhindern (Mulden und Abschlussdämme, siehe Kapitel 5.3.10). Auf eine ausreichende Bewetterung während der Arbeiten in einem offenen Einlagerungsabschnitt ist zu achten.

Ob eine automatische und kontinuierliche Messung der Quecksilberkonzentration in der Luft nach Anhang 1, 1.1.2 ABergV erforderlich ist, sollte auf Grundlage einer Gefährdungsbeurteilung nach § 3 Abs. 1 Satz 5 Nr. 1 ABergV entschieden werden. Angesichts der Empfehlung, die Einlagerung metallischen Quecksilbers nur in störfallfesten Transport- und Lagerbehältern vorzunehmen, erscheint eine Freisetzung von Quecksilber im Normalbetrieb als sehr unwahrscheinlich. Ist zudem geplant, den Einlagerungsabschnitt nur wenige Tage im Rahmen einer Einlagerungskampagne offen zu halten, so kann eine vergleichbare Schutzwirkung erreicht werden, wenn die Konzentrationsmessung mit ortsunabhängigen Geräten erfolgt. Dann sollten die Messungen aber mehrmals täglich vorgenommen werden: vor, während und unmittelbar nach Abschluss der täglichen Arbeiten im Bereich des offenen Einlagerungsabschnitts. Die Messungen sollten sowohl in Bodennähe als auch in Kopfhöhe in unmittelbarer Nähe zu den Abfallbehältern erfolgen. Die Messergebnisse sind aufzuzeichnen und eine angemessene Zeit aufzubewahren. Zusätzlich sollte eine regelmäßige visuelle Kontrolle des offenen Einlagerungsabschnitts erfolgen, täglich, wenn dort Arbeiten vorgesehen sind, sonst mindestens einmal monatlich.

Bei Überschreitung des Arbeitsplatzgrenzwertes von $0,02 \text{ mg/m}^3$ (bei einmaliger täglicher Messung oder als 8h-Mittelwert bei kontinuierlicher Messung durch stationäre Messinstrumente) sind Maßnahmen zu treffen, um eine weitere Exposition von Beschäftigten zu verhindern (z. B. Zugangsrestriktionen, persönliche Schutzausrüstung, veränderte Wetterführung). Es wird empfohlen, eine niedrigere Konzentration (z. B. $0,005 \text{ mg/m}^3$) als Warnschwelle zu definieren, ab der eine eingehende sofortige Prüfung der Kammer und der abgelagerten Container erfolgen muss, um die Quelle der Quecksilberbelastung in der Luft zu ermitteln und abzustellen. Eine signifikant über dem Hintergrundniveau liegende Quecksilberkonzentration in der Luft ist ein Hinweis auf eine Quecksilberfreisetzung aus den Behältern.

Die empfohlenen Maßnahmen sind in Tab. 16 zusammengefasst und werden dort mit den Anforderungen zur zeitweiligen Lagerung gemäß EU-Richtlinie 2011/97/EU verglichen.

Tab. 16: Anforderungen an den Einlagerungsbereich im Rahmen der zeitweiligen Lagerung im Vergleich zur Dauerlagerung

Eigenschaft	Anforderungen für die (zeitweilige) Lagerung von metallischem Quecksilber gemäß Richtlinie 2011/97/EU	Empfohlene Anforderungen für die Dauerlagerung von metallischem Quecksilber
Trennung von anderen Abfällen	Metallisches Quecksilber ist getrennt von anderen Abfällen zu lagern.	Gleiche Anforderung
Vorbeugende Maßnahmen zur Fassung ausgelaufenen Quecksilbers und zur Vermeidung von Emissionen	Die Behälter sind in Sammelbecken zu lagern [...]. Die Böden der Lagerstätte sind mit einem Material abzudecken, das gegen Quecksilber beständig ist. Es muss ein Auslauf vorhanden sein.	Durch kampagnenweise Einlagerung und anschließenden Verschluss werden die Behälter nur kurze Zeit offen gelagert. In dieser Zeit ist ein Versagen der Behälter sehr unwahrscheinlich. Auffangvorrichtungen und Abläufe sind dann entbehrlich. Nach Verschluss des Einlagerungsabschnitts ist das Versagen von Behältern nicht mehr sicherheitsrelevant.
Barrieren	Die Lagerungsstätte verfügt über technische oder natürliche Barrieren, die ausreichen, um die Umwelt vor Quecksilberemissionen zu schützen, sowie über ein für die gelagerte Quecksilbermenge ausreichendes Fassungsvermögen.	Das Vorhandensein einer dauerhaften geologischen Barriere ist die Grundvoraussetzung für die Genehmigung einer UTD. Um ein Austreten aus dem Endlagerbereich während der Betriebsphase zu verhindern, sollen die Einlagerungsabschnitte vom Niveau her etwas tiefer angelegt sein.
Brandschutz	Die Lagerungsstätte muss mit einer Feuer- schutzanlage ausgestattet sein.	Minimierung von Brandlasten und Zündquellen. Ein Entstehungsbrand ist dann nur zu besorgen, wenn sich ein Transportfahrzeug im Einlagerungsabschnitt befindet. Der Brandschutz wird durch die störfallfesten Behälter gewährleistet.
Rückholbarkeit	Die Behälter sind so zu lagern, dass sie sich leicht wieder entnehmen lassen.	Eine Rückholung ist bei der endgültigen Beseitigung durch Dauerlagerung nicht vorgesehen
Kontrolle und Monitoring	Auf der Lagerungsstätte ist ein System zur kontinuierlichen Überwachung der Quecksilberdämpfe mit einer Empfindlichkeit von mindestens 0,02 mg Quecksilber/m ³ zu installieren. In Boden- und Deckennähe sind Sensoren anzubringen. Das System umfasst ein optisches und akustisches Warnsystem. Das System wird jährlich gewartet.	Durch kampagnenweise Einlagerung und anschließenden Verschluss werden die Behälter nur kurze Zeit offen gelagert. Aus diesem Grund wird es als ausreichend betrachtet, die Messungen mehrmals täglich mit ortsunabhängigen Geräten vor, während und nach Abschluss der täglichen Arbeiten im Einlagerungsbereich vorzunehmen. Bei Überschreitung von Schwellenwerten müssen Maßnahmen entsprechend vorbereiteten Maßnahmenplänen erfolgen.
	Die Lagerungsstätte und die Behälter werden mindestens einmal monatlich von einer hierzu befugten Person einer Sichtkontrolle unterzogen [...].	Die Einlagerungsabschnitte sollten nur so kurz wie möglich offen gehalten werden. Sollten sie länger als einen Monat offen stehen, sollte mindestens einmal monatlich eine visuelle Kontrolle erfolgen und gleichzeitig eine Messung der Quecksilberkonzentration erfolgen.

5.4.11 Arbeits- und Betriebssicherheit/ Notfallplan

Beim Betrieb einer UTD steht die Vermeidung von Risiken durch vorbeugende Maßnahmen im Vordergrund. Die zu treffenden Maßnahmen (u. a. zu Explosionsschutz, Brandschutz, Fluchtwegen) werden in §8 und Anhang 1 ABBergV beschrieben und sind Teil der Praxis jedes bergbaulichen Betriebes (siehe Kapitel 5.2.3). Für eine UTD, in der mit Behältern, die Quecksilber enthalten, umgegangen wird, ergeben sich aus der ABBergV u.a. folgende spezifische Anforderungen:

- Der Umgang mit Abfallbehältern, die Quecksilber enthalten, sollte nur durch besonders geschultes Personal erfolgen, das über die spezifischen Risiken, die besonderen erforderlichen Arbeitsabläufe und die geplanten Notfallmaßnahmen unterrichtet ist.
- Die Beschäftigten müssen zudem in der Lage sein, bei unmittelbarer erheblicher Gefahr für die eigene Sicherheit oder die Sicherheit anderer Personen geeignete Maßnahmen zur Gefahrenabwehr und Schadensbegrenzung selbst treffen zu können, wenn die zuständige verantwortliche Person nicht erreichbar ist.
- Außerdem müssen die Beschäftigten bei unmittelbarer erheblicher Gefahr ihre Arbeit einstellen und sich durch sofortiges Verlassen der Arbeitsplätze in Sicherheit bringen können.
- Es sollten Einrichtungen vorhanden sein, um die Konzentration von Quecksilber in der Atmosphäre zu messen.
- Nach Maßgabe einer Gefährdungsbeurteilung sollten auch automatische und kontinuierlich messende Systeme sowie Alarmeinrichtungen eingerichtet werden.
- Arbeitnehmer müssen Zugang zu geeigneten Atemschutz- und Wiederbelebungsgeräten haben. Im Falle von Quecksilber-Dämpfen wären dies Atemschutz-Filtergeräte mit Spezialfilter Hg-P3 (rot-weiß) (VBG 2012).
- Vorbeugende Maßnahmen und die erforderliche Schutzausrüstung sind in einem Gaschutzplan eingehend festzulegen und laufend zu aktualisieren.

Im Notfallplan sollten Maßnahmen und Abläufe definiert werden, die im Falle eines vorhersehbaren größeren Ereignisses im Zusammenhang mit dem Umgang mit Quecksilber (z. B. Fahrzeugbrand) durchzuführen sind. Dieses hat zum Ziel, die Ausbreitung von Quecksilber eindämmen und die Gefährdung von Mensch und Umwelt zu minimieren.

Solche Maßnahmen können z. B. eine veränderte Wetterführung umfassen oder Anleitungen zum Umgang mit beschädigten Transport- und Lagerbehältern. Falls hierfür spezielle technische Mittel erforderlich sind, sind diese einsatzbereit vorzuhalten. Dies kann das Vorhalten von Reservebehältern einschließlich der dazu benötigten Handhabungstechnik beinhalten. Zusätzlich sollten Maßnahmen festgelegt werden, wie u. U. mit potentiell entstehenden Sekundärabfällen umzugehen ist. Weiterhin sollte ein Maßnahmenkatalog für den Fall einer Überschreitung der Grenz- und Schwellenwerte erstellt werden. Mögliche Maßnahmen können eine Rückholung der Abfallbehälter, eine fortdauernde Beobachtung der Messstelle oder einen sofortigen Verschluss der Einlagerungskammer bzw. einen zweiten Verschluss der Einlagerungskammer beinhalten.

Eine Überwachung der Quecksilberkonzentration in der Grubenluft sollte nicht nur in noch offenen Einlagerungsabschnitten, sondern regelmäßig auch an anderen Stellen vorgenommen werden, an denen Quecksilberbehälter gehandhabt werden. Auch hier gilt, dass der Arbeitsplatzgrenzwert von $0,02 \text{ mg/m}^3$ im 8 h-Stunden-Mittel nicht überschritten werden darf. Es wird empfohlen, eine niedrigere Warnschwelle festzulegen, ab der Maßnahmen zur Identifizierung und Eindämmung von Freisetzungen zu erfolgen haben. Zusätzlich wird auch eine regelmäßige oder kontinuierliche Messung der Quecksilberkonzentration im Abwetter am Schachtausgang empfohlen. Zu den Routineüberwachungsmaßnahmen sollte auch die regelmäßige visuelle Inspektion von Pufferlagern gehören, soweit solche vorhanden sind.

5.5 Übersicht über mögliche Zusatzkosten

Die Umsetzung der zuvor diskutierten Sicherheitsmaßnahmen erfordert im Vergleich zur gegenwärtigen Praxis einen zusätzlichen organisatorischen und technischen und damit auch finanziellen Aufwand. Die zusätzlichen Kosten sind vollständig vom Verursacher, also dem Abfallerzeuger, zu tragen oder werden durch den Deponiebetreiber auf diesen weitergeleitet.

5.5.1.1 Einmalige Kosten

- Entwicklung und Zulassung/Genehmigung eines Transport- und Lagerbehälters,
- Akkreditierung mindestens einer Untersuchungsstelle, das die Analyse von elementarem Quecksilber vornimmt,
- Genehmigungsverfahren für die Zwischenlagerung und Errichtung von Zwischenlagerkapazitäten für befüllte Transport- und Lagerbehälter (falls nötig und beim Abfallerzeuger noch nicht vorhanden),
- Anpassung der UTD-Auslegung im Hinblick auf die Einlagerung von metallischem Quecksilber: z. B. Vorbereiten der Einlagerungskammer, Anschaffung und Nutzung von Geräten zur Überwachung der Luftkonzentration, Schulung der Mitarbeiter, Vorhalten von spezifischer Schutzausrüstung, Ersatzbehälter, Anschaffung/ Aufrüstung von Transportfahrzeugen mit Selbstlöscheinrichtungen, Maßnahmen zur Wetterführung,
- UTD-Arbeits- und Betriebsschutz: Überarbeitung von Notfallplänen, Gasschutzplan,
- Verfahren zur Erweiterung der Betriebsgenehmigung hinsichtlich Einlagerung von metallischem Quecksilber,

5.5.1.2 Laufende Kosten

- Herstellung und Bereitstellung der Transport- und Lagerbehälter,
- Befüllung der Transport- und Lagerbehälter beim Abfallerzeuger einschließlich der Ausgangskontrolle,
- Laboranalysen des metallischen Quecksilbers,
- Prüf-/Überwachungstätigkeiten der unabhängigen Sachverständigen,
- Zwischenlagerung der beladenen Transport- und Lagerbehälter,

- Zusatzaufwand beim UTD-Betrieb aufgrund zusätzlicher Sicherheitsanforderungen (verändertes Transportkonzept, kampagnenweise Einlagerung, Luftüberwachung, Wiederholungs-Schulungen), Beseitigung von Rückstellproben.

5.6 Aspekte der praktischen Umsetzung

Insgesamt ist in der EU in den nächsten 40 Jahren mit einem Aufkommen von ca. 11 000 t Quecksilber zu rechnen, das gemäß Quecksilber-Verbotsverordnung 1102/2008 zu beseitigen ist. Weitere Mengen können zur Beseitigung anstehen, wenn aufgrund niedriger EU-interner Nachfrage Quecksilber aus der Behandlung von quecksilberhaltigen Abfällen keinen Markt mehr findet (siehe Kapitel 2.1). Der größte Teil des erwarteten Abfall-Quecksilbers, ca. 8 400 t, fällt zwischen 2011 und 2020 an, pro Jahr also durchschnittlich 840 t.

Wird beispielhaft unterstellt, dass ein Transport- und Lagerbehälter ein Nettogewicht von 1 t metallischen Quecksilbers und ein Bruttogewicht von 2,6 t aufweist, entspricht dies jährlich 840 Transport- und Lagerbehältern. Bei einer angenommenen Menge von 20,8 t je LKW-Ladung (mit je 8 Behältern) ergäben sich pro Jahr 102 Transporte auf der Straße (im Falle der Möglichkeit eines Bahntransports erheblich weniger). Für den innerbetrieblichen UTD-Transport ist der Schachttransport die kapazitätsbegrenzende Größe. Bei Annahme einer Förderkapazität von 10 t⁴⁷ und einer zulässigen Nutzlast von 7,5 t könnten zwei Behälter je Fahrt befördert werden. Bei einem maximalen täglichen Umlauf von 50 Fahrten je 2 Behälter wären 8,4 Tage einer zusammenhängenden Kampagne notwendig, um die Jahresmenge von 840 t Quecksilber einzulagern.

Dies ist nur ein einfaches Rechenbeispiel. Es ist ebenso denkbar, pro Jahr mehrere Kampagnen mit einer jeweils geringeren Behälterzahl durchzuführen. Die Anlieferung sollte in jedem Fall so erfolgen, dass ein direkter Transport zur Einlagerungskammer weitgehend ohne Pufferlagerung möglich ist.

5.7 Optionen zur rechtlichen Umsetzung

Der Umgang mit flüssigem Quecksilber in einer Untertagedeponie birgt zusätzliche Gesundheits- und Umweltrisiken, denen durch organisatorische und technische Maßnahmen begegnet werden muss. An erster Stelle muss die Vermeidung von Situationen stehen, die zu einer Öffnung oder Beschädigung der Transport- und Lagerbehälter und damit zu einer Freisetzung von Quecksilber führen können. Zusätzliche technische Vorkehrungen sind notwendig, um eine Freisetzung von Quecksilber auch im Störfall zu verhindern. Die vorgeschlagenen Maßnahmen bedürfen einer rechtlichen Festlegung. Dies betrifft sowohl europäisches als auch nationales Recht.

5.7.1.1 Reinheitsanforderungen für metallisches Quecksilbers

- In die Deponierichtlinie Anhang II wäre ein neuer Abschnitt einzufügen, der die Reinheitsanforderung für metallisches Quecksilber enthält, das dauergelagert werden soll

⁴⁷ Beispiel Zielitz (Dartsch und Schaub 2003). Herfa-Neurode hat eine Förderkorb-Kapazität von 7 t (Glienke und Baumert 2003).

(über 99,9 Gew.-%), eine analoge Ergänzung wäre für Anhang 3, DepV für Deponien der Klasse IV erforderlich.

- In der DepV wäre eine Prüfmethode zur Charakterisierung metallischen Quecksilbers festzulegen⁴⁸, das bei der Konformitätskontrolle und der vorgezogenen Annahmekontrolle zum Tragen kommt.
- An gleicher Stelle (Deponierichtlinie und DepV) sollte festgelegt werden, dass das Quecksilber frei sein sollte von wässrigen, öligen oder festen Phasen. Dies sollte durch visuelle Inspektion und durch Anwendung eines qualitativen Nachweises auf Wasser geprüft werden.

5.7.1.2 Transport- und Lagerbehälter sowie Konformitätskontrolle

- In der Deponierichtlinie wären im Anhang II Anforderungen an den Transport- und Lagerbehälter zu definieren (analog zum neuen Abschnitt 6 in Anhang II zur Lagerung). Die Anforderungen sollten analog zu den Anforderungen für die zeitweilige Lagerung in der Richtlinie 2011/97/EU bzw. Richtlinie 1999/31/EG (Anhang II Abschnitt 6 B und C) die Korrosionsbeständigkeit, Materialwahl, Kennzeichnung und Füllungsgrad und Begleitdokumente umfassen.
- Zusätzlich sind jedoch für die Deponierichtlinie Anforderungen hinsichtlich der Störfallfestigkeit zu empfehlen: Es sollten nur solche Behälter für die Dauerlagerung zugelassen werden, die bei Annahme technisch nicht auszuschließender betrieblicher Störfälle (z. B. Aufprall, Absturz, Fahrzeugbrand) mit mechanischer und zeitlich begrenzter thermischer Belastung in der Lage sind, ein Auslaufen oder Entgasen zu verhindern oder so gering zu halten, dass eine Gefährdung der Arbeitssicherheit aufgrund des freigesetzten Quecksilbers nicht zu besorgen ist. Die genaue Festlegung der Auslegungstörfälle (z. B. Fahrzeugbrand nach Aufprall untertage, Behälterabsturz bei Be-, Um- und Abladeprozessen untertage) kann bereits in der Deponierichtlinie erfolgen oder der DepV überlassen bleiben. Die Definition der Parameter (Aufprall-Geschwindigkeit, Fallhöhe, Branddauer, Temperaturkurve (z. B. analog Schacht Konrad) könnte innerhalb einer Vollzugshilfe durch die Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) geschehen. Sie muss aber im Einzelfall im Rahmen des Genehmigungsverfahrens anlagenspezifisch durch den Anlagenbetreiber in Absprache mit der Genehmigungsbehörde erfolgen.
- Die Zulassung des Transport- und Lagerbehälters für den öffentlichen Transport kann nach geltenden Vorschriften (ADR usw.) erfolgen.
- Zusätzliche Anforderungen an den Transport- und Lagerbehälter ergeben sich ggf. aus den betrieblichen Besonderheiten (z. B. Förderkorb-Dimensionierung) einzelner Anlagen (z. B. Maße, Masse und Kennzeichnung der Behälter). Sie werden durch die UTD-Betreiber definiert.
- In der DepV (z. B. §6 oder in einem neuen Anhang) wäre festzulegen, dass die Transport- und Lagerbehälter ausschließlich mit metallischem Quecksilber der geforderten Reinheit befüllt werden dürfen. Dies sollte durch eine zuvor vorgenommene Konformitätskontrolle belegt werden.

⁴⁸ Bereits vorgesehen durch neuen Anhang 6 (Stand Oktober 2012)

5.7.1.3 Vorgezogene Annahmekontrolle

- In der Deponierichtlinie wäre das Annahmeverfahren im Anhang II zu beschreiben (analog zum neuen Abschnitt 6 Teil C für die zeitweilige Lagerung). Die Entsprechung befindet sich in §8 DepV (z. B. in ähnlicher Weise wie die besondere Behandlung asbesthaltiger Abfälle). Die Regelung sollte ausführen, dass auf eine Annahmekontrolle nach §8 Abs. 4 Satz 1 Punkt 5 und stichprobenartige Kontrollen nach §8 Abs. 5 beim Deponiebetreiber verzichtet werden kann, wenn eine vorherige Kontrolle des Quecksilbers auf Identität und Reinheit beim Abfallerzeuger oder am Ort der Befüllung der Transport- und Lagerbehälter stattgefunden hat.
- Die vorherige Kontrolle sollte im Beisein eines unabhängigen und fachkundigen Sachverständigen vorgenommen werden und die Probenahme, Kennzeichnung der Behälter und der Proben und die Verplombung der Abfallbehälter umfassen. Eine Dauerlagerung sollte nur erfolgen, wenn die Reinheit durch eine akkreditierte Untersuchungsstelle bestätigt wurde und der Prüfbericht der Lieferung an die Deponie beiliegt.

5.7.1.4 Annahmekontrolle in der UTD

- Die Anforderungen an die Annahmekontrolle für die Dauerlagerung von Quecksilber in Anhang II Abschnitt 6 C und der Bescheinigung in Anhang II Abschnitt 6 C und D der Deponierichtlinie (Reinheitsanforderung, Kontrolle der Behälter, Prägestempel, Plakette) können auch auf die Dauerlagerung übertragen werden. Die Bescheinigung sollte zusätzlich das Prüfergebnis der Untersuchungsstelle zur Reinheit des Quecksilbers und den Bericht des unabhängigen Sachverständigen zur Probenahme und Versiegelung enthalten.

5.7.1.5 Betriebssicherheit und Gesundheitsschutz

Anforderungen an die Betriebssicherheit ergeben sich bereits aus der Anwendung der ABBergV, sollten aber analog zu den Anforderungen für die Langzeitlagerung von Quecksilber in einem neuen Abschnitt im Anhang III der Deponierichtlinie verankert werden. Sie sollten folgende Punkte umfassen:

- Anforderungen zur Überwachung, Inspektion und zu Notmaßnahmen (entsprechend Deponierichtlinie Anhang III, Abschnitt 6 A). Es sollte festgelegt werden, dass, solange an bestimmten Orten mit befüllten Quecksilber-Behältern umgegangen wird, dort Messungen der Quecksilberkonzentration in der Luft vor Beginn, während und nach Ende der Arbeiten vorzunehmen sind. Offene Einlagerungsabschnitte sollten mindestens einmal monatlich visuell kontrolliert werden und bei Vorliegen von Indizien, dass Quecksilber ausgetreten ist, Maßnahmen zur Verhinderung von weiteren Freisetzungen und zur Reinigung kontaminierter Bereiche getroffen werden (in DepV z. B. zu verankern im Anhang 5, 3.2 DepV- Mess- und Kontrollprogramm).
- Bestehende Notfallpläne sollten hinsichtlich potentieller Unfälle mit Quecksilber-Freisetzungen ergänzt und Maßnahmen zum Schutz der Beschäftigten vorbereitet werden (z. B. in Anhang 5 Abs. 5 DepV). Es sollten Vorkehrungen getroffen werden, dass im Falle einer Quecksilberfreisetzung Maßnahmen getroffen werden können, um eine Ausbreitung effektiv und schnell einzugrenzen und ausgetretenes Quecksilber wieder einzusammeln.

- Anforderungen an den innerbetrieblichen Transport und den Brandschutz. In der Deponierichtlinie sollte im Anhang 1, Nr. 5 (Umsetzung im Anhang 5, Absatz 5 DepV) festgelegt werden, dass Abfälle, die aus flüssigem Quecksilber bestehen, so zu handhaben und einzulagern sind, dass von ihnen keine Emissionen ausgehen. An dieser Stelle könnte auf Maßnahmen verwiesen werden, die zum Erreichen dieses Ziels beitragen (z. B. Nutzung besonderer Transport- und Lagerbehälter, Maßnahmen zur Erhöhung der Sicherheit beim innerbetrieblichen Transport - Einbahnregelung, Höchstgeschwindigkeit -, Selbstlöschanlagen, besonders vorbereitete Einlagerungskammern, kampagnenweise Einlagerung von Quecksilber mit anschließendem Versatz und Abmauern von Einlagerungsabschnitten).
- Es sollte außerdem festgelegt werden, dass in der Nähe offener Einlagerungsabschnitte Brandlasten minimiert und potentielle Zündquellen weitest möglich entfernt werden sollten. Auch sollte es durch geeignete Anlage von Wetterbauwerken möglich sein, die Ausbreitung potentiell entstehender Brandgase zu unterbinden.
- Weitere Anforderungen ergeben sich aus anderen Rechtsinstrumenten wie der Allgemeinen Bundesbergverordnung, der Gefahrstoffverordnung und der dazugehörigen Technischen Regeln (TRGS 900) sowie der Arbeitsstättenverordnung. Es ist Aufgabe der zuständigen Aufsichtsbehörden, die Einhaltung dieser Vorschriften auch im Hinblick auf den Umgang mit metallischem Quecksilber zu überwachen und ggf. eine Verbesserung des betrieblichen vorsorgenden Gesundheitsschutzes anzuordnen.

5.7.1.6 Anforderungen an den Einlagerungsbereich

- Es wird empfohlen festzulegen, dass Abfälle, die aus metallischem Quecksilber bestehen, in einem separaten Einlagerungsbereich zu lagern sind. Die Einlagerung von Quecksilber sollte kampagnenweise erfolgen. Nach Ende einer Kampagne sollten die Einlagerungsabschnitte möglichst kurzfristig versetzt und verschlossen werden. Die Abschnitte sollen so beschaffen sein, dass im Falle einer Beschädigung von Behältern flüssiges Quecksilber nicht aus der Einlagerungskammer herausfließen kann.

6 Risiken beim Umgang mit stabilisiertem Quecksilber während der Betriebsphase und Maßnahmen zu deren Vermeidung

6.1 Mögliche Abfalleinbringungskonzepte

Quecksilbersulfid wird als Feststoff bereits nach gültigen Rechtsvorschriften in Untertagedeponien und Versatzbergwerken eingelagert. Soweit bekannt, erfolgt die Einlagerung derzeit vornehmlich trocken (in Fässern oder Bigbags). Daneben sind zwei weitere Einlagerungstechniken denkbar, die in Untertagedeponien bzw. Versatzbergwerken eingesetzt werden: Spülversatz und Pumpversatz.

6.2 Trockene Einlagerung

Als pulverförmiger Feststoff (DELA) oder auch als monolithisches Produkt (MAYASA) kann Quecksilbersulfid nach gegenwärtiger Genehmigungslage in jedem für die jeweilige Untertagedeponie zugelassenen Behälter angenommen und eingelagert werden.

Beim Umgang mit Quecksilbersulfid sind verschiedene Störfälle denkbar, die zu einer Freisetzung von Quecksilbersulfid bzw. Quecksilber führen können, v.a.

- Mechanischer Lastfall übertage,
- Mechanischer Lastfall untertage,
- Thermischer Lastfall übertage,
- Thermischer Lastfall untertage.

Sollten die Abfallbehälter übertage oder untertage beschädigt werden, so ist ein Austreten pulverförmigen Quecksilbersulfids denkbar. Als schweres Pulver verbleibt es jedoch am Ort des Austritts und kann dort mit einfachen Mitteln (Schaufel, Bleche) aufgenommen werden. Das Anlegen persönlicher Schutzausrüstung (Schutzbekleidung, Filtermaske) ist ratsam, um das Einatmen des Staubes zu vermeiden. Weitere Gefahren gehen von Quecksilbersulfid nicht aus, da es keine gasförmigen Emissionen aufweist. Der monolithische stabilisierte Quecksilberabfall würde wegen seiner hohen Festigkeit bei einer einfachen Beschädigung des Behälters nicht austreten, es sei denn die Beschädigung wäre so stark, dass der Monolith selbst beschädigt und aufgebrochen werden würde. In diesem Fall ließen sich evtl. freigesetzte Abfallmengen leicht aufnehmen.

Sollte es zu einem Brand des Transportfahrzeuges untertage kommen, so ist unabhängig von der Abfallart eine thermische Belastung der Abfallgebinde nicht auszuschließen. Übliche Abfallbehälter (Fässer, Säcke, Container) böten dabei nur geringen Schutz. Die Wandstärken sowohl von Plastiksäcken (Bigbags) als auch von Fässern sind so gering, dass mit einer signifikanten Verzögerung der Aufheizung nicht zu rechnen ist.

Wie oben dargestellt wurde, zersetzt sich Quecksilbersulfid bei erhöhten Temperaturen teilweise in die Elemente oder wird durch Sauerstoff zu Quecksilber und Schwefeldioxid oxidiert.

Die Aufheizung und Zersetzung eines kompakten Abfallkörpers dürfte langsamer als im Laborversuch mit kleinen Mengen erfolgen. Dennoch ist anzunehmen, dass eine einstündige thermi-

sche Beaufschlagung mit 800 °C zu einer weitgehenden oder vollständigen Zerstörung der Behälter und zu einer umfangreichen Zersetzung von Quecksilbersulfid führt. Welche Quecksilberkonzentration sich aufgrund einer thermischen Beaufschlagung eines ggf. mechanisch beschädigten, offenen Behälters ergibt, hängt neben der Branddauer und Brandtemperatur von der Gesamtmenge des Quecksilbers, dem beeinflussten Hohlraumvolumen und der Art der Beschädigung am Behälter ab. Folgende Beispielrechnung mag als Orientierung dienen:

Bei einem Transport von 4 t Quecksilbersulfid würden bei Annahme einer ungehinderter Luftzufuhr zum Abfall, einem beeinflussten Hohlraumvolumen von 25 000 m³ und einer 60-minütigen Aufheizung auf 165 °C $1,4 \cdot 10^{-5}\%$ ⁴⁹ des Quecksilbers zersetzt. Dies entspricht einer Masse von 571 mg und reicht aus, um die Konzentration von Quecksilber in der Luft auf 0,023 mg/m³ zu heben. Bleiben die Behälter hingegen dicht, ist die Masse des zersetzten Quecksilbers minimal und obendrein ohne Relevanz, da kein Quecksilber freigesetzt wird.

Bei Anwesenheit von Luftsauerstoff wird Quecksilbersulfid ab ca. 250-300 °C zu Schwefeldioxid und Quecksilber oxidiert (siehe Kapitel 3.3). Die Folge sowohl einer Zersetzung als auch einer Oxidation wäre analog zum Verhalten elementaren Quecksilbers eine weiträumige Kontamination des Grubengebäudes.

Quecksilbersulfid stellt im Vergleich zu anderen Abfallarten eine Besonderheit dar, da es vollständig oder im Falle eines gemischten stabilisierten Produkts (z. B. von MAYASA) zum großen Teil aus einer thermisch zersetzbaren Substanz besteht. Typische quecksilberhaltige Abfälle wie kontaminierte Böden, Schlämme, Gasreinigungsrückstände oder Bauschutt enthalten hingegen im Wesentlichen silikatische Materialien oder andere anorganische Substanzen, die bei 800 °C weiterhin stabil sind. Ein Großteil der thermischen Energie wird dann zur folgenlosen Aufheizung der inerten Bestandteile verbraucht. Quecksilber-Verbindungen in Abfällen unterliegen aber ebenso der Zersetzung wie reines Quecksilbersulfid. Wie hoch Quecksilber-Freisetzungen im Einzelfall wären, hängt sehr vom Abfall ab und kann ohne eingehende, auch experimentelle Untersuchung nicht vorausgesagt werden. Das gleich gilt für Emissionen anderer Abfälle, die Stoffe enthalten, die sich bei Brandtemperaturen zersetzen können.

Wenn das diskutierte Brand-Szenario zugrunde gelegt wird, reichen die derzeit verwendeten Abfallbehälter (Bigbags, Fässer) nicht aus. Auch hier wäre die Verwendung eines Mehrbarrieren-Systems anzuraten, in dem die eigentlichen Abfallbehälter in eine thermisch isolierende Umverpackung gestellt werden. Zu prüfen wäre, ob eine ausreichende Reduzierung der Quecksilberfreisetzung auch durch Zementierung des Quecksilbersulfids erreichbar ist. Bei schwach radioaktiven Abfällen wird eine Zementierung als ausreichend angesehen um selbst beim auslegungsgemäßen Brandfall eine Unterschreitung der Störfallplanwerte zu erreichen (Endlager Morsleben, ISTEK 2006). Ebenfalls zu prüfen wäre, ob die Nutzung von geschlossenen Transportcontainern für den innerbetrieblichen Transport, wie sie z. B. in der UTD Zielitz zum Einsatz kommen, bereits eine ausreichende thermische Isolation bietet.

Alternativ wäre der Einsatz von Transportfahrzeugen mit Selbstlöschanlagen zu überlegen. Diese sollten in der Lage sein, Entstehungsbrände automatisch zu bekämpfen oder zumindest

⁴⁹ Eigene Rechnungen auf Basis der Geschwindigkeitskonstante aus Leckey und Nulf (1994)

die Behälter auch im Brandfall so weit zu kühlen, dass sich das Quecksilbersulfid nicht in nennenswertem Umfang zersetzen kann ($<129^{\circ}\text{C}$), bis der Fahrzeugbrand selbst durch Einsatzkräfte gelöscht werden kann (siehe auch Kapitel 5.3.6 Brandfall untertage).

6.3 Spülversatz

Beim Spülversatz wird Abfall mit konzentrierter Salzlösung (sog. Restlauge) gemischt und in besonders vorbereitete Kammern gespült, wo er sich absetzt. Die überstehende Lösung wird abgepumpt und im Kreislauf für weiteren Versatz genutzt. Diese Technik ist in Versatzbergwerken, z. B. Bleicherode im Einsatz. Von einer Anwendung mit Quecksilbersulfid ist derzeit nichts bekannt.

Durch die Reaktion von Quecksilbersulfid mit Luftsauerstoff im Schlamm kann es zur Bildung von elementarem Quecksilber kommen, das sich einerseits in der Lauge löst, andererseits an die Luft abgegeben wird. Wird die zur Spülung verwendete konzentrierte Lauge im Kreislauf genutzt, kann es zur Anreicherung von Quecksilber in der Lauge kommen. Zu beachten ist, dass Quecksilber an vielen Oberflächen sorbiert und zu einer Kontamination von Geräten führen kann. Die tatsächlich zu befürchtenden Konzentrationen von Quecksilber in der zurückgeführten Restlösung oder im Gasraum lässt sich derzeit nicht abschätzen.

6.4 Pumpversatz

Beim hydraulischen oder Pumpversatz wird Abfall mit abbindefähigen Zuschlagsstoffen (z. B. Mörtel) und Salzlösungen vermischt und in Kammern gepumpt, wo er sich verfestigt. Hierbei ist zu beachten, dass Quecksilbersulfid in sehr alkalischen Systemen, außer unter extrem stark reduzierenden Verhältnissen, nicht stabil ist und leicht zu elementarem Quecksilber und Hydrosulfid oxidiert. Anschließend kann es zur Freisetzung von elementarem Quecksilber in die verdrängte Grubenluft kommen. Das Pumpversatz-Verfahren wird z. B. in der UTD Sondershausen angewandt. Von einer Anwendung mit Quecksilbersulfid ist derzeit nichts bekannt.

6.5 Schlussfolgerung

Festes Quecksilbersulfid wird bereits jetzt in Untertagedeponien beseitigt. Seine Handhabung birgt im Vergleich zu anderen festen Abfallarten nur wenige zusätzliche Risiken. Da es bei üblichen Umgebungsbedingungen keinen signifikanten Dampfdruck besitzt und fest ist, ist selbst im Störfall mit rein mechanischer Beaufschlagung nur mit geringen und räumlich eng begrenzten Quecksilberfreisetzungen zu rechnen. Es ergeben sich jedoch zusätzliche Risiken im Brandfall, wenn es gleichzeitig zu einer Beschädigung der Behälter kommt. Dann ist mit einer thermischen Zersetzung von Quecksilbersulfid und bei Luftzutritt auch mit einer Oxidation zu rechnen. In beiden Fällen wird gasförmiges Quecksilber freigesetzt.

Aus diesem Grund wird, wie auch beim metallischen Quecksilber, vorgeschlagen, doppelwandige Transport- und Lagerbehälter einzusetzen, die in der Lage sind, im thermischen Lastfall eine Freisetzung von Quecksilbersulfid zu verhindern. Alternativ wäre die Wirkung einer vorherigen Verfestigung mit Zement oder die Nutzung von Selbstlöschanlagen zu prüfen.

Für den Pump- und Spülversatz lässt sich derzeit nicht abschätzen, an welchen Stellen und in welchen Mengen Quecksilber freigesetzt werden kann. Grundsätzlich ist der nasse Versatz als problematisch anzusehen, da Quecksilbersulfid schon während der Vermischung mit Salzlösungen instabil wird und es zur Freisetzung von elementarem Quecksilber kommen kann. Diese potentielle Risikoquelle kann durch trockene Einbringung vermieden werden.

7 Langfristiges Verhalten von abgelagertem Quecksilber nach Stilllegung und Verschluss der Untertagedeponie

7.1 Szenarien zur langfristigen Entwicklung

7.1.1 Planmäßige Entwicklung - trockener vollständiger Einschluss

Entsprechend der Deponieverordnung ist bei Untertagedeponien im Salz vor einer Betriebsgenehmigung der Nachweis des vollständigen Einschlusses zu führen. Das heißt, dass auf Grundlage geotechnischer Überlegungen gezeigt werden muss, dass die abgelagerten Abfälle nach der Stilllegung der Untertagedeponie dauerhaft und nachsorgefrei von der Biosphäre isoliert sind. Ein dauerhafter Einschluss wird erreicht, wenn die geologischen und technischen Barrieren das Eindringen von Lösungen aus dem Deckgebirge in den Ablagerungsbereich bzw. ein Austreten von Schadstoffen aus der UTD dauerhaft verhindern. Wenn keine Lösung in Kontakt mit den Abfällen tritt, kann es nicht zu einer Mobilisierung von Schadstoffen über die Lösungsphase kommen. Sind die geologischen und technischen Barrieren lösungsdicht, so sind sie in aller Regel auch gasdicht. Es gibt nur wenige Ausnahmen bei technischen Barrieren, die so ausgelegt sind, dass sie zunächst gasdurchlässig sind und erst durch Konvergenz des Salzes - oder durch (hypothetisch) zutretende Lösungen - gas- und lösungsdicht werden (z. B. der „Selbstverheilende Salzversatz“, Herbert et al. 2005). Diese werden aber immer in Kombination mit gasdichten Barrieren eingesetzt. Aus diesem Grunde ist auch eine Ausbreitung von Schadstoffen über den Gaspfad im Falle eines vollständigen Einschlusses auszuschließen.

Die in die Untertagedeponie eingebrachten Abfälle haben selbst die Aufgabe, auf längere Sicht stabilisierend auf die Standsicherheit von Hohlräumen zu wirken (Anhang 2, 2.1.4 Satz 1 Punkt 3 DepV). Unverpacktes metallisches Quecksilber hat als Flüssigkeit keine mechanische Stabilität und entfaltet daher auch keine Stützwirkung und trägt nicht zur Stabilisierung von Hohlräumen bei. Da die Einlagerung aber grundsätzlich in festen Behältern erfolgen soll, sollte die Analyse der geomechanischen Stabilität am System Behälter/Quecksilber/Versatz erfolgen. Nach erfolgtem Versatz kann das System als Feststoff-Mischung mit Inseln aus Flüssigkeiten angesprochen werden. Kommen die zuvor vorgeschlagenen Transport- und Lagerbehälter zum Einsatz, dann kann die geforderte langfristige geomechanische Stabilität durch die mit Versatz umschlossenen Abfallbehälter gewährleistet werden. Für jedes gewählte Behälterkonzept bedarf es jedoch noch eines gesonderten Nachweises.

Ein weiterer langfristiger Prozess ist die Gasfreisetzung aufgrund der Korrosion metallischer Behältermaterialien. Bei planmäßiger Entwicklung kommt es nicht zu einem Lösungszufluss zu den abgelagerten Abfällen, daher findet Korrosion nur in sehr begrenztem Maße durch Verbrauch des Luftsauerstoffs und ggf. vorhandener Restfeuchte statt. Die Gasfreisetzung ist in diesem Fall vernachlässigbar.

7.1.2 Gestörte Entwicklung - Lösungszutritt aus begrenzten Lösungseinschlüssen

Beim Auffahren von Hohlräumen in Salzgesteinen werden gelegentlich begrenzte Lösungsvorkommen angetroffen („Laugentaschen“), die aus der Zeit der Bildung der Salzformation stammen und nicht im Kontakt mit dem Deckgebirge stehen (Keller 2007). Es ist nicht aus-

zuschließen, dass bei der langfristigen Entwicklung einer stillgelegten und verschlossenen UTD zuvor unentdeckte Lösungsvorkommen durch Setzungsbewegungen aktiviert und in einzelne Einlagerungsbereiche fließen können. Die Größe potentiell vorhandener Lösungsvorkommen ist standort- und formationsabhängig. Für die Szenarienanalyse Gorleben wurden z. B. mehrere hypothetische Laugentaschen in der Größe von jeweils 100 m³ unterstellt (Buhmann et al. 2008a). Solange es nicht gleichzeitig oder anschließend zu einem kombinierten Versagen von Strecken- und Schachtverschlüssen kommt, kann zwar Quecksilber mobilisiert werden, bleibt aber räumlich auf den Einlagerungsbereich beschränkt. Die Langzeitsicherheit ist dann weiterhin gewährleistet.

Hiervon unabhängig ist die Wirkung der zutretenden Lösung auf die metallischen Behältermaterialien zu sehen. Diese sind gegenüber Salzlösungen nicht stabil und korrodieren unter Wasserstoffbildung zu Metalloxiden und -hydroxiden. Dieser Prozess ist aber nicht abhängig vom Inhalt der Behälter und somit auch nicht vom Quecksilber. Tatsächlich ist ein Großteil der in Untertagedeponien abgelagerten Abfälle in Stahlfässern oder Stahlkisten verpackt. Bei Gesamtkapazitäten von einigen Hunderttausend bis Millionen m³ je UTD-Standort spielen die durch Quecksilberbehälter (max. 11 000 t Hg in 40 Jahren) eingebrachten Metallmengen eine untergeordnete Rolle. Ein signifikantes zusätzliches Risiko entsteht durch die Quecksilberbehälter nicht.

7.1.3 Gestörte Entwicklung – Versagen technischer Barrieren und Lösungszufluss aus dem Deckgebirge

Erfahrungen der vergangenen Jahre haben verschiedentlich gezeigt, dass es selbst bei vorheriger Annahme eines sicheren Betriebes und eines vollständigen Einschlusses zu außerplanmäßigen Ereignisabläufen kommen kann. So werden seit Ende der 1980er Jahre verstärkte Lösungszuflüsse im Endlager für radioaktive Abfälle, der Schachanlage Asse II beobachtet, obwohl in früheren Jahren die Standfestigkeit des Grubengebäudes und dessen Abdichtung gegen das Deckgebirge immer wieder bestätigt worden sind (z. B. Dohnanyi 1972⁵⁰). Im Endlager für radioaktive Abfälle Morsleben (ERAM), das noch 1997 als gefahrungsfrei eingestuft wurde (BMU 1997), kam es in den Folgejahren zum Teileinsturz von Kammern, worauf 2001 das Bundesamt für Strahlenschutz unwiderruflich auf die Einlagerung verzichtete, da „die weitere Einlagerung radioaktiver Abfälle sicherheitlich nicht mehr vertretbar war“ (BfS 2010a). Sowohl im Endlager Asse als auch im Endlager Morsleben tritt das Wirtsgestein Salz in Form so genannter Salzstöcke auf, so dass die geologische Gesamtsituation mit den bestehenden Untertagedeponien, z. B. Herfa-Neurode nur wenig vergleichbar ist. An diesem Standort ist die Salzlagerstätte noch in ihrer ursprünglichen, flachen Lagerung ausgebildet (Baumert und Glienke 2003). Der Abbau von Kalisalzen fand und findet in großer Tiefe statt und die Kaliflöze sind von über 100 m mächtigen Steinsalzschichten überlagert. Die Salzlagerstätten der Asse (BfS 2010b) und des ERAM (BfS 2000) treten hingegen in steiler bzw. gefalteter Lagerung auf. Das hat in der Bergbauvergangenheit der beiden Standorte dazu geführt, dass der Abbau von Kalisalzen extensiv und teilweise bis an den Rand der Salzlagerstätte durchgeführt wurde. Die verbliebene

⁵⁰ „Das Eindringen von Wasser kann mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden“; Klaus von Dohnanyi war 1972 Parlamentarischer Staatssekretär im Bundeswissenschaftsministerium.

Restmächtigkeit der Salzsichten beläuft sich auf nur wenige Meter und ist unter dem Einfluss der Konvergenz und Setzungsbewegungen im Salzstock wenig stabil. Dies führte im Beispiel Asse zu akuten Lösungszuflüssen (GRS und Colenco 2006).

Gesondert diskutiert werden muss der Fall der Untertagedeponie Stocamine (Wittelsheim, Frankreich). Die Anlage wurde in einem Teil eines Elsässischen Kalibergwerks errichtet und 1999 in Betrieb genommen. Die Stocamine musste jedoch schon wenige Jahre später (2002) als Folge einer in Brand geratenen Abfallkammer (Selbstentzündung eines Abfalls) und nach monatelangen Löscharbeiten geschlossen werden (Caffet und Sauvalle 2010, COPIL 2011). Auch die unterirdisch verbundene, noch aktive Kaligrube musste zur gleichen Zeit ihren Betrieb stilllegen. Seither wird untersucht, wie mit dem Bergwerk und den Abfällen umzugehen ist. Im Zuge einer erneuten Bewertung der geologischen Situation von Stocamine wurde klar, dass ein Zufluss von Grundwasser in die Anlage entgegen früheren Annahmen nicht zu verhindern ist. Selbst der Einbau technischer Barrieren wurde als nicht ausreichend angesehen, um den Austritt gefährlicher Stoffe aus dem UTD-Bereich in das Grundwasser auf Dauer zu verhindern. Als besonders kritisch wurden quecksilberhaltige Abfälle identifiziert. Diese Abfälle, die ca. 50 t Quecksilber enthalten, würden laut Berechnungen einer Expertenkommission nach vollständiger Flutung des Grubengebäudes zu einer Quecksilberkonzentration von bis zu 7 g/l in der Salzlösung führen. Eine Verseuchung des Grundwassers mit Quecksilber konnte nicht ausgeschlossen werden. Die Expertenkommission empfahl daher im Juli 2011, mindestens die quecksilberhaltigen Abfälle zurückzuholen und anschließend die UTD und das Kalibergwerk zu versiegeln (COPIL 2011, Nückles 2011).

Es soll in vorliegender Studie nicht der Versuch unternommen werden, die Wahrscheinlichkeit ähnlicher Ereignisabläufe bei deutschen Untertagedeponien zu bewerten. Die Unterschiede in den geologischen Lagerungsverhältnissen und in der geologischen Gesamtsituation lassen erwarten, dass das Risiko eines Lösungseinbruches aus dem Deckgebirge für deutsche UTD-Standorte wesentlich kleiner oder sogar vernachlässigbar ist. Dennoch wird für den Zweck von Sicherheitsbetrachtungen in diesem Vorhaben ein solcher, wenn auch nur hypothetischer Störfall diskutiert.

7.2 Potentielle Ausbreitungsmechanismen

7.2.1 Vorbemerkung

Nach Ende der Betriebsphase und vollständigem Einschluss der Abfälle im Salzgestein sind die Abfälle und damit auch das Quecksilber von der Biosphäre isoliert. Langfristig isoliert bleiben sie dann, wenn der vollständige Einschluss auch auf Dauer erhalten bleibt. Die geologische Entwicklung einer UTD in der Nachbetriebsphase kann theoretisch den zunächst vollständigen Einschluss zu einem nicht näher definierbaren Zeitpunkt auch unvollständig werden lassen. Ein solcher Fall kann beispielsweise durch Bewegung der Abfälle im Salzgestein (Absinken) auftreten oder wenn sich neu entwickelnde Wegsamkeiten im Bereich der technischen und geologischen Barrieren auftreten, die zu einem Lösungskontakt mit den Abfällen führen.

Bislang wurden nur wenige wissenschaftlich fundierte Überlegungen zum langfristigen Verhalten von Quecksilber nach Ende der Betriebsphase angestellt. In einer schwedischen

Studie wurde z. B. angeführt, Salzgestein eigne sich nicht zur Dauerlagerung von Quecksilber, da dieses wegen der großen Dichtedifferenz absinken oder aufgrund von Konvergenz ausgepresst werden könnte (Statens Offentliga Utredningar 2008, in BiPRO, 2010). Da praktische Erfahrungen mit der Dauerlagerung von Quecksilber fehlen, erfolgt eine Beurteilung denkbarer Prozesse in der Nachbetriebsphase auf der Basis von Untersuchungen zur Endlagerung radioaktiver Abfälle in Salzformationen.

7.2.2 Ausfall geologischer und technischer Barrieren und Auspressen von Fluiden aus einer UTD

Nach vollständigem Einschluss sind die abgelagerten Abfälle in der UTD allseitig von Salzgestein und technischen Barrieren umschlossen. Selbst in diesem Zustand geht die Konvergenz des Salzgesteins und des Versatzmaterials noch weiter, bis der Porenraum im Einlagerungsbereich praktisch vollständig verschwunden ist (Tix und Hirsekorn 1996). Die Konvergenz wirkt von allen Richtungen auf die Abfallgebinde und stabilisiert diese am Einlagerungsort. Dies ist allerdings nur dann der Fall, wenn das die Abfälle umgebende Salzgestein gleiche mechanische Eigenschaften aufweist. Mächtige Anhydritlagen können beispielsweise zu ungleichmäßiger Konvergenz führen. Dies zeigt, dass die geologischen Randbedingungen die Langzeitsicherheit beeinflussen können. Für eine Untertagedeponie, die bestimmungsgemäß verschlossen wurde und sich ungestört entwickelt, ist ein Auspressen nicht anzunehmen.

Ein Auspressen von Fluiden ist nur zu besorgen, wenn ein vollständiger Einschluss noch nicht erreicht ist, z. B. weil Strecken und Schächte noch offen stehen oder technische Barrieren nicht bestimmungsgemäß funktionieren. Es ist außerdem möglich, wenn die geologische Barriere von Beginn an schadhaft bzw. unvollständig war oder im Zuge des Betriebes undicht geworden ist. Dies kann letztendlich dazu führen, dass Lösungen aus dem Deckgebirge zu den Abfällen gelangen und die Schadstoffe aus dem Abfall mobilisieren. Das Konvergieren der noch vorhandenen Hohlräume kann dann dazu führen, dass Lösungen aus den Einlagerungsbereichen in Strecken und Schächte und letztlich in das Deckgebirge gedrückt werden. Ein solches Szenario wird für das Endlager Asse für möglich gehalten. Hier kam es schon während des ursprünglichen Abbaubetriebes in den 1930er Jahren immer wieder zu Lösungszuflüssen. Seit den 1980er Jahren wird ein Lösungszufluss beobachtet, der sich als Deckgebirgslösung herausstellte und sich durch technische Maßnahmen nicht unterbinden lässt. Im Zuge der weiteren Konvergenz des Salzkörpers ist zu besorgen, dass über den bestehenden Zugang Lösung in das Bergwerk fließen, mit den Abfällen reagieren und das Bergwerk in kontaminierter Form wieder verlassen kann (GRS und Colenco 2006).

Eine ähnliche Entwicklung wird auch für die langfristige Entwicklung der französischen Untertagedeponie Stocamine als wahrscheinlich angenommen. Bereits heute kommt es zu einem langsamen Zufluss von Lösungen. Es wird erwartet, dass sie im Verlaufe von einigen hundert bis 1 000 Jahren in Kombination mit der Konvergenz des Salzgesteins zu einer völligen Flutung der verbliebenen Hohlräume führt. Falls die Strecken verschlossen werden, verzögert sich dieser Prozess auf bis zu 10 000 Jahre. Obwohl davon ausgegangen wird, dass die Konvergenz letztlich zu einem vollständigen Einschluss der Abfälle führen wird, bestehen Zweifel, wann dieser Einschluss abgeschlossen sein wird. Langfristig (einige Zehntausend Jahre) wird nicht ausgeschlossen, dass bei fortschreitender Konvergenz die Lösung in den Resthohlräumen durch

den anliegenden Gebirgsdruck aus dem Bergwerk ausgepresst wird. Die ursprünglich vorgesehene Verschlussmethode (Einbringen von Salzgrus) würde zu einem Anstieg kontaminierter Lösung bis zum Grundwasserspiegel in wenigen Jahrhunderten führen. Sollten die pessimistischen Annahmen zur Löslichkeit von Quecksilber zutreffen, würde es im Umkreis von einigen Kilometern zu einer Überschreitung der Trinkwassergrenzwerte im betroffenen Grundwasser führen. Diese prognostizierte Entwicklung wurde als inakzeptabel eingestuft. Auch andere Schadstoffe könnten überhöhte Konzentrationen erreichen, allerdings sind zur Beurteilung weitere Rechnungen erforderlich. Mehrere Handlungsalternativen wurden betrachtet. Eine selektive Rückholung und das Recycling der Quecksilberabfälle wurde als der beste Kompromiss zwischen Machbarkeit und Sicherheit betrachtet. Diesem sollen sich ein Verschließen offener Strecken und eine dauerhafte Überwachung der Schächte anschließen (COPIL 2011).

Die prognostizierten Entwicklungen in der Asse und der Stocamine sind für den in Deutschland bislang praktizierten UTD-Betrieb nicht übertragbar. Der in der Deponieverordnung geforderte Langzeitsicherheitsnachweis erfordert u.a. eine Bewertung von Ereignissen und Prozessen, sofern sie den vollständigen Einschluss der Abfälle gefährden und ggf. eine Schadstoffmobilsierung bewirken können. Hierzu gehören:

- Undichtwerden von Erkundungsbohrungen,
- Wassereinbruch während der Ablagerungs- und Stilllegungsphase, z. B. über die Schächte,
- Laugen- oder Gaseinbruch während der Ablagerungs- und Stilllegungsphase,
- Versagen der Schachtverschlüsse.

Nur wenn nachgewiesen ist, dass mit solchen Ereignissen nicht zu rechnen ist, ist der Langzeitsicherheitsnachweis möglich. Ebenso muss vor der Stilllegung nachgewiesen werden, dass die beabsichtigten Abschlussmaßnahmen die abgelagerten Abfälle der Biosphäre zuverlässig entziehen. Ein Versagen der geologischen und technischen Barrieren während der Betriebsphase oder nach der Stilllegung wird durch Auslegung der Anlage ausgeschlossen. Anlagen wie die Schachanlage Asse oder Stocamine, in denen offensichtlich Wasserzuflüsse existieren, wären als UTD in Deutschland nicht genehmigungsfähig. Es ist allerdings nicht bekannt, ob die vor Inkrafttreten der Deponieverordnung bzw. der TA Abfall genehmigten UTD einen Langzeitsicherheitsnachweis gemäß DepV bereits vollumfänglich erbracht haben. Dies wäre von den Genehmigungsbehörden zu prüfen und ggf. nachzufordern.

7.2.3 Auspressen flüssigen Quecksilbers

Ob ein Auspressen von flüssigem Quecksilber möglich ist, erscheint fraglich. Die Mobilität von Quecksilber in porösen Medien ist wesentlich geringer als die von wässrigen Lösungen, da Quecksilber eine sehr hohe Oberflächenspannung aufweist (Hg:480 mN/m, gesättigte NaCl-Lösung: 83 mN/m, Lide 1991). Die meisten mineralischen Oberflächen benetzt es nicht. Quecksilber zieht daher nicht wie Wasser oder wässrige Lösungen aufgrund des Kapillareffekts in mineralisch poröse Medien ein, sondern kann nur durch Anwendung von Druck in Poren hineingedrückt werden. Auf diesem Prinzip beruht das Messverfahren der Quecksilber-Porosimetrie.

Technische Barrieren, die entgegen ihrer Auslegung gegenüber wässrigen Lösungen permeabel geworden sind, können gegenüber Quecksilber selbst im Falle eines Druckgradienten noch immer sperrend wirken. Beispielsweise ist im Fall von Steinsalz ein Druck von 20 MPa (typische Größenordnung für den Gebirgsdruck) erforderlich, um Quecksilber in Poren von 0,1 μm zu drücken (Elliger 2005). Welche Drücke im Fall anderer Barriere-Typen erforderlich wären, um sie für Quecksilber permeabel zu machen, ließ sich im Rahmen der vorliegenden Studie nicht ermitteln.

Da die Einlagerungsbereiche von Untertagedeponien weit unterhalb von schützenswerten Grundwasserstockwerken liegen, müsste Quecksilber entgegen der Schwerkraft nach oben gepresst werden, um diese Grundwässer zu erreichen. Dies ist prinzipiell denkbar, jedoch steht Quecksilber stets in „Konkurrenz“ zu leichteren Fluiden, die sich ebenfalls in der UTD befinden: Gase und ggf. wässrige Lösungen. In einer senkrechten, porösen Säule (wie sie z. B. ein Schachtverschluss darstellt) kann Quecksilber nur dann ein nutzbares Grundwasserstockwerk erreichen, wenn zuvor alle leichteren Fluide vollständig verdrängt wurden. Da kompaktierte Versatz- und Verfüllmaterialien immer eine erhebliche Restporosität aufweisen, ist ein solcher Fall nicht zu erwarten. Das derzeit favorisierte Schachtverschlusskonzept für Untertagedeponien im Salz sieht den Einsatz einer mehrere Hundert Meter hohen setzungsstabilen Schottersäule mit großer Porosität vor, die am oberen Ende durch eine Kombination von Dichtelementen abgeschlossen wird (Wilsnack et al. 2008).

7.2.4 Ausbreitung von gasförmigem Quecksilber

Elementares Quecksilber besitzt bei Temperaturen um 25°C einen geringfügigen Gasdruck (20,6 mg/m³ Clever 1987). Falls in einer UTD eine Gasphase vorhanden ist (eingeschlossene Grubenluft oder neugebildete Gase (z. B. Wasserstoff aus Abfällen oder der Korrosion von Containern), so kann sich Quecksilber in dieser Gasphase aufsättigen. Dies bleibt sicherheitstechnisch bedeutungslos, solange der vollständige Einschluss wirksam bleibt. Sollte es zu einem Versagen technischer oder geologischer Barrieren kommen, so ist unter Umständen ein Austritt von Gasen aus der Untertagedeponie möglich, so wie dies auch für Endlager diskutiert wurde (Reaktorsicherheitskommission 2005).

Ein Schadstofftransport in der Gasphase wird im Zusammenhang mit der Endlagerung radioaktiver Abfälle international untersucht. Der Prozess wird in Buhmann et al. (2008b) als Prozess mit Eintrittswahrscheinlichkeit ohne zeitliche Beschränkung identifiziert und als FEP-Nr.

3.2.09.01 (Radionuklidtransport in der Gasphase) geführt. Die unterschiedlichen Einzelprozesse, durch die Radionuklide (analog auch andere Schadstoffe) in der Gasphase transportiert werden können, sind:

- Advektion,
- Dispersion als Begleiterscheinung des advektiven Transportes,
- Diffusion in der Gasphase als Folge von Konzentrationsunterschieden,
- Konvektion infolge von Dichteunterschieden.

Eine detaillierte Beschreibung dieser Einzelprozesse erfolgt in (Wolf et al. 2012) unter den entsprechenden FEP und ist nicht Gegenstand der vorliegenden Studie. Eine ausführliche

Behandlung der Thematik ist auch in Rübel et al. (2004) und Rübel und Mönig (2008) zu finden.

Es ist anzunehmen, dass transportierte Gase auf ihrem Fließweg in Kontakt mit Lösungen kommen. Hierdurch wird Quecksilber aus der Gasphase ausgewaschen und seine Gaskonzentration sinkt. Insgesamt ist die maximal über die Gasphase austragbare Quecksilbermenge sehr begrenzt. Sie hängt vom Volumen des zum Zeitpunkt des Austretens vorhandenen Gases in den betroffenen Teilen einer UTD ab. Bei einem beispielhaften Gasvolumen von 100 000 m³ könnten sich maximal 2 kg Quecksilber in der Gasphase befinden. Dies ist ein extrem kleiner Bruchteil des eingelagerten Quecksilbers. Der Prozess wird daher als vernachlässigbar eingeschätzt.

7.2.5 Ausbreitung von gelöstem Quecksilber

Das chemische Verhalten von elementarem Quecksilber und Quecksilberverbindungen nach vollständigem Einschluss oder auch nach einem hypothetischen Lösungszufluss wurde weiter oben in einem gesonderten Kapitel diskutiert (Kapitel 3). Grundsätzlich sind bei der planmäßigen Entwicklung einer untertägigen Quecksilber-Ablagerung nur Reaktionen zwischen Quecksilber (und Quecksilberverbindungen) mit dem Salzgestein und mit verbliebener Grubenluft denkbar. Wie weiter oben gezeigt wurde, sind Reaktionen mit dem Salzgestein nicht zu besorgen. Reaktionen mit der Grubenluft führen zur Bildung von Quecksilberoxid. Solange die Barrieren intakt sind, sind diese Reaktionen ohne Belang für die Langzeitsicherheit.

Sollte es zu einem Kontakt von Lösungen mit Quecksilber kommen, so ist entsprechend den in Kapitel 4 beschriebenen Reaktionen mit einer teilweisen Auflösung und Mobilisierung zu rechnen. Die Löslichkeit von elementarem Quecksilber (wie auch von Quecksilbersulfid) ist gering (< 1 mg/l), so dass Rückhalteprozesse auf dem Transportweg und Verdünnungseffekte zu einem Absinken der Quecksilberkonzentrationen in der wässrigen Phase unterhalb geltender Richtwerte führen dürfte (z. B. TrinkwV 0,001 mg/l). Eine detaillierte Bewertung dieser Prozesse und der zu erwartenden Konzentrationen entlang eines Ausbreitungspfades kann nur im Zuge einer standortspezifischen Sicherheitsanalyse erfolgen.

7.2.6 Absinken und Aufsteigen elementaren Quecksilbers im Salzgestein

Die Eigenbewegung von Abfallbehältern aufgrund der Schwerkraft kommt nach Buhmann et al. (2008b) als so genannter „feststoffgebundener“ Transportmechanismus für Schadstoffe in Frage. Unter feststoffgebundenem Transport wird in diesem Zusammenhang ein Transport ohne Beteiligung von Fluiden verstanden. Grundsätzlich sind für das Wirtsgestein Salz zwei Transportmechanismen denkbar:

- Aufsteigen der Abfallbehälter im Zuge des Aufstiegs von Salz (Diapirismus),
- Absinken der Abfallbehälter aufgrund von Wichteunterschieden zwischen Salz und Abfallbehältern.

Die Diskussion bezüglich flüssigen Quecksilbers stellt dabei allerdings einen Sonderfall dar, weil das flüssige Quecksilber im Sinne der angeführten Definition als „Feststoff“ zu verstehen wäre.

Das Ausmaß des Aufstiegs von Salz hängt sehr stark vom Standort ab. Während Salzlagerstätten in flacher Lagerung praktisch keinen Aufstieg aufweisen, kann dieser bei aktiven Salzdomen

noch merkbar sein. So wird für Gorleben ein Aufstieg von 70 m innerhalb einer Millionen Jahre angenommen (Wolf et al. 2012), der aber hinsichtlich der Langzeitsicherheit (Prognosezeitraum 1 Mio. Jahre) nicht relevant ist.

Hinsichtlich des Absinkens wurde der gegenwärtige Kenntnisstand von Wolf et al. (2012) zusammengestellt: Bei der Einlagerung radioaktiver Abfälle (entsprechend: bei der untertägigen Ablagerung von Quecksilber) ist ein Absinken der Abfallgebinde aufgrund ihrer größeren Wichte gegenüber der des umgebenden Steinsalzes und dessen Fließfähigkeit nicht auszuschließen. Die Dichteunterschiede stellen sich dabei folgendermaßen dar (gerundete Werte):

- Salzgestein: $2,2 \text{ g/cm}^3$;
- Quecksilber: $13,6 \text{ g/cm}^3$;
- Urandioxid (z. Vgl.): $10,96 \text{ g/cm}^3$.³

Elementares Quecksilber hat eine noch etwas höhere Dichte als das in Brennstäben enthaltene Urandioxid. Aufgrund der Duktilität des Salzgesteins und der Tatsache, dass es keine Fließgrenze⁵¹ besitzt, muss nach Wolf et al. (2012) davon ausgegangen werden, dass die schwereren Behälter mit Urandioxid im relativ leichteren Salzgestein nach unten sinken werden. Von Bedeutung ist der Prozess insofern, als sich bei einem Absinken der Abfallgebinde der Abstand zur unteren Grenze der Salzbarriere verringert (Abstand in Gorleben zu Beginn: 2000 m). Im Extremfall wäre die verbleibende Salzbarriere nicht mehr ausreichend. Für die Sicherheitsbewertung ist entscheidend, wie schnell die Abfälle absinken. Dies hängt ganz wesentlich von der effektiven Viskosität des Salzgesteins unter den standortabhängigen Druck- und Temperaturbedingungen ab. Weitere Einflussgrößen sind die Form des Containers und die Feuchte des Salzes.

Für die amerikanische WIPP-Site⁵² gingen Dawson und Tillerson (1978) von einer als „extrem niedrig“ bezeichneten Viskosität (μ) von $0,5 \cdot 10^{14} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ aus. Die Dichte der Container wurde mit $4,1 \text{ t/m}^3$ angenommen. In einer Testrechnung wurde der Fall betrachtet, dass die Container keine Wärme entwickeln. In diesem Fall ergab sich für 1000 Jahre ein Absinken um 19,2 bis 24 m. Im Falle einer Wärmeentwicklung kommt es zu einem gegenläufigen Auftrieb erwärmten Salzgesteins, der das dichtegetriebene Absinken weitestgehend kompensiert.

Eine Untersuchung von Chemia et al. (2009) hat das Verhalten von im Salzstock eingeschlossenen Anhydrit-Schollen und -Blöcken im Salzstock Gorleben zum Gegenstand gehabt. Als Ergebnis numerischer Modellierungen wird festgehalten, dass ein Absinken von dichteren Einschlüssen in einem (Newton'schen, inaktiven) Salzstock zwangsläufig erfolgt (d. h. auch ohne Wärmeeintrag) und selbst der geringe Wichteunterschied zwischen den untersuchten Anhydrit-Einschlüssen und dem umgebenden Steinsalz (2,8-3,0 : 2,2) ausreichend ist, die Abwärtsbewegung eines Anhydrit-Blocks im Salzstock zu initiieren; es ist also kein besonders

⁵¹ Das ist die untere Belastungsgrenze, ab der die Fließgeschwindigkeit plötzlich stark ansteigt.

⁵² Waste Isolation Pilot Plant in der Nähe von Carlsbad, New Mexico, ein Endlager für radioaktive Transuranabfälle.

⁵³ Bei einem „aktiven“ Salzstock kann die noch andauernde Aufwärtsbewegung des Salzes ein Absinken des Abfallbehälters kompensieren oder sogar übertreffen

schwerer Abfall wie Quecksilber oder Urandioxid erforderlich. Die Absinkrate hängt von der effektiven Viskosität des Steinsalzes ab. Bei Viskositäten um 10^{19} bis 10^{20} Pa·s sind die Deformationen aufgrund der dichtegetriebenen Bewegungen nicht signifikant. Das stimmt mit der geologischen Analyse des Salzstockes Gorleben überein. Die Anhydritschollen sind seit etwa 20 Mio. Jahren an der gleichen Stelle oder die Deformation war so langsam, dass sie sich immer noch in verhältnismäßig niedriger Tiefe befinden (vgl. Keller 2007). Die Autoren schlossen, dass zur Mobilisierung von Anhydritblöcken Viskositäten von kleiner als etwa 10^{18} bis 10^{19} Pa·s auftreten müssten.

In einer weiteren Beispielrechnung für den Standort Gorleben zeigten Wolf et al. (2012), dass die Größenordnung denkbarer Absinkraten unter Einwirkung von Schwerkraft und Reibkraft des viskosen Salzes über das Gesetz von Stokes abgeschätzt werden kann. Nimmt man darin die Festkörperabmessung und -dichte ungefähr entsprechend eines Pollux-Behälters mit 1,6 m bzw. ca. $6,5 \text{ t/m}^3$ an, würde das Abfallgebinde bei einer Salzviskosität von 10^{17} Pa·s um knapp zwei Meter in einer Million Jahren absinken. Es wurde deshalb die Schlussfolgerung gezogen, dass das Absinken der Abfallgebinde im Wirtsgestein während der thermischen Phase (bei der Endlagerung wärmeentwickelnder Abfälle bis zum Abklingen der Wärmeentwicklung) relevant ist und später an Bedeutung verliert.

Inwiefern diese Aussagen auch für flüssiges Quecksilber zuträfen, ließe sich durch Modellrechnungen abschätzen. Dabei ist zu bedenken, dass die Abfallbehälter dem auflaufenden Gebirgsdruck aller Wahrscheinlichkeit nicht standhalten werden, und flüssiges Quecksilber austreten kann. Zwischen dem umgebenden Kali- bzw. Steinsalz und dem Quecksilber tritt dann ein Dichteunterschied in Höhe von 10 g/cm^3 und mehr auf (Quecksilber : Steinsalz: 13,6 : 2,2), der doppelt so groß wie bei radioaktiven Abfallgebinden ist. Sofern während der Konvergenz lokale Risse und Poren entstünden, könnten diese von Quecksilber gefüllt werden. Dadurch sänke die durchschnittliche Dichte im Ablagerungsbereich und damit die Absinkgeschwindigkeit.

Aufgrund der dargestellten Untersuchungen ist davon auszugehen, dass das Absinken von Abfällen innerhalb einer Zeitspanne von einer Million Jahre keine Relevanz für die Langzeitsicherheit einer Untertagedeponie hat, zumindest wenn die effektiven Viskositäten mit den in Gorleben gefundenen Werten übereinstimmen oder sie überschreiten. Es ist zwar denkbar, dass elementares Quecksilber schneller absinkt als die in den Modellrechnungen betrachteten radioaktiven Abfallgebinde, weil die Wichtedifferenz linear in die Sinkgeschwindigkeit der zugrundeliegenden Stokes'schen Gleichung für die stationäre Sinkgeschwindigkeit eingeht. Selbst wenn die Geschwindigkeit zehn Mal höher wäre als bei einem Pollux-Behälter, würden in einer Million Jahre nur 20 m erreicht, so dass weiterhin ein großer Abstand zur unteren Schichtgrenze des Salzgesteins erhalten bliebe.

Selbst im höchst unwahrscheinlichen oder nur in sehr ferner Zukunft ($>> 10$ Millionen Jahre) zu erwartenden Fall eines Absinkens an die untere Schichtgrenze des Salzgesteins resultiert nicht zwangsläufig ein Versagen des Gesamtsystems. Vielmehr hängt es von der geologischen Gesamtsituation an einem Standort ab, ob ein Versagen der Salzbarriere im Liegenden einer Untertagedeponie sicherheitsrelevante Auswirkungen auf das Gesamtsystem nach sich zieht.

Tatsächlich weisen alle deutschen UTD-Standorte zusätzliche geologische Schichten auf, die ebenfalls als geologische Barriere wirken. Wie stark diese nach einem Absinken von Abfällen die Ausbreitung von Schadstoffen verhindern würden, ist nicht Bestandteil bisheriger Sicher-

heitsnachweise, da die Deponieverordnung allein auf die Barrierewirkung des Salzgesteins abhebt. Es ist außerhalb der Möglichkeiten dieser Studie, die Leistungsfähigkeit deutscher UTD-Standorte im hypothetischen Fall eines Absinkens flüssigen Quecksilbers zu bewerten. An dieser Stelle seien nur einige grundsätzliche Überlegungen genannt.

- Ein Absinken der Abfälle im Salzgestein ist sehr langsam. Die Barrierewirkung von Salz ist damit anderen geologischen Formationen überlegen, die in ständigem Lösungskontakt stehen.
- Die sehr niedrige Löslichkeit von elementarem Quecksilber in Salzlösungen ($<0,03 \text{ mg/l}$) lässt selbst bei Absinken eines Behälters in die Nähe einer wasserführenden unterlagernden geologischen Formation (z. B. Sandstein) kein unmittelbares Gefährdungspotential für oberflächennahe Grundwasserleiter erkennen. Alle UTD-Standorte weisen Salzlagerstätten mit erheblicher horizontaler Ausdehnung auf. Eventuelle Ausbreitungswege von der Basis einer Salzlagerstätte bis hin zu oberflächennahen Grundwasserleitern sind so lang, dass erhebliche Transportzeiten resultieren und etwaige Schadstoff- (Quecksilber-) Konzentrationen entlang dieses Weges durch Verdünnung, Diffusion, Dispersion und ggf. auch Sorption erheblich sinken.
- Sollte das abgelagerte Quecksilber in begrenztem Maße Verunreinigungen an leichter löslichen Quecksilberverbindungen enthalten, so könnten zunächst höhere Quecksilberkonzentrationen auftreten. Auch hier ist mit einer erheblichen Verdünnung und ggf. weiteren Rückhalteprozessen zu rechnen.
- Die Überlegungen gelten analog für Quecksilbersulfid (Dichte $8,1 \text{ g/cm}^3$).

In Ergänzung der obigen Ausführungen ist festzuhalten, dass Untersuchungen von Prozessen im Zusammenhang mit der Endlagerung radioaktiver Abfälle in vielen Fällen auf einen definierten Zeitraum begrenzt sind, in dem die Radioaktivität des Abfalls durch natürliche Zerfallsprozesse weitgehend abgeklungen ist. Die Kriterien für den Sicherheitsnachweis fordern daher von der Sicherheitsbewertung, einen Zeitraum von einer Million Jahre zu umfassen (BMU 2010). Hingegen ist die Nachweisführung für Untertagedeponien in der Deponieverordnung (und ehemals der TA Abfall) nicht an einen bestimmten Prognosezeitraum gebunden, sondern erfolgt über den Nachweis des vollständigen und dauerhaften Abschlusses der Abfälle von der Biosphäre. Der geotechnische Sicherheitsnachweis ist erbracht, wenn gezeigt werden kann, dass die Abfälle nach Ende der Betriebsphase durch das Salzgestein eingeschlossen werden. Die Deponieverordnung betrachtet nicht den Fall, dass die Abfälle das Salzgestein, wenn auch in sehr ferner Zukunft, verlassen könnten. Dann wäre der Sicherheitsnachweis nicht mehr gegeben. Es wäre daher zu empfehlen, einen Prognosezeitraum ähnlich den Sicherheitskriterien für Endlager festzulegen, so dass Prozesse, die später eintreten, nicht mehr zu berücksichtigen sind.

7.2.7 Schlussfolgerung

Da Steinsalz in ungestörtem Zustand als undurchlässig für Flüssigkeiten und Gase angesehen wird (Popp et al. 2010), besteht ein von flüssigem Quecksilber in einer Untertagedeponie ausgehendes Gefährdungspotential in erster Linie in räumlichem und zeitlichem Zusammenhang mit Bergbaumaßnahmen. Eine mögliche Schadstoffausbreitung (sowohl über die Gasphase als auch die flüssige Phase) ist deshalb hauptsächlich auf die Auflockerungszone und

einen limitierten Zeitraum nach Abschluss der UTD begrenzt, sofern die innere Struktur der Salzlagerstätte keine sicherheitsrelevanten Inhomogenitäten oder sonstige Störungen aufweist und ist in ihren Konsequenzen zu analysieren. In der Nachbetriebsphase ist mit einem allmählichen Verheilen eventueller Wegsamkeiten zu rechnen (Popp et al. 2010). Ein sicherheitsrelevanter Gasdruckanstieg in einer Ablagerungskammer, wie er bei radioaktiven Abfällen unter bestimmten Randbedingungen betrachtet wird, ist bei elementarem Quecksilber nicht zu besorgen. Aus einer Korrosion der Fässer könnte allerdings unter bestimmten Randbedingungen (Vorhandensein von Feuchtigkeit) eine begrenzte Gaserzeugung resultieren. Für eine abschließende und anlagenbezogene Bewertung müssen konkrete Konzepte und Standortdaten sowie eine Szenarienanalyse herangezogen werden. Da äußere Behälterkorrosion und ein damit verbundenes Gefährdungspotential nicht quecksilberspezifisch sind, wird auf diesen Prozess im Rahmen der vorliegenden Studie nicht näher eingegangen; nähere Angaben hierzu sind beispielsweise Buhmann et al. (2008b) oder Brasser et al. (2008) zu entnehmen.

8 Zusammenfassung

In den kommenden 40 Jahren ist in der EU mit einem Aufkommen von etwa 11 000 t metallischem 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 Untertagedeponien in Salzformationen 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.

8.1.1.1 Maßnahmen zur Senkung von Risiken durch metallisches Quecksilber während der Betriebsphase einer UTD

Metallisches Quecksilber ist eine Flüssigkeit und weist 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 flüssigem oder gasförmigem 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 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. 17 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.

8.1.1.2 Maßnahmen zur Senkung von Risiken während der Betriebsphase einer UTD – Quecksilbersulfid

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. 17 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 eine Option.

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.

Tab. 17: 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 Quecksilbersulfid
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.
Annahmekontrolle	Vorgezogene Annahmekontrolle (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, ölig 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).

8.1.1.3 Relevanz der der Einlagerung von metallischem Quecksilber oder Quecksilbersulfid auf die Langzeitsicherheit einer UTD

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.

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 Untersuchungen 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.

8.1.1.4 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 reinen metallischen Quecksilbers nochmals deutlich niedriger liegt. Die in Experimenten in der vorliegenden Studie 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.

8.1.1.5 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.

8.1.1.6 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 Betriebs-

praxis 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.

9 Quellenverzeichnis

Hinweis: alle Internet-Verweise wurden, wenn nicht anderes verzeichnet, zuletzt am 24.10.2012 geprüft

9.1.1.1 Literaturquellen

- Ackermann, G.; Jugelt, W.; Möbius, H.-H.; Suschke, H. D.; Werner, G. (1988): Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie, 5. Aufl. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig.
- Akagi, H.; Fujita, Y.; Takabatake, E. (1977): Methyl mercury: Photochemical transformation of mercuric sulfide into methyl mercury in aqueous solutions, Photochem. Photobiol. (26), 363-370.
- Amyot, M.; Morel, F. M. M.; Ariya, P. A. (2005): Dark oxidation of dissolved and liquid elemental mercury in aquatic environments, Environ. Sci. Technol. (39), 110-114.
- Armstrong, D. E.; Babiarz, C. L.; Shafer, M. M.; Kerr, S. C. (2006): Mercury speciation along a groundwater flowpath, Project report, University of Wisconsin Water Resource Institute. http://wri.wisc.edu/Downloads/Projects/Final_WR04R001.pdf
- Barin, I. (1989) Thermochemical data of pure substances. Part I+II, VCH. 1739 S.
- Barnett, M. O.; Harris, L. A.; Turner, R. R.; Stevenson, R. J.; Henson, T. J.; Melton, R. C.; Hoffman, D. P. (1997): Formation of mercury sulfide in soil, Environ. Sci. Technol. (31), No. 11, 3037-3043.
- Barnett, M. O.; Turner, R. R.; Singer, P. C. (2001): Oxidative dissolution of metacinnabar (b-HgS) by dissolved oxygen, Appl. Geochem. (16), 1499-1512.
- Baumert, H.; Glienke, J. (2003): Die Untertagedeponie Herfa-Neurode. Müllhandbuch A8193.Lieferung 5/03. http://www.muellhandbuchdigital.de/doi/MuA_a8193/dokument.html
- Benoit, J. M.; Gilmour, C. C.; Mason, P. M.; Heyes, A. (1999): Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters, Environ. Sci. Technol. (33), 951-957.
- Benoit, J. M.; Gilmour, C. C.; Mason, R. P. (2001): The influence of sulfide on solid-phase mercury bioavailability for methylation by pure cultures of *Desulfobulbus propionicus* (1pr3), Environ. Sci. Technol. (35), 127-132.
- Bergbau-Berufsgenossenschaft (2006): Leitlinien des Zentralen Grubenrettungswesens der Bergbau-Berufsgenossenschaft für Organisation, Ausstattung und Einsatz von Grubenwehren. <http://www.deutsche-grubenrettung.de/Leitlinien.PDF>
- Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (2012): Datenblatt Quecksilber. http://www.gischem.de/download/01_0-007439-97-6-000000_1_1_1.PDF
- BIOIS / GRS (2010): Review of the Community strategy concerning mercury. http://ec.europa.eu/environment/chemicals/mercury/pdf/review_mercury_strategy2010.pdf

- BiPRO (2010): Requirements for facilities and acceptance criteria for the disposal of metallic mercury. http://ec.europa.eu/environment/chemicals/mercury/pdf/bipro_study20100416.pdf (Abruf 18.01.2010).
- Boszke, L.; Kowalski, A.; Glodzinska, G.; Szarek, R.; Siepak, J. (2003): Environmental factors affecting speciation of mercury in the bottom sediments; an overview, Polish J. Env. Stud. (12), No. 1, 5-13.
- Brandon, N. P.; Francis, P. A.; Jeffrey, J.; Kelsall, G. H.; Yin, Q. (2001): Thermodynamics and electrochemical behaviour of Hg-S-Cl-H₂O systems, J. Electroanal. Chem. (497), 18-32. Diagramme (Abb. 3 und Abb. 4): Reprinted from J. Electroanal. Chem., 497, Brandon, N. P.; Francis, P. A.; Jeffrey, J.; Kelsall, G. H.; Yin, Q., Thermodynamics and electrochemical behaviour of Hg-S-Cl-H₂O systems, 18-32, Copyright (2001), with permission from Elsevier.
- Brasser, T. (1991): Die untertägige Ablagerung von Abfällen im Salzgestein (Abschlußbericht zum Vorhaben Entwicklung von Technologien zur Endlagerung chemisch-toxischer Abfälle), GSF-Bericht (6/91), 498 S.
- Brasser, T.; Droste, J.; Müller-Lyda, I.; Neles, J.; Sailer, M.; Schmidt, G.; Steinhoff, M. (2008): Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in Deutschland. - GRS-Bericht 247, 96 S. + 22 Anhänge auf CD, Köln. <http://www.grs.de/grs-247-endlagerung-waermeentwickelnder-radioaktiver-abfaelle-deutschland>
- Buhmann, D.; Mönig, J.; Wolf, J. (2008a): Untersuchungen zur Ermittlung und Bewertung von Freisetzungsszenarien. GRS-Bericht 233. <http://www.grs.de/sites/default/files/pdf/GRS%20-%20233d.pdf>
- Buhmann, D.; Mönig, J.; Wolf, J.; Keller, S.; Weber, J. R.; Eberth, S.; Kreienmeyer, M.; Krone, J.; Tholen, M. (2008b): Überprüfung und Bewertung des Instrumentariums für eine sicherheitliche Bewertung von Endlagern für HAW – ISIBEL - FEP-Katalog für einen HAW-Standort im Wirtsgestein Salz. DBE-Bericht TEC-09-2008-AB.
- Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) (2010): Aufnahme von Umweltkontaminanten über Lebensmittel. http://www.bfr.bund.de/cm/238/aufnahme_von_umweltkontaminanten_ueber_lebensmittel.pdf
- Bundesamt für Strahlenschutz (BfS) (2000): Planfeststellungsverfahren zur Stilllegung des Endlagers für radioaktive Abfälle Morsleben. ERA Morsleben: Erarbeitung eines geologischen Lagerstättenmodells Morsleben. http://www.bfs.de/de/endlager/morsleben.html/lfdnr002_044_00_v01_p044.pdf
- Bundesamt für Strahlenschutz (BfS) (2009): Stilllegung ERA Morsleben. Plan zur Stilllegung des Endlagers für radioaktive Abfälle Morsleben. http://www.bfs.de/de/endlager/endlager_morsleben/stillegung/genuehmigungsverfahren/pla_n_sep_2009_rev_03_internet.pdf
- Bundesamt für Strahlenschutz (BfS) (2010a): Morsleben - Chronologie. http://www.bfs.de/de/endlager/endlager_morsleben/historie.html

- Bundesamt für Strahlenschutz (BfS) (2010b): Asse II. Das Bergwerk. Geologie und Stabilitätsprobleme. http://www.endlager-asse.de/DE/2_WasIst/Bergwerk/Bergwerk.html
- Bundesamt für Strahlenschutz (BfS) (2010c): Anforderungen an endzulagernde radioaktive Abfälle (Endlagerungsbedingungen, Stand: Oktober 2010) - Endlager Konrad. http://www.endlager-konrad.de/nn_1072862/DE/Aktuelles/wasserrechtliche__erlaubnis__1,templateId=raw,property=publicationFile.pdf/wasserrechtliche_erlaubnis_1.pdf
- Bundesamt für Strahlenschutz (BfS) (2010d): Produktkontrolle radioaktiver Abfälle, radiologische Aspekte - Endlager Konrad – Stand: Oktober 2010.
- Bundesamt für Strahlenschutz (BfS) (2010e): Produktkontrolle radioaktiver Abfälle, stoffliche Aspekte - Endlager Konrad – Stand: Oktober 2010.
- Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) (2010): Aufnahme von Umweltkontaminanten über Lebensmittel. http://www.bfr.bund.de/cm/350/aufnahme_von_umweltkontaminanten_ueber_lebensmittel.pdf
- Bundesministerium des Innern (BMI) (1983): Leitlinien zur Beurteilung der Auslegung von Kernkraftwerken mit Druckwasserreaktoren gegen Störfälle im Sinne des §28 Abs. 3 der Strahlenschutzverordnung vom 18. Oktober 1983 – Störfall-Leitlinien. (Beilage Nr. 59/83 vom 31. Dezember 1983).
- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) (1997): Sicherheit des Endlagers für radioaktive Abfälle Morsleben (ERAM) steht außer Frage. BMU-Pressedienst 19/97 S Bonn, 05.03.1997. http://www.bundesumweltministerium.de/pressearchiv/13_legislaturperiode/pm/pdf/1426.pdf
- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) (2012): Sicherheitsanforderungen für Kernkraftwerke. http://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Atomenergie-Strahlenschutz/Sicherheitsanforderungen_Kernkraftwerke-bf.pdf
- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) (2010): Sicherheitsanforderungen an die Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle. http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/sicherheitsanforderungen_endlagerung_bf.pdf
- Burkstaller, J. E.; McCarty, P. L.; Parks, G. A. (1975): Oxidation of cinnabar by Fe(III) in acid mine waters, Environ. Sci. Technol. (9), 676-678.
- Caffet, M.; Sauvalle, B. (2010): Fermeture du stockage de déchets ultimes des Stocamine (Haut Rhine). http://portail.documentation.developpement-durable.gouv.fr/documents/cgedd/005950-01_rapport.pdf.
- Celo, V.; Lean, D. R. S.; Scott, S. L. (2006): Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment, Sci. Total Environ. (368), 126-137.

- Chemia, Z.; Schmeling, H.; Koyi, H. (2009): The effect of salt viscosity on future evolution of the Gorleben salt diapir, Germany. - Tectonophysics, 473, pp. 446-456.
- Clever, H. L. (1987): Mercury in liquids, compressed gases, molten salts and other elements, IUPAC Solubility Data Ser. (29).
- Comité de pilotage Stocamine (COPIL) (2011): Rapport d'expertise. Juillet 2011.
<http://www.stocamine.com/media/1061/Conclusions%20COPIL.pdf>.
Siehe auch: COPIL Stocamine Gutachten (Übersetzung des Originalgutachtens in Französischer Sprache) Juli 2011: <http://www.alsace.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/COPILfinalallemand.pdf>
- Concorde (2006): Mercury flows and safe storage of surplus mercury.
http://ec.europa.eu/environment/chemicals/mercury/pdf/hg_flows_safe_storage.pdf
- Concorde (2009): Assessment of excess mercury in Asia, 2010-2050.
http://www.chem.unep.ch/mercury/storage/Asian%20Hg%20storage_ZMWG%20Final_26May2009.pdf
- Conde, A.; de Damborenea, J.; Arenas, M. A. ; López, F. A. ; Alguacil, F. J. López-Delgado, A. (2007): Literature review concerning corrosion problems in mercury and stabilisation of liquid Hg. MERSADE Status Report T1.3 y T1.4.
<http://www.mayasa.es/Archivos/Mersade/WEB%20Literature%20review%20concerning%20to%20mercury%20corrosion%20and%20stabilisation%20of%20liquid%20Hg.pdf>
- COWI (2008): Options for reducing mercury use in products and applications, and the fate of mercury already circulating in society.
http://ec.europa.eu/environment/chemicals/mercury/pdf/study_report2008.pdf
- Dartsch, B.; Schaub, O. (2003): Die Untertagedeponie Zielitz Müllhandbuch Digital A8193.1.
- Dawson, P. R.; Tillerson, J. R.(1978): Nuclear waste canister thermally induced motion. - Sandia National Laboratories, SAND 78-0566, 22 S., Albuquerque, New Mexico, USA.
- Deutsche Gesellschaft zum Bau und Betrieb von Endlagern für Abfallstoffe (DBE) (2001): Planfeststellungsverfahren zur Stilllegung des Endlagers für radioaktive Abfälle Morsleben. Verfahrensunterlage. Numerische Untersuchungen zum Konvergenzverhalten eines Einzelhohlraumes. Unterlage-Nr. P101.
- Deutsche Gesellschaft zum Bau und Betrieb von Endlagern für Abfallstoffe (DBE) (2006): Planfeststellungsverfahren zur Stilllegung des Endlagers für radioaktive Abfälle Morsleben. Verfahrensunterlage. Anlagen ERAM für die Stilllegung. Systembeschreibung Brandschutz über und untertage. Unterlage-Nr. G222.
http://www.bfs.de/en/endlager/morsleben.html/lfdnr068_222_00_v01_g222.pdf
- Defense National Stockpile Center (DNSC) (2003): Final Mercury Management EIS, Executive Summary. <https://www.dnsc.dla.mil/eis/FinalEIS.htm>
- de la Rosa, D. A.; Velasco, A.; Rosas, A.; Volke-Sepúlveda, T. (2005): Total gaseous mercury and volatile organic compounds measurements at five municipal solid waste disposal sites surrounding the Mexico City metropolitan area. Atmos. Env. 40, 2079-2088.

- DELA GmbH Recycling und Umwelttechnik (2009): Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Quecksilberfluid zur anschließenden Entsorgung. Patent DE102008006246A1 vom 06.08.2009.
- DELA GmbH Recycling und Umwelttechnik (2010): Mercury stabilisation with sulphur – the safe disposal solution for liquid mercury. July 2010.
- DMT und TÜV Nord Systec (2009): Beurteilung der Möglichkeit einer Rückholung der LAW-Abfälle aus der Schachanlage Asse. http://www.endlager-asse.de/SharedDocs/Downloads/DE/Machbarkeitsstudien/MachbarkeitsstudieRueckholung.pdf?__blob=publicationFile
- Dohnanyi, K. v. (1972) nach Spiegel (2007): GAU in der Grube. Ausgabe 17/2007. <http://www.spiegel.de/spiegel/print/d-51292029.html>.
- Dyrssen, D.; Wedborg, M. (1991): The sulphur-mercury(II) system in natural waters. Water, Air, Soil Pollut. 56, 507-519.
- Elliger, C. (2005): Untersuchungen zum Permeationsverhalten von Salzlaugen in Steinsalz bei der Endlagerung wärmeentwickelnder nuklearer Abfälle. Diss. Tech. Univ. Darmstadt. http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=975451707&dok_var=d1&dok_ext=pdf&filename=975451707.pdf
- European Commission (2001) Ambient air pollution by mercury (Hg). Position Paper.
- Europäische Kommission (2005): Gemeinschaftsstrategie für Quecksilber. SEC(2005) 101. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2005:0020:FIN:DE:PDF>
- European Commission (2012): Regulation (EC) 1102/2008. Metallic mercury reported according to Article 6.1 (chloralkali industry). Reporting May 2012 (quantities as of 31/12/2011). http://ec.europa.eu/environment/chemicals/mercury/pdf/hg_reporting_may2012.xls
- Fetting, D.; Cerny, U.; Alze, M. (2010): Neuartige bordfeste Löschanlage auf dieselgetriebenen Fahrzeugen im untertägigen deutschen Steinkohlenbergbau. Glückauf 146, 37-42.
- Gellermann, R.; Schulz, H.; Küppers, C.; Becker, B.; Mohr, S.; Schellenberger, A. (2003) Mengenaufkommen an NORM-Rückständen für das deutsche Entsorgungskonzept. Abschlussbericht zum Vorhaben SR 2416 des Bundesamtes für Strahlenschutz. http://www.bfs.de/de/ion/anthropg/altlasten/fachinfo/forschungs_vh/Endbericht_SR2416.pdf
- Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, Colenco Power Engineering AG (2006): Gesamtbewertung der Langzeitsicherheit für den Standort Asse (Konsequenzenanalyse). GRS-A-Bericht 3350, Colenco-Bericht 3762/1. http://www.endlager-asse.de/SharedDocs/Downloads/DE/Antragsunterlagen/HistorischeDokumente/Stilllegungskonzept_HMGU/33_gesamtbewertung.pdf?__blob=publicationFile
- Gilmour, C. C.; Henry, E. A. (1991): Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition. Env.Poll. 71, 131-169
- Glew, D. N.; Hames, D. A. (1972): Aqueous nonelectrolyte solutions. PartXI. Mercury solubility in 6.10 molal sodium chloride, Can. J. Chem. (50), 3124-3128.

- Glienke, J.; Baumert, H. (2003): Die Untertage-Deponie Herfa-Neurode. Müllhandbuch Digital A8193.
- González, A. G. (2011): Spanish technological developments for an environmentally sound management of mercury. Demonstration talk held at INC3 NAIROBI, KENYA, October 2011.
- Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. (1990): Chemie der Elemente. 1. Aufl. VCH, Weinheim. 1707 S.
- Grenthe, I.; Stumm, W.; Laaksuharjub, M.; Nilssonb, A. C.; Wikberg, P. (1992): Redox potentials and redox reactions in deep groundwater systems. Chem Geol. 98, 131-150.
- Gründler, D.; Kofahl, A.; Mielke, H.; Wurtinger, W. (1986): Systemanalyse Konrad, Teil 3. Ermittlung und Klassifizierung von Störfällen. GRS-A-Bericht 1216/ BfS-Dok.-Nr. EB/RB/0001, EU 228
- GSF – Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit (2006): Schutzfluidkonzept. http://www.endlagerasse.de/SharedDocs/Downloads/DE/Stilllegungskonzept_HMGU/13_schutzfluidkonzept.pdf?__blob=publicationFile
- Habashi, F. (1997): Handbook of extractive metallurgy, Wiley-VCH, Weinheim, S. 891-922.
- Hagemann, S. (2009): Technologies for the stabilization of elemental mercury and mercury-containing wastes. GRS-Bericht 252.
- Hagemann, S.; Javeri, V.; Sprenger, H.; Ziesche, U. (2006): Gasfreisetzung aus chemisch-toxischen Abfällen in Untertagedeponien. GRS-Bericht 215.
- Hagemann, S.; Scharge, T.; Willms, T. (2013): Entwicklung einer thermodynamischen Datenbasis für Arsen, Chrom, Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel und Quecksilber. GRS-Bericht (In Vorbereitung).
- Hammerschmidt, C. R.; Fitzgerald, W. F. (2004): Geochemical controls on the production and distribution of methylmercury in near-shore marine sediments, Environ. Sci. Technol. (38), 1487-1495.
- Han, F. X.; Shiyab, S.; Chen, J.; Su, Y.; Monts, D. L.; Waggoner, C. A.; Matta, F. B. (2008): Extractability and Bioavailability of Mercury from a Mercury Sulfide Contaminated Soil in Oak Ridge, Tennessee, USA, (194), 67-75.
- Harvie, C. E.; Eugster, H. P.; Weare, J. H. (1982): Mineral equilibria in the six-component seawater system, Na-K-Mg-Ca-SO₄-Cl-H₂O at 25°C. II: compositions of the saturated solutions, Geochim. Cosmochim. Acta 46, 1603-1618.
- Herbert, H.-J. (2000): Zur Geochemie und geochemischen Modellierung hochsalinärer Lösungen mineralischer Rohstoffe. Geol. Jahrb. Sonderhefte Reihe D, Heft 1.
- Herbert, H.-J.; Mönig, J. (1996): Exemplarische Untersuchungen von Wechselwirkungsreaktionen UTD-relevanter chemisch-toxischer Abfälle mit hochsalineren Lösungen. GRS-Bericht 126. <http://www.grs.de/sites/default/files/pdf/GRS-126.pdf>
- Herbert, H.-J.; Schwand, A. (2007): Salzlösungszuflüsse im Salzbergbau Mitteldeutschlands. GRS-Bericht 226.

- Herbert, H.-J.; Kull, H.; Müller-Lyda, I. (2005): Weiterentwicklung eines Selbst Verheilenden Versatzes (SVV) als Komponente im Barriersystem Salinar. GRS-Bericht 220. <http://www.grs.de/sites/default/files/pdf/GRS-220.pdf>
- Herz, W.; Hiebenthal, F. (1929): Über Löslichkeitsbeeinflussungen. - Z. Anorg. Chem. (177), 363-381.
- Hessischer Landtag (2010): Kleine Anfrage der Abg. Angela Dorn (BÜNDNIS 90/DIE GRÜNEN) vom 05.08 2010 betreffend Auslagerung PCB-belasteter Transformatoren aus der Untertagedeponie und Antwort der Ministerin für Umwelt, Energie, Landwirtschaft und Verbraucherschutz. Drucksache 18/2666. <http://starweb.hessen.de/cache/DRS/18/6/02666.pdf>
- Heydorn, M, Hensel, G.; Bracke, G. (2005): Beschreibung der Lagerbereiche der Abfälle. GSF-Bericht. http://www.endlager-asse.de/SharedDocs/Downloads/DE/Stilllegungskonzept_HMGU/11_lagerbereiche.pdf?__blob=publicationFile
- Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.; Strauch, M.; Heitmann, K. (2006): Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie, Datenblatt Quecksilber. <http://www.umweltdaten.de/wasser/themen/stoffhaushalt/quecksilber.pdf>
- Hollemann, A. F.; Wiberg, E. (1985): Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Walter de Gruyter, Berlin.
- Holley, E. A.; McQuillan, A. J.; Craw, D.; Kim, J. P.; Sander, S. G. (2007): Mercury mobilization by oxidative dissolution of cinnabar (HgS) and metacinnabar (HgS), Chem. Geol. (240), 313-325.
- Huber, M. L.; Laesecke, A.; Friend, D. G. (2006): The vapor pressure of mercury. NIST Int. Rep. 6643. <http://www.nist.gov/mml/properties/upload/NISTIR-6643.pdf> (Abruf 21.02.2012).
- Hylander, L. D.; Meili, M. (2003): 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. Sci. Total Environm. 304, 13-27.
- Ilgen, G.; Glindemann, D.; Herrmann, R.; Hertel, F.; Huang, J.-H. (2007): Organometals of tin, lead and mercury compounds in landfill gases and leachates from Bavaria, Germany, Waste Man. 28, 1518-1527.
- International Council on Mining and Metals (ICMM) (2011): Case study: Losses in transporting mercury. <http://www.icmm.com/page/784/losses-in-transporting-mercury>
- International Programme On Chemical Safety (IPCS) (1991): Environmental Health Criteria 118: Inorganic Mercury. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc118.htm>
- Institut für Sicherheitstechnologie (ISTEC) (2006): Störfallanalyse für den Stilllegungsbetrieb des Endlagers Morsleben. http://www.bfs.de/en/endlager/morsleben.html/lfdnr086_244_00_v01_p244.pdf
- K+S Entsorgung (o.J.): Untertage-Deponie Zielitz. <http://www.ks-entsorgung.ch/pdf/standort-zielitz.pdf>
- Keller, S. (2007): Langzeitsicherheitsanalyse für ein HAW-Endlager im Salz - Geologisches Referenzmodell für einen HAW-Endlagerstandort im Salz. Technischer Bericht. Beitrag für

das Projekt ISIBEL.

http://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Endlagerung/Downloads/Schriften/4_Langzeitsicherheit/2-ISIBEL_BGR_Bericht_AP1_1.pdf.pdf?__blob=publicationFile&v=2

Klotz, H. (1973): Verfahren zur Reinigung von Quecksilber (Bayer). Offenlegungsschrift 2 304 063./ US Patent 3895938

Kremer Pigmente (2008): Sicherheitsdatenblatt Zinnober.

K+S Entsorgung (2011): Annahmebedingungen der UTD Herfa-Neurode. Stand 02/2011.

http://www.ks-entsorgung.com/de/pdf/annahmebedingungen_utd_herfa-neurode.pdf

Kranert, M.; Kord-Landwehr, K. (2010): Einführung in die Abfallwirtschaft. 4. Aufl. Vieweg und Teubner, Wiesbaden.

Kummel, S. (2011): Safe disposal of liquid mercury by formation of mercury sulphide. Eight International Chlorine Technology Conference and Exhibition, Budapest April 2011.
<http://www.dela-recycling.de/html/img/pool/DELA-Presentation-Budapest-05-04-11-download.pdf>

Leckey, J. H.; Nulf, N. E. (1994): Thermal decomposition of mercury sulfide, Oak Ridge Y-12 Plant Report Y/DZ-1124, 1-20.

Leeper, J. E. (1980): Mercury - LNG's problem.

<http://www.calgoncarbon.com/documents/Mercury-LNGsproblem.pdf>

Lennie, A. R.; Charnock, J. M.; Patrick, R. A. D. (2003): Structure of mercury(II) – sulphur complexes by EXAFS spectroscopic measurements. Chem. Geol. 199m 199-207.

Lide, D. R. (1991): Handbook of chemistry and physics. 72nd edition. CRC Press, Boca Raton.

Lindberg, S.E.; Southworth, G.; Prestbo, E.M.; Wallschläger, D.; Bogle, M.A.; Price, J. (2005): Gaseous methyl- and inorganic mercury in landfill gas from landfills in Florida, Minnesota, Delaware, and California, Atmos. Env. 39, 249-258.

Lindberg, S.E.; Wallschläger, D.; Prestbo, E. M.; Bloom, N. S.; Price, J.; Reinhart, D. (2001): Methylated mercury species in municipal waste landfill gas sampled in Florida, USA. Atmos. Env. 35, 4011–4015.

Liu, J.; Shi, J. Z.; Yu, L. M.; Goyer, R. A., Waalkes, M. P. (2008): Mercury in traditional medicines: is cinnabar toxicologically similar to common mercurials? Exp Biol Med (Maywood), 233, 810-7.

López, F. A.; Pérez, C.; Guerrero, A.; Goñi, S.; Alguacil, F. J.; López-Delgado, A. (2009): Stabilization of mercury by sulphur concrete: study of the durability of the materials obtained. 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco-Energy. Madrid, 12-13 November 2009. S04-3.
http://digital.csic.es/bitstream/10261/18477/1/S04_3.pdf

López-Delgado, A.; López, F. A.; Alguacil, F. J.; Padilla, I.; Guerrero, A. (2012a): A microencapsulation process of liquid mercury by sulfur polymer stabilization/solidification technology. Part I: Characterization of materials. Rev. Metal. (Madrid), 48 (1), 45-57.

- López-Delgado, A., Guerrero, A., López, F. A., Pérez, C., Alguacil, F. J. (2012b): A microencapsulation process of liquid mercury by sulfur polymer stabilization/solidification technology. Part II: Durability of materials. *Rev. Metal. (Madrid)*, 48 (1), 58-66.
- MAYASA (2010): Mersade estabilization technic and proposals for the safe storage of metal mercury. <http://www.mayasa.es/img/MERSADEESTABILIZATION.pdf>
- Mergler, D.; Anderson, H. A.; Chan, L. H.; Mahaffey, K. R.; Murray, M.; Sakamoto, M.; Stern, A. H. (2007): Methylmercury exposure and health effects in humans: a worldwide concern, *Ambio* (36), 3-11.
- Millero, F. J.; Huang, F.; Laferiere, A. L. (2002): The solubility of oxygen in the major sea salts and their mixtures at 25°C, *Geochim. Cosmochim. Acta* (66), 2349-2359.
- Minganti, V.; Capelli, R.; Drava, G.; De Pellegrini, R. (2007): Solubilization and methylation of HgS, PbS, and SnS by iodomethane, a model experiment for the aquatic environment, *Chem* (67), 1018-1024.
- Ministry of the Environment Japan (MOE Japan) (2002): Minamata Disease The History and Measures. <http://www.env.go.jp/en/chemi/hs/minamata2002>
- Mitteldeutsche Zeitung (2002): Evakuierung nach Feuer in Grube Teutschenthal. Mz-web Ausgabe 19.08.2002. <http://www.mz-web.de/servlet/ContentServer?pagename=ksta/page&atype=ksArtikel&aid=9991025542684338>
- Moog, H. C.; Hagemann, S. (2004): Thermodynamische Modellierung hochsalinärer Lösungen, GRS-Bericht 195.
- Müller, W.; Mari, D.; Alkan, H. (2006): Stilllegung des Endlagers für radioaktive Abfälle Morsleben. Sicherheitsanalyse des bestimmungsgemäßen Betriebes. http://www.bfs.de/en/endlager/morsleben.html/lfdnr089_247_00_v01_p247.pdf
- Naturvårdsverkets (2001): A Safe Mercury Repository. A translation of the Official Report SOU 2001:58. <http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/620-8105-5.pdf>
- NEWMOA (2008): Summary of Research on Mercury Emissions from Municipal Landfills. <http://www.newmoa.org/prevention/mercury/landfillfactsheet.cfm>
- Niedersächsisches Umweltministerium (NMU) (2002): Planfeststellungsbeschluss für die Errichtung und den Betrieb des Bergwerkes Konrad in Salzgitter. http://www.endlager-konrad.de/cln_341/nn_1072862/SharedDocs/Downloads/DE/planfeststellungsbeschluss,templateId=raw,property=publicationFile.pdf/planfeststellungsbeschluss.pdf
- Nordstrom, D. K.; Alpers, C. N.; Ptacek, C. J.; Blowes, D. W. (2000): Negative pH and extremely acidic mine waters from iron mountain, California. *Env. Sci. Tech.*, 2000, 34, 254-258.
- Nriagu, J. O.; Anderson, G. M. (1970): Calculated solubilities of some base-metal sulphides in brine solutions, *Trans. Inst. Min. Met.* (11), B208-B212.
- Nückles, B. (2011): Giftmüll unter Tage wird zur Gefahr fürs Trinkwasser. *Badische Zeitung* 8. Juli 2011.
- O'Grady, O. (1970): Process for purifying mercury (Dow). US Patent 3,639,118.

- Öko-Institut e.V. (2009): Chemisch-toxische Stoffe in einem Endlager für hochradioaktive Abfälle. Arbeitspaket I - Regulierung, Vorschriften, Anwendungsfälle – Analyse des Ist-Zustandes. http://chemotox.oeko.info/dokumente/API_Regulierung.pdf
- Paquette, K.; Helz, G. (1995): Solubility of cinnabar (red HgS) and implications for mercury speciations in sulfidic waters. *Water, Air, Soil Pollut.* 80, 1053-1056.
- Pawel, S. J. (2009): Assessment of Mercury Storage Containers. <http://www.mercurynetwork.org.uk/wp-content/uploads/2009/10/Pawel.pdf>
- Popp, T.; Minkley, W. (2010): The gas issue in salt formations – status of laboratory investigations and field studies. - US-German Workshop on Salt Repository Research, May 25-28, 2010, Jackson, Mississippi, USA.
- Powell, K. J.; Brown, P. L.; Byrne, R. H.; Gajda, T.; Hefter, G.; Sjöberg, S.; Wanner, H. (2005): Chemical speciation of environmentally significant heavy metals with inorganic ligands. Part 1: The Hg^{2+} - Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} aqueous systems, *Pure Appl. Chem.* (77), 739-800.
- Ramos, M. (2012): Spanish technological developments on hg stabilization and hg containing wastes. Workshop on mercury management in the Latin America and Caribbean Region. Brasilia, 21st / 22nd May 2012. <http://www.unep.org/hazardoussubstances/Portals/9/Mercury/Documents/supplystorage/Spanish%20Technological%20Developments%20on%20Hg%20Stabilization%20and%20Hg%20Containing%20Wastes%20-%20Workshop%20May%202012.PDF>
- Reaktorsicherheitskommission (RSK) (2005): RSK-Stellungnahme. Gase im Endlager. <http://www.rskonline.de/downloads/sngaseendlager.pdf>
- Reichelt, C.; Brasser, T.; Bahadir, M.; Fischer, R.; Lorenz, W.; Petersen, C. (1995): Auswahl und Untersuchung UTD-relevanter Abfallarten, GSF-Bericht (31/95), 376 S.
- Reimers, R. S.; Krenkel, P. A.; Eagle, M.; Tragitt, G. (1974): Sorption phenomenon in the organics of bottom sediments. In: Krenkel, P. A.: Heavy metals in the aquatic environment. Proc. of the International Conference held in Nashville, Tenn., December 1973. 335-337.
- Risikokommission (2003): ad hoc-Kommission "Neuordnung der Verfahren und Strukturen zur Risikobewertung und Standardsetzung im gesundheitlichen Umweltschutz der Bundesrepublik Deutschland": Abschlussbericht der Risikokommission. http://www.apug.de/archiv/pdf/RK_Abschlussbericht.pdf
- Rübel, A.; Noseck, U.; Müller-Lyda, I.; Kröhn, K., Storck, R. (2004): Konzeptioneller Umgang mit Gasen im Endlager. GRS-Bericht 205, Köln.
- Rübel, A.; Mönig, J. (2008): Gase in Endlagern im Salz - Workshop der GRS in Zusammenarbeit mit dem PTKA-WTE. GRS-Bericht -242, Köln.
- Rudolf, H.; Knoche, D. (1982): Verfahren zur Reinigung von Quecksilber (VEB Erdgasförderung Salzwedel. DDR Patentschrift 207 311.
- Sanemasa, I.; Haraguchi, K.; Nagai, H. (1981): Effects of salts on the solubility of elemental mercury in water, *Chem. Soc. Jap.* (54), 1040-1043.

- Solvay (1974): Verfahren zur Reinigung von Quecksilber von metallischen Verunreinigungen. OE Patentschrift 334927.
- Schwarzenbach, G.; Widmer, M. (1963): Die Löslichkeit von Metallsulfiden I. Schwarzes Quecksilbersulfid. *Helv.Chim.Acta* 46, 2613-2628.
- Selin, N. E.; Jacob, D. J.; Park, R. K.; Yantosca, R. M.; Strode, S.; Jaegle, L.; Jaffe, D. (2008a): Chemical cycling and deposition of atmospheric mercury: Global constraints from observations. *J. Geophys. Res.* 112, D02308, doi:10.1029/2006JD007450, 2007. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.69.7200&rep=rep1&type=pdf>
- Selin, N. E.; Jacob, D. J.; Yantosca, R. M.; Strode, S.; Jaegl , L.; Sunderland, E. M. (2008b): Global 3-D land-ocean-atmosphere model for mercury: Present-day versus preindustrial cycles and anthropogenic enrichment factors for deposition, *Global Biogeochem. Cycles*, 22, GB2011, doi:10.1029/2007GB003040. http://acmg.seas.harvard.edu/publications/selin2007gbc_submitted.pdf
- StatensOffentligaUtredningar(2008): Attslutf rvaral nglivatfarligtavfall i undermarksdeponi i berg. SOU2008:19.
- Stock, A. (1934): Über Verdampfung, Löslichkeit, und Oxydation des metallischen Quecksilbers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (127), 241-253.
- S dkurier (2002): R tsel um Pyrolyse-Koks-Brand. *S dkurier* 03.09.2002. <http://www.suedkurier.de/region/hochrhein/rheinfelden/Raetsel-um-Pyrolyse-Koks-Brand;art372615,34001>
- Swedish Ministry of the Environment (2009): Government bans all use of mercury in Sweden. <http://www.sweden.gov.se/sb/d/11459/a/118550>
- Tix, C.; Hirsekorn, R. P. (1996): Auswertung von In-situ-Konvergenz-Daten und Ableitung eines Konvergenzansatzes. GRS-Bericht 133. <http://www.grs.de/sites/default/files/pdf/GRS-133.pdf>
- TÜV Nord, Ercosplan (2009): Beurteilung der Machbarkeit einer Umlagerung aller oder Teile der radioaktiven Abfälle in der Schachtanlage Asse II. <http://www.endlager-asse.de/cae/servlet/contentblob/749990/publicationFile/41375/MachbarkeitsstudieUmlagerung.pdf>
- Umweltbundesamt (UBA) (1999): Stoffmonographie Quecksilber – Referenz- und Human-Biomonitoring-(HBM)-Werte. <http://www.umweltdaten.de/gesundheit/monitor/hgmono.pdf>
- United Nations (UN) (2011): UN recommendations on the transport of dangerous goods -model regulations. Seventeenth revised edition. http://www.unece.org/fileadmin/DAM/trans/danger/publi/unrec/rev17/English/08ERev17_Part6.pdf
- United Nations Environmental Program (UNEP) (2009): Excess mercury supply in Latin America and the Caribbean, 2010-2050 (Prepared by Concorde). http://www.chem.unep.ch/mercury/storage/LAC%20Mercury%20Storage%20Assessment_Final_1July09.pdf

- United Nations Environmental Program (UNEP) (2010): Excess mercury supply in Eastern Europe and Central Asia, 2010-2050.
http://www.unep.org/hazardoussubstances/Portals/9/Mercury/Documents/supplystorage/EECA%20Excess%20Mercury_Final%20Draft_Apr2010.pdf
- United States Department of Energy (US DOE) (2009): Memorandum for distribution. Assistance required to identify a storage facility for elemental mercury.
<http://mercurystorageeis.com/77139attach.pdf>
- United States Environmental protection Agency (US EPA) (2007): Mercury Storage Cost Estimates. Final Report 6 November 2007.
http://www.epa.gov/hg/stocks/Storage_Cost_Draft_Updated_11-6-final.pdf
- Verwaltungsberufsgenossenschaft (VBG) (2012): Quecksilber.
http://www.vbg.de/glaskeramik/arbhilfe/form/ib_quecksilber.pdf
- Walvoord, M. A.; Andraski, B. J.; Krabbenhoft, D. P.; Striegl, R. G. (2008): Transport of elemental mercury in the unsaturated zone from a waste disposal site in an arid region, Appl. Geochem. (23), 572-583.
- Weber, B. (2002): Wie lange muss die Sickerwasserbehandlung dauern? Tagung Deponie-Nachsorge 10./11. 09 2002, Hamburg.
- Wells, R. R.; Johnson, M. M.; Sterling, F. T. (1958): Recovering mercury from cinnabar-stibnite ore by flotation and fluidized-bed roasting, Bur. Mines. U.S. Dep. Interior. Rep. Invest. (5433).
- Wieczorek, K.; Zimmer, U. (1998) Untersuchungen zur Auflockerungszone um Hohlräume im Steinsalzgebirge. GRS-A-2651, 86 S.
- Wilsnack, T.; Sitz, P.; Heinemann, K.; Rumphorst, K.; Hunstock, F. (2008): Flüssigkeitsdichte Verwahrung von Schächten. Kali Steinsalz 3/2008, 24-35.
- World Health Organization (WHO) (1991): Methylmercury. Environmental Health Criteria 101.
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc101.htm>
- World Health Organization (WHO) (2003): Elemental mercury and inorganic mercury compounds: human health aspects. Concise International Chemical Assessment Document 50. <http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad50.pdf>
- Wolf, J.; Behlau, J.; Beuth, T.; Bracke, G.; Bube, C.; Buhmann, D.; Dresbach, C.; Hammer, J.; Keller, S.; Kienzler, B.; Klinge, H.; Krone, J.; Lommerzheim, A.; Metz, V.; Mönig, J.; Mrugalla, S.; Popp, T.; Rübel, A.; Weber, J.R. (2012): FEP-Katalog für die VSG. Dokumentation. Bericht zum Arbeitspaket 7, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben. GRS-Bericht 283.

9.1.1.2 Rechtsquellen

- Allgemeine Bundesbergverordnung vom 23. Oktober 1995 (BGBl. I S. 1466), zuletzt geändert durch Artikel 22 des Gesetzes vom 31. Juli 2009; BGBl. I S. 2585.
- Bundesberggesetz vom 13. August 1980 (BGBl. I S. 1310), zuletzt geändert durch Artikel 15a des Gesetzes vom 31. Juli 2009; BGBl. I S. 2585.

- Entscheidung der Kommission vom 3. Mai 2000 zur Ersetzung der Entscheidung 94/3/EG über ein Abfallverzeichnis gemäß Artikel 1 Buchstabe a) der Richtlinie 75/442/EWG des Rates über Abfälle und der Entscheidung 94/904/EG des Rates über ein Verzeichnis gefährlicher Abfälle im Sinne von Artikel 1 Absatz 4 der Richtlinie 91/689/EWG über gefährliche Abfälle (2000/532/EG). Abl. L 2000/ 226, 3.
- Entscheidung des Rates vom 19. Dezember 2002 zur Festlegung von Kriterien und Verfahren für die Annahme von Abfällen auf Abfalldeponien gemäß Artikel 16 und Anhang II der Richtlinie 1999/31/EG (2003/33/EG). Abl. L 2003/ 11, 27.
- Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 24. Juli 2002, GMBI S. 511.
- Gesetz über die Beförderung gefährlicher Güter (Gefahrgutbeförderungsgesetz - GGBefG) GGBefG vom 06.08.1975 in der Fassung der Bekanntmachung vom 7. Juli 2009 (BGBl. I S. 1774, 3975).
- Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen (Kreislaufwirtschaftsgesetz - KrWG) vom 24.02.2012, BGBl. I S. 212.
- Internationaler Code für die Beförderung gefährlicher Güter mit Seeschiffen (IMDG Code) Ausgabe 2012. VkB 2012, S. 922.
- Richtlinie 92/104/EWG des Rates vom 3. Dezember 1992 über Mindestvorschriften zur Verbesserung der Sicherheit und des Gesundheitsschutzes der Arbeitnehmer in übertägigen oder untertägigen mineralgewinnenden Betrieben (Zwölfte Einzelrichtlinie im Sinne des Artikels 16 Absatz 1 der Richtlinie 89/391/EWG). Abl. L 1992/ 404, 10.
- Richtlinie 98/24/EG des Rates vom 7. April 1998 zum Schutz von Gesundheit und Sicherheit der Arbeitnehmer vor der Gefährdung durch chemische Arbeitsstoffe bei der Arbeit (vierzehnte Einzelrichtlinie im Sinne des Artikels 16 Absatz 1 der Richtlinie 89/391/EWG). Abl. L 1998/ 131, 11.
- Richtlinie 1999/31/EG des Rates vom 26. April 1999 über Abfalldeponien Abl. L 1999/ 182, 1.
- Richtlinie 2006/12/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 5. April 2006 über Abfälle. Abl. L 2006/ 114, 9 (ersetzt durch Richtlinie 2008/98/EG).
- Richtlinie 2008/68/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 24. September 2008 über die Beförderung gefährlicher Güter im Binnenland. Abl. L 2008/ 260, 13.
- Richtlinie 2008/98/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 19. November 2008 über Abfälle und zur Aufhebung bestimmter Richtlinien. Abl. L 2008/ 312, 3.
- Richtlinie 2009/161/EU der Kommission vom 17. Dezember 2009 zur Festlegung einer dritten Liste von Arbeitsplatz-Richtgrenzwerten in Durchführung der Richtlinie 98/24/EG des Rates und zur Änderung der Richtlinie 2000/39/EG. Abl. L 2009/ 338, 87.
- Richtlinie 2011/97/EU des Rates vom 5. Dezember 2011 zur Änderung der Richtlinie 1999/31/EG im Hinblick auf spezifische Kriterien für die Lagerung von als Abfall betrachtetem metallischem Quecksilber. Abl. L 2011 328, 49.

Richtlinien zur Durchführung der Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt und weiterer gefahrgutrechtlicher Verordnungen (Durchführungsrichtlinien-Gefahrgut) vom 29. April 2011. VkbL 2011, 354.

Technische Regel für Gefahrstoffe 900 Arbeitsplatzgrenzwerte. Ausgabe: Januar 2006 zuletzt geändert und ergänzt: GMBL 2012 S. 715-716 [Nr. 40].

Verordnung (EG) Nr. 1013/2006 Des Europäischen Parlaments und des Rates vom (14. Juni 2006) über die Verbringung von Abfällen Abl L 2006/ 190, 1.

Verordnung (EG) Nr. 1102/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 22. Oktober 2008 über das Verbot der Ausfuhr von metallischem Quecksilber und bestimmten Quecksilberverbindungen und -gemischen und die sichere Lagerung von metallischem Quecksilber. Abl L 2008/ 304, 75.

Verordnung über das Europäische Abfallverzeichnis (Abfallverzeichnis-Verordnung (AVV)) vom 10. Dezember 2001 (BGBl. I S. 3379), die zuletzt durch Artikel 5 Absatz 22 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212) geändert worden ist.

Verordnung über Deponien und Langzeitlager (Deponieverordnung - DepV) vom 27. April 2009 (BGBl. I S. 900), zuletzt geändert durch Art. 1 Verordnung vom 17. Oktober 2011 (BGBl. I S. 2066).

Verordnung über die innerstaatliche und grenzüberschreitende Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße, mit Eisenbahnen und auf Binnengewässern (Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt - GGVSEB) vom 16. Dezember 2011 (BGBl. I S. 2733).

Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierende Strahlen (Strahlenschutzverordnung - StrlSchV) vom 20.07.2001 (BGBl. I S. 1714; 2002 I S. 1459), die zuletzt durch Artikel 5 Absatz 7 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212) geändert worden ist".

Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung - GefStoffV) - vom 26. November 2010 (BGBl. I S. 1643, 1644), die durch Artikel 2 des Gesetzes vom 28. Juli 2011 (BGBl. I S. 1622) geändert worden ist.

Verordnung über Sicherheit und Gesundheitsschutz bei der Bereitstellung von Arbeitsmitteln und deren Benutzung bei der Arbeit, über Sicherheit beim Betrieb überwachungsbedürftiger Anlagen und über die Organisation des betrieblichen Arbeitsschutzes (Betriebssicherheitsverordnung - BetrSichV) vom 27. September 2002 (BGBl. I S. 3777), die zuletzt durch Artikel 5 des Gesetzes vom 8. November 2011 (BGBl. I S. 2178) geändert worden ist.

Anhang: Zusätzliche Ergebnis-Tabellen zu den experimentellen Untersuchungen

Versuche mit Quecksilberoxid

Tab. 18: Versuche mit HgO: Ansätze

Lösungstyp	Parallelansatz	Volumen Lösung [ml]	Einwaage HgO [g]
NaCl	1	45	3,001
	2	45	3,000
	3	45	3,000
Synth. IP21	1	45	2,999
	2	45	3,001
	3	45	3,001
Synth. IP9	1	45	3,000
	2	45	3,001
	3	45	3,000
MgCl ₂ -„Anmachlösung“	1	22,5	1,50224
	2	45	3,07783
	3	45	3,02495

Tab. 19: Versuche mit Hg0: Lösungskonzentration bei Versuchsende

Lösungstyp	Parallel- ansatz	Versuch- s-dauer [Monate]	Dichte [g/l]	Hg [mg/l]	Na [mg/l]	K [mg/l]	Mg [mg/l]	Cl [mg/l]	SO ₄ [mg/l]
NaCl	1	6,5	1,200589	1 897	117 900	<BG	<BG	178 500	26,08
	2	6,5	1,197998	1 756	117 200	<BG	<BG	180 100	20,79
	3	6,5	1,200855	1 870	117 800	<BG	<BG	181 500	4,99
Synth. IP21	1	6,5	1,338641	64 030	5 397	76 830	14 100	228 700	245 92
	2	6,5	1,33886	60 944	5 372	75 260	14 260	227 400	238 65
	3	6,5	1,339172	61 992	5 473	76 970	14 380	231 000	254 80
Synth. IP9	1	6,5	1,290883	62 298	57 000	13 500	29 890	151 700	33 650
	2	6,5	1,289731	60 794	58 580	14 440	32 120	158 800	30 260
	3	6,5	1,290843	62 576	61 410	15 020	33 320	167 700	31 430
MgCl ₂ - „Anmachlö- sung“	1	6,5	) ¹	62 740	< BG	97 070	200	280 000	18 030
	2	6,5	1,352205	64 000	1 168	95 260	708	284 600	17 020
	3	6,5	1,352011	63 868	1 204	96 970	717	281 300	17 440

)¹ Keine Messung, weil Probe erschöpft

Versuche mit Quecksilbersulfid

Tab. 20: Versuche mit HgS(schwarz): Ansätze

Lösungstyp	Parallelansatz	Volumen Lösung [ml]	Einwaage: HgS schwarz [g]
NaCl	1	7	10,0040
	2	7	10,0069
	3	7	10,0085
Synth. IP21	1	7	10,0046
	2	7	10,0050
	3	7	10,0068
	Vergleichsexperiment	17,5	10,0125
Synth. IP9	1	7	10,0082
	2	7	10,0112
	3	7	10,0115
MgCl ₂ -„Anmnachlösung“	1	5	10,00035
	2	5	10,00027
	3	4,5	10,00065
IP21 (Asse-CLV)	1	1	0,01359640
	2	1	0,01283416
	3	1	0,01469287

Tab. 21: Versuche mit HgS(rot): Ansätze

Lösungstyp	Parallelansatz	Volumen Lösung [ml]	Einwaage HgS (rot) [g]
NaCl	1	7	10,0115
	2	7	10,0304
	3	7	9,9838
Synth. IP21	1	7	9,8882
	2	7	9,9544
	3	4	9,9874
Synth. IP9	1	7	10,0172
	2	7	10,008
	3	7	9,9949
MgCl ₂ - „Anmnachlösung“	1	3,5	4,00026
	2	4	4,00064
	3	4	4,00072
IP21 (Asse-CLV)	1	5	2,09680