

Gase in Evaporiten

Wertvolle Aussagen für die Endlagerung von Abfällen in Salzlagerstätten

Von Michael Siemann, Friederike Funke, Joanna Potter und Mikhail Tsyupkov

In einem vom BMBF mit mehr als einer Million Euro geförderten Forschungsprojekt untersucht eine international zusammengesetzte Forschergruppe des Fachgebiets Mineralogie, Geochemie, Salzlagerstätten am Institut für Mineralogie und Mineralische Rohstoffe sogenannte mineralgebundene Gase in marinen Evaporiten (Daranter versteht man die Gesteine, die bei der Eindunstung von Meerwasser entstehen). Neben den Clausthalern Michael Siemann und Friederike Funke konnten Joanna Potter von der Kingston University in London sowie Mikhail Tsyupkov von der Russischen Akademie für Wissenschaften in Irkutsk für das Projekt gewonnen werden. Zum Stoffbestand mariner Evaporite gehören neben festen Phasen (Minerale, Gesteine) und Flüssigkeiten (salinare Lösungen und Kondensate) auch Gase. Hierin unterscheiden sich die in verschiedenen Epochen in der geologischen Vergangenheit gebildeten Salzlagerstätten (seit etwa 650 Ma) nicht oder nur wenig. Die meisten Untersuchungen in Europa wurden hierbei an den Salzen des Oberperms (Zechstein) durchgeführt.

Allgemein können die Gase in Evaporiten hinsichtlich ihrer Fixierung in zwei Arten unterschieden werden: freie und mineralgebundene Gase. Die freien Gase sind auf Spalten oder Klüften gespeichert. In diesem Projekt werden dagegen die Herkunft und das Migrationsverhalten der natürlichen mineralgebundenen Gase in den marinen Evaporiten Norddeutschlands (Oberperm) untersucht. Hierbei wird zwischen den *interkristallin* auf den Mineralkorngrenzen gespeicherten Gasen, und den Gasen in den Einschlüssen (*intrakristallin*) unterschieden. Es besteht die Vermutung, dass die Migration der interkristallinen Gase hauptsächlich durch mechanische Vorgänge gesteuert ist, während die Gas-einschlüsse von diesen Einwirkungen unbeeinflusst sein sollten. Um diese Arbeitshypothese zu überprüfen, sollen Steinsalzproben aus drei Bohrungen von stratigraphisch vergleichbaren Zechsteineinheiten analysiert werden, die jedoch in der geologischen Vergangenheit unterschiedlich stark tektonisch beansprucht wurden (flache Lagerung-Salzkissen-Salzdom). Die chemische Zusammensetzung der mineralgebundenen Gase soll mittels der Raman-Laserspektroskopie (intrakristalline Gase) und der Gaschromatographie (interkristalline Gase) ermittelt werden. Genetische Aussagen an den Gasen sind jedoch nicht

allein durch die Bestimmung der Zusammensetzung der Gemische möglich. Es ist vielmehr notwendig, die Fraktionierung stabiler Isotope zu untersuchen.

Bohrkerne aus unterschiedlichen Salzformationen

Insgesamt sollen etwa je 100 Proben aus drei Bohrungen untersucht werden, die in stratigraphisch vergleichbaren Einheiten niedergebracht werden sollen, jedoch in der geologischen Vergangenheit deutlich unterschiedlicher tektonischer Beanspruchung ausgesetzt waren. Als mögliche Ursachen für die Mobilisierung eingeschlossener Gase wird eine mechanische Beanspruchung der Salze angenommen. Ein Beispiel dafür wäre die Bildung eines Salzstocks oder -doms aus flach gelagerten Schichten. Die Bohrung in der flachen Lagerung ist bereits erfolgt, weitere in einem stark verfalteten Salzstock sowie in einer mittelmäßig beanspruchten Formation im Zechstein-Salinar sind vorgesehen. Bei der Analyse der ersten Bohrung wird die Vorgehensweise optimiert und kritisch überprüft. Die Proben stammen aus dem Zechstein 2 (Staßfurt-Folge), da von dieser stratigraphischen Einheit eine Bromidverteilung bekannt ist, die auf eine weitgehend ungestörte Eindunstung von Meerwasser zurückgeführt werden kann. Erwartungsgemäß ist daher in den Proben dieser Bohrung eine ideale, ungestörte Brom-Kurve für das

Steinsalz gefunden worden. Im linken Teil von **Bild 1** ist eine typische Probe aus der untersuchten Salzabfolge zu sehen, die dunkleren Partien enthalten deutlich mehr Anhydrit (CaSO_4) als die helle Region in der Mitte. Im rechten Teil ist ein ideal ausgebildeter Halitkristall (NaCl) im Steinsalz zu sehen. Auf den Flächen des Kristalls sind wenige μm große Einschlüsse von Gas und Flüssigkeit erkennbar, die im Forschungsprojekt analysiert werden.

Untersuchungsmethoden

Die zu untersuchenden Proben werden einem komplexen Untersuchungsschema unterzogen, welches in seinem Ablauf in **Bild 2** schematisch dargestellt ist. Es wird deutlich, dass für die angestrebten Aussagen eine Vielzahl analytischer Methoden und Geräte notwendig ist, die selbstverständlich auch eine entsprechende Anzahl von Bearbeitern voraussetzt. Auf die in **Bild 2** genannten Methoden wird im folgenden einzeln eingegangen.

Mineralogische und chemische Untersuchungen

Um Gase in Evaporiten interpretieren zu können, müssen natürlich nicht nur diese allein, sondern auch das sogenannte Muttergestein genau untersucht werden. Dies geschieht mineralogisch mittels der sogenannten Pulver-Röntgendiffraktometrie. Ein kleiner Teil des Gesteins wird dabei zu einem Pulver zermahlen; sodann wird mittels der Röntgenbeugung ein Diffraktogramm aufgenommen, welches anschließend mit Diffraktogrammen bekannter Minerale verglichen wird.

Die quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Gesteine ist dagegen etwas aufwändiger. Hierfür wird ein Teil des Gesteins in Wasser gelöst und anschließend mit dem Ionenchromatographen analysiert (**Bild 3**).

Die Besonderheit des von uns verwendeten ▶

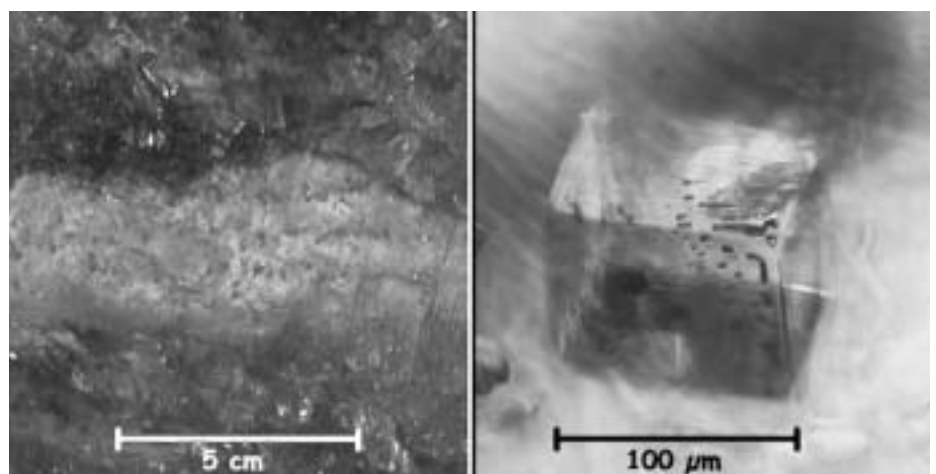


Bild 1: Vom Makroskopischen ins Mikroskopische

Schema der Untersuchungen



Ziel: Mineralogisch, chemisch und isotopisch vollständig charakterisierte Probe

und weiterentwickelten Ionenchromatographen ist, dass er simultan auf zwei unabhängigen Säulen analysiert. Mit einer einzigen Injektion können also gleichzeitig die Anionen und Kationen bestimmt werden oder aber eine Doppelbestimmung des Broms gemacht werden. Das erspart 50 % der Analysenzeit, was bei einem Probenaufkommen von mehreren tausend Proben ein entscheidender Faktor ist.

Untersuchungen der Gase

Die Gase auf den Korngrenzen zwischen einzelnen Mineralkörnern und die Gase in den Einschlüssen müssen natürlich getrennt voneinander untersucht werden. Hierzu wurde bei der ersten Bohrung im Kaliwerk Zielitz bei Magdeburg ein Teil der Proben (200 Proben von 250 Bohrmern) vor Ort direkt nach Verlassen des Bohrlochs gasdicht in PVF-Folien eingeschweißt. Im Labor wurden die eingeschweißten Bohrkernstücke dann vorsichtig zerdrückt, so dass die Gase auf den Korngrenzen frei wurden, nicht jedoch die Gase in den Einschlüssen. Das Gas wurde dann über ein Septum entnommen und im Gaschromatographen mit Massenspektrometer zur Analyse von Isotopenverhältnissen (GC-irMS) analysiert (Bild 4). Hier bekommt man zwar auch eine Information über die chemische Zusammensetzung der Gase; in erster Linie jedoch werden diese Analysen durchgeführt, um die isotopische Zusammensetzung herauszubekommen. Die begrenzten Probenvolumina erforderten einen Umbau des Gerätes in Eigenarbeit. Letztendlich gelang es, eine Apparatur zu entwickeln, mit der die Messung der stabilen Isotope von H_2 , N_2 und CH_4 (C und H) aus einer einzelnen Probeninjektion möglich ist.

Nachdem die Gase auf den Korngrenzen analysiert sind, werden die Gase in den Einschlüssen untersucht. Die Größe der Einschlüsse variiert von wenigen μm bis hin zu 0,5 mm und grö-



Bild 3: Ionenchromatograph der Firma Metrohm zur simultanen Bestimmung der Anionen und Kationen oder zur simultanen Doppelbestimmung des Broms auf zwei unabhängigen Säulen



Bild 4: Gaschromatograph mit Massenspektrometer zur Analyse von Isotopenverhältnissen (GC-irMS)

ßer. Die hier zu untersuchenden Gaseinschlüsse haben in der Regel einen Durchmesser von weniger als 10 µm. Zunächst wird die quantitative Zusammensetzung der Einschlüsse hinsichtlich der Gase mittels eines Raman-Laserspektrometers analysiert. Bei unserem Gerät wird ein grüner, frequenzverdoppelter Nd-YAG-Laser verwendet, mit dem der Einschluss in der Probe bestrahlt wird. Einen Eindruck dieser Analysetechnik vermittelt **Bild 5**.

Ausblick

Da eine ernsthafte und sinnvolle wissenschaftliche Auseinandersetzung mit natürlichen Gasen in Evaporiten bislang in Deutschland kaum existierte, das Verhalten von Gasen jedoch bei der Endlagerung jeglicher Art von Abfällen im Medium Salz eine entscheidende Rolle spielt, sind von dem hier skizzierten Forschungsvorhaben wichtige und entscheidende Impulse für die Diskussion der Eignung von Evaporiten als Endlagerstandorte zu erwarten.

Das Verhalten der Gase in der näheren Umgebung einer untertägigen Entsorgungseinrichtung im Salinar kann sicherlich besser verstanden und modelliert werden, wenn das Verhalten der natürlichen Gase der Einlagerungsformation bekannt ist und verstanden wird. Die Untersuchung des Migrationsverhaltens der natürlichen

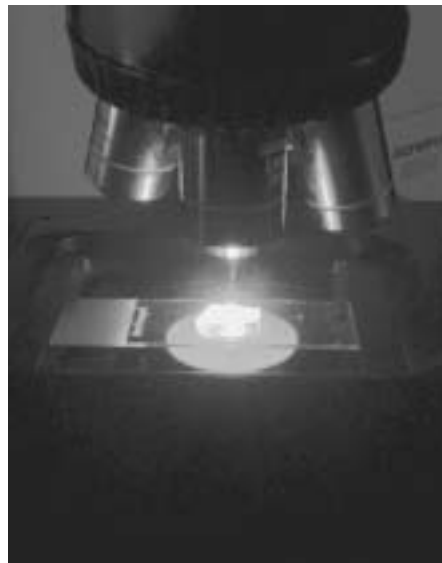


Bild 5: Eine etwa 2 cm lange Salzprobe (auf dem Objektträger), die mit einem grünen Laser bestrahlt wird

Gase ist insofern auch sinnvoll, da hier langzeitliche Effekte nachvollzogen werden können, die im Laborexperiment nicht durchführbar sind. Durch die Untersuchungen dieses Projektes wird eine verbesserte Vorstellung vom Verbleib gebil-

deter oder freigesetzter Gase erarbeitet. Dazu wird das Verhalten natürlicher Gase in der Einlagerungsformation in Abhängigkeit von der mechanischen Beanspruchung des Gesteins untersucht.

Die bestimmenden Prozesse lassen Rückschlüsse auf künftige, unter Gasentwicklung oder -freisetzung ablaufende Szenarien zu, insbesondere auf die Migration der in einer untertägigen Entsorgungseinrichtung im Salinar entstehenden Gase. Das Verhalten der Gase und damit die Wechselwirkung zwischen Salinar und Gasen wird anhand geologischer Prozesse (tektonische Beanspruchung des Gesteins) untersucht. Es sind dadurch direkte Rückschlüsse auf die langzeitliche Barrierewirksamkeit des Wirtsgesteins Salz unter Einwirkung von Gasen zu erwarten.

*Dr. rer.nat. Michael Siemann
Friederike Funke (BTA)*

*Dr. rer.nat. Joanna Potter
Ph. D. (geol.) Mikhail Tsypukov
Institut für Mineralogie und Mineralische
Rohstoffe*

*Adolph-Roemer-Straße 2A
38678 Clausthal-Zellerfeld
Tel.: 05323/72-2051
Fax: 05323/72-3737*