

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

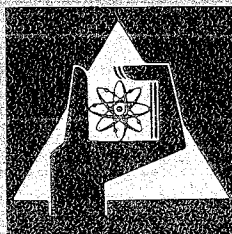
Juli 1975

KFK 2170

Abteilung Behandlung Radioaktiver Abfälle
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

**Zur Problematik der sicheren Beseitigung α -haltiger
Abfälle aus Wiederaufarbeitung und Brennelementfertigung am
Beispiel des Langzeitverhaltens hochaktiver Gläser**

K. Scheffler, U. Riege, W. Hild, A.T. Jakubick



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2170
PWA 10/75

Abteilung Behandlung Radioaktiver Abfälle

Projekt Wiederaufarbeitung
und Abfallbehandlung

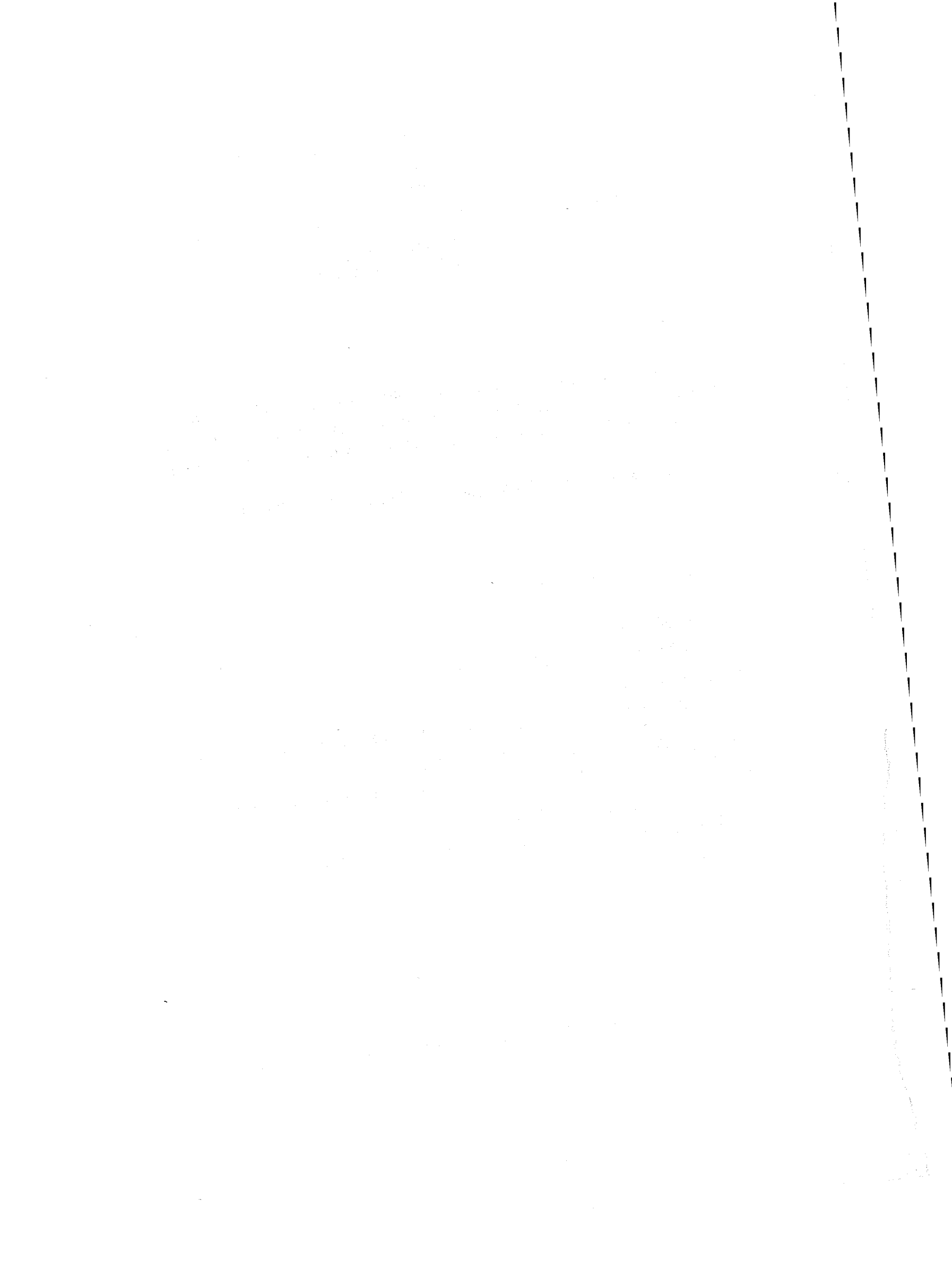
Zur Problematik der sicheren Beseitigung α -haltiger Abfälle aus Wiederaufarbeitung und Brennelementfertigung am Beispiel des Langzeitverhaltens hochaktiver Gläser.

K.Scheffler, U.Riege, W.Hild, A.T. Jakubick

in Zusammenarbeit mit:

- A. Sameh Abdel Hadi
Institut für Radiochemie
- H. Enderlein und R.Pejsa,
Abteilung Reaktorbetrieb und Technik/Heiße Zellen
- H. Kleykamp und H.D. Gottschalg,
Institut für Material- und Festkörperforschung
- W. Bechthold und J. Saidl,
Abteilung Behandlung Radioaktiver Abfälle

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe



Zusammenfassung

Fragen der langfristigen Sicherheit bei der Endlagerung von radioaktiven Abfällen werden diskutiert auf der Basis der Konzentrationen an α -Strahlern im Abfall, der relativen Toxizität dieser α -Strahler und der Beständigkeit der Verfestigungsprodukte gegenüber der beim Zerfall der α -Nuklide freigesetzten Energie. In diesem Zusammenhang wird ein Überblick über sämtliche bei der Wiederaufarbeitung und Refabrikation anfallenden α -haltigen Abfallkategorien gegeben. Als Beispiel wird das Langzeitverhalten hochaktiver Gläser diskutiert und in einem Zeitrafferexperiment mit repräsentativen Cm-242 - Gläsern untersucht.

Abstract

Long-Range Behaviour of HLW Glasses; a Contribution to the Evaluation of Problems Related to the Disposal of α -Bearing Waste from Reprocessing and Fuel-Element-Production.

An evaluation of questions concerning the safety aspects during perpetual storage of radioactive wastes is performed on the basis of the concentration of α -emitters in the wastes, the relative toxicities of these α -emitters and the long-range stability of the solidified products towards the disintegration of these α -nuclides. In this context an overview is given on all categories of α -bearing wastes from fuel-reprocessing and -refabrication. As an example the long-range behaviour of high-level waste glasses is discussed and investigated by an accelerated experiment with representative Cm-242 spiked glass compositions.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Radioaktive Abfälle aus Wiederaufarbeitung und Brennelementfertigung	1
2. Vergleich α -haltiger Abfälle mit natürlichen Uranerzen	3
3. α -Aktivität in den hochaktiven Abfalllösungen und ihren Verfestigungsprodukten im ersten Extraktionszyklus	7
4. Überlegungen zum Langzeitverhalten hochaktiver Gläser	9
5. Simulation des Langzeitverhaltens von Gläsern gegenüber α -Strahlern	13
5.1. Herstellung der Cm-242/Am-241-Gläser	14
5.2. Untersuchungsprogramm	16
5.3. Bisherige Untersuchungsergebnisse	20
Anhang von A.T. Jakubick	42
Überlegungen zur Migration von Plutonium aus einer Endlagerformation	

1. Radioaktive Abfälle aus Wiederaufarbeitung und Brennelementfertigung

Alle radioaktiven Abfälle aus der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen und aus der Brennelementfertigung enthalten α -Strahler in Form der Aktinidenisotope. Die im Vergleich zu den β -/ γ -strahlenden Spaltprodukten relativ hohe Radiotoxizität und große Halbwertszeit der meisten Aktinidenisotope verlangen ein besonderes, hohes Maß an Sicherheit für die Behandlung und Beseitigung dieser Abfälle, das über säkulare Zeiträume gewährleistet sein muß. Da bisher weltweit die Abfallmengen mit höheren Konzentrationen an α -Strahlern relativ gering waren, sind noch keine Verfahren in technischem Maßstab demonstriert, die den besonderen Anforderungen für α -haltige Abfälle voll Rechnung tragen. Erst seit etwa zwei Jahren ist die Problematik insbesondere in Hinblick auf die in der Zukunft zu erwartenden Abfallmengen zunehmend in den Vordergrund gerückt; in allen betroffenen Ländern sind jetzt umfangreiche F+E-Arbeiten angelaufen.

In der Bundesrepublik sind für die zweite Hälfte der achtziger Jahre die in Tabelle 1 zusammengestellten radioaktiven Abfälle zu erwarten. Diese Abschätzung umfaßt nur die Abfälle aus der Wiederaufarbeitung von LWR-Brennstoffen und der Fertigung von Plutonium-Recycle -Brennstoff unter dem Gesichtspunkt ihrer α -Aktivität und der Plutonium-Verluste.

Zugrunde gelegt werden: 1500 t LWR-Brennstoff für die Wiederaufarbeitung und entsprechende ca. 15 t verarbeitetes Plutonium in der Brennelementfertigung. Während die relative Verteilung der Plutonium-Verluste auf die verschiedenen Abfallkategorien dem heutigen Erfahrungsstand entspricht, stellen die Absolutwerte etwa das Minimum dar, das bei entsprechender Chargen-

größe, Einheitlichkeit zwischen den Fertigungs-
chargen und Prozeßoptimierung erreichbar ist (1,2).
Heute liegen die Plutonium-Verluste und Abfall-
volumina in kommerziellen Anlagen zum Teil noch
um den Faktor zwei bis drei höher.

Wie Tabelle 1 zeigt, enthalten die verglasten hoch-
aktiven Abfalllösungen über 90 o/o der α -Aktivität
aller Abfälle. Dieser hohe Anteil ist weniger auf die
Plutonium-Verluste als vielmehr auf den Gehalt an im
Vergleich zu Plutonium-239 relativ kurzlebigen Aktini-
den zurückzuführen, wie z.B. Cm-244 ($t_{1/2} = 18,1$ a),
Am-241 ($t_{1/2} = 433,2$ a) und Am-243 ($t_{1/2} = 7340$ a).
Rund 60 o/o der Plutonium-Verluste werden in den
reinen, d.h. von β -/ γ -Kontamination weitgehend freien
 α -Abfällen wiedergefunden.

2. Vergleich α -haltiger Abfälle mit natürlichen Uranerzen

Grundsätzlich sind alle Abfälle die aus der Wiederaufarbeitung und Brennelementfertigung stammen sowie aus Laboratorien, die mit α -aktiven Stoffen umgehen, als α -Abfälle im weitesten Sinn zu betrachten.

Um quantitativ eine untere Grenze zu definieren, unterhalb derer die Abfälle nicht als spezielle α -Abfälle behandelt zu werden brauchen, kann man sich an der oberen Grenze der natürlichen Radium-Aktivität in der Erdkruste orientieren. Ein ähnlicher Ansatz - jedoch mit dem Ziel der Einschränkung der früher praktizierten Technik, α -Abfälle oberflächennah zu vergraben - ist in den USA durchgeführt worden und hat zu einem Orientierungswert von 10 nCi/g Abfall geführt: Ein natürliches Uranerz mit einem U-Gehalt von 3 o/o enthält eine Ra-226-Aktivität von 10 nCi/g (3).

Bezieht man diese Grenze auf Verfestigungsprodukte für die Endlagerung und berücksichtigt den größtmöglichen Störfall der Auslaugung mit Wasser, so läßt sich für die Aktiniden aus dem Brennstoffkreislauf (Pu, Np, Am, Cm...) ein Radiumgleichwert anhand der Freigrenzen für Wasser berechnen, der für alle fraglichen Aktinidenisotope etwa um den Faktor 500 höher liegt gegenüber Radium-226.

(Nach (4) sind die MZK-Werte in $\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ für:

Ra-226 = 1×10^{-7} ; Pu-239 = 5×10^{-5} ; Np-237 = 3×10^{-5} ;
Am-241/243 = 4×10^{-5} ; Cm-244 = 7×10^{-5})

Dies bedeutet, daß die potentielle Toxizität von 1 g Uranerz mit 10 nCi/g Ra-Aktivität etwa der von 1 g Abfallverfestigungsprodukt mit 5000 nCi/g α -Aktivität entspricht.

In der Praxis ist aus folgenden Gründen eine wesentlich geringere Gefährdung durch Aktiniden zu erwarten als durch Uranerz:

1. Uranerzlagerstätten sind häufig in oberflächennahen Formationen zu finden, die
2. ebenso häufig der Auslaugung durch Oberflächen- oder Grundwasser preisgegeben sind und
3. von Menge und Aktivität bei weitem die verfestigten Abfallmengen in einem Endlager übertreffen.
4. Das Endlager für radioaktive Abfälle liegt demgegenüber in tiefen geologischen Formationen, die nur im äußersten Störfall von Wasser erreicht werden.
5. Sowohl die spezifische Auslaugbeständigkeit von Uranerzen als auch die Weglängen sind um Größenordnungen kleiner als für endlagerfähige Abfallverfestigungsprodukte bzw. das gewählte Endlager (vgl. Anhang).

In Tabelle 2 ist für die verschiedenen Kategorien von verfestigten Abfällen (siehe auch Tabelle 1) jeweils das Vielfache der spezifischen α -Aktivität (F_1) und das Vielfache der spezifischen α -Toxizität in Wasser (F_2) gegenüber Radium-226, wie es in natürlichem dreiprozentigen Uranerz vorkommt, dargestellt.

Erläuterung am Beispiel der hochaktiven Gläser:

Hochaktives Glas: Gesamt- α -Aktivität = $1,5 \times 10^4$ Ci/t

Uranerz (3 o/o Uran): Ra-226-Aktivität = 10 nCi/g
bzw. 10^{-2} Ci/t

Aktivitätsverhältnis:

$$F_1 = \frac{\alpha\text{-Aktivität von Glas}}{\text{Ra-226-Aktivität von Uranerz}}$$

$$F_1 = \frac{1,5 \times 10^4 \text{ Ci/t}}{10^{-2} \text{ Ci/t}} = 1,5 \times 10^6$$

Toxizitätsverhältnis:

(Toxizität : $\frac{\text{spezifische Aktivität}}{\text{Freigrenze in Wasser}}$) :

$$F_2 = F_1 \times \frac{\text{Freigrenze von Ra-226 in Wasser}}{\text{mittlere Freigrenze von Aktiniden in Wasser}}$$

$$F_2 = 1,5 \times 10^6 \times \frac{1 \times 10^{-7} \mu\text{Ci/cm}^3}{5 \times 10^{-5} \mu\text{Ci/cm}^3} = 3 \times 10^3$$

Die letzte Spalte von Tabelle 2 enthält die mittleren Plutonium-Gehalte pro 200 l Abfallfaß für diejenigen Abfallkategorien, die bereits behandelt, verfestigt und im Rahmen eines Versuchsprogrammes im Salzbergwerk ASSE II eingelagert werden.

Die Toxizitätsverhältnisse in Tabelle 2 zeigen, daß vier Abfallkategorien in etwa mit natürlichem Uranerz vergleichbar sind, während die hochaktiven Gläser sowie die brennbaren und flüssigen α -Abfälle aus dem Plutonium-tail-end und der Brennelementfabrikation um mehrere Größenordnungen die Toxizität von Uranerz übersteigen. Auf Grund dieser Beziehungen könnte die eine Gruppe den natürlichen Erzvorkommen gleichgesetzt werden, während die andere Gruppe als α -Abfall einzustufen wäre.

Durch den hohen Anteil von Transplutoniumisotopen besitzen die hochaktiven Gläser die höchste spezifische α -Aktivität. Betrachtet man den für den Zerfall der Spaltprodukte notwendigen Zeitraum von etwa 600 Jahren, so zeigt sich, daß auch das α -Aktivitätsspektrum, die α -Aktivität und die α -Toxizität der hochaktiven Gläser mit den Verfestigungsprodukten der übrigen α -Abfälle vergleichbar werden: Aus Kurve 2 in Abb. 1 wird z.B. ersichtlich, daß die Anfangs- α -Aktivität von hochaktiven Gläsern von 15 mCi/g nach 600 Jahren auf etwa 0,5 mCi/g abfällt.

Für Zeiträume von 10^4 bis 10^6 Jahren wird das Langzeitverhalten gegenüber α -Strahlern und die α -Toxizität aller α -Abfallverfestigungsprodukte im wesentlichen durch den Zerfall des langlebigen Plutonium-239-Isotops bestimmt.

3. α -Aktivität in den hochaktiven Abfalllösungen und ihren Verfestigungsprodukten im ersten Extraktionszyklus

Bei der Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe werden Uran und Plutonium im ersten Extraktionszyklus gemeinsam von den Spaltprodukten abgetrennt. Dabei fällt eine hochaktive Abfalllösung an, die rund 99 o/o der gesamten Spaltprodukte aus dem Kernbrennstoff enthält. Daneben enthält diese Lösung kleinere Mengen von Aktiniden, insbesondere die den Seltenerd-Spaltprodukten chemisch ähnlichen Transplutoniumelemente Americium und Curium sowie einen Teil des Neptuniums (abhängig von den Fließschemabedingungen) und Verluste an Uran und Plutonium.

Für diese hochaktiven Abfalllösungen werden in mehreren Ländern einschließlich der Bundesrepublik (5) Verfestigungsverfahren und Endlagerkonzepte entwickelt mit dem Ziel, diese verfestigten Abfälle sicher zu beseitigen. Borosilikatgläser werden heute allgemein als geeignete Verfestigungsprodukte angesehen.

Für die erste große Wiederaufarbeitungsanlage in der BRD mit einer Kapazität von 1500 t LWR-Brennstoff wird mit folgenden Randbedingungen gerechnet:

- mittlerer Abbrand: 33000 MWd/t LWR-Brennstoff
- Kühlzeit der Brennelemente: ca. 1 Jahr
- Lagerzeit der hochaktiven Abfalllösung bis zur Verfestigung 5 Jahre
- Gehalt der Borosilikatgläser an Glührückständen aus der hochaktiven Abfalllösung: ca. 30 Gew.-%.

Die α -Aktivität von hochaktiven Gläsern hängt stark von der Kühlzeit des Brennstoffes und der Zwischenlagerzeit der hochaktiven Lösungen bis zur Verglasung ab. In Abbildung 1 sind die α -Aktivitäten für verschiedene Kühl- und Lagerzeiten dargestellt. Dabei wird eine Gesamt- Kühl- und Lagerzeit von sechs Jahren zugrunde gelegt. Es zeigt sich, daß mit abnehmender Kühlzeit und zunehmender Lagerzeit sowohl die α -Aktivität als auch die kumulierte Energiedosis (hier: ausgedrückt durch die Summe der α -Zerfälle) im Glas erheblich herabgesetzt werden.

Vergleicht man ein Glas, das nach fünf Jahren BE-Kühlung und ein Jahr Flüssiglagerung hergestellt wird mit einem Glas, das nach der in der Praxis angestrebten Zeit (ein Jahr BE-Kühlung, fünf Jahre Flüssiglagerung) hergestellt wird, so erkennt man, daß im ersten Fall das Glas einer um 100 o/o höheren α -Dosis ausgesetzt ist (Abb.1, Kurven 4 und 2). Dies ist auf den Zerfall von Pu-241 zu Am-241 zurückzuführen. Bei der gewählten Aufarbeitung nach einjähriger Kühlzeit und schneller Rezyklisierung des Plutoniums in den Brennstoffkreislauf wird Pu-241 dagegen als Spaltstoff im Reaktor verbrannt. Bei verzögerter Rezyklisierung erscheint Am-241 in den Abfällen der Brennelementfabrikation.

Die Plutoniumverluste tragen zur Gesamt- α -Aktivität im hochaktiven Abfall (Abb.2) bzw. zur kumulierten α -Energiedosis (Abb.3) kaum bei: Hier wurde mit 1 o/o Pu-Verlust gerechnet, was beispielsweise nach 10^4 Jahren die kumulierte α -Energiedosis (ausgedrückt als Summe aller α -Zerfälle) um nur 18 o/o erhöht.

4. Überlegungen zum Langzeitverhalten hochaktiver Gläser

Für die Verfestigung hochaktiver Abfalllösungen wurden u.a. in Karlsruhe geeignete Borosilikatgläser entwickelt, wobei die aktiven Spaltprodukte durch inaktive Isotope ersetzt wurden. Je ein typisches Beispiel für ein Grundglas, ein Spaltproduktglas und ein Gadoliniumoxid-haltiges Spaltproduktglas wird in Tabelle 3 gegeben.

Gläser sind Flüssigkeiten bzw. Lösungen mit extrem hoher Viskosität, die unter normalen Bedingungen extrem beständig sind, wie sowohl natürliche vulkanische Gläser als auch künstliche Gläser aus dem Altertum beweisen. Durch Energiezufuhr können Gläser in feste, kristallisierte Phasen überführt werden. Diese Energie kann beispielsweise durch Zufuhr von Wärme aufgebracht werden: So können typische Borosilikatgläser bei Temperaturen über 600°C (7) in kristalline Produkte umgewandelt werden. Bei diesen hohen Temperaturen kommt die Viskosität der Gläser in den Bereich von 10^4 Poise, so daß die Beweglichkeit der Glasbausteine groß genug ist, als Voraussetzung für eine Kristallisation. Die Kristallisation verläuft sehr langsam und ist exotherm. Der isotrope glasartige Zustand ist thermodynamisch metastabil. Die Kristallisation von Gläsern kann je nach Reaktionsbedingungen sehr unterschiedlich verlaufen. Bei optimal gewählter Nukleations- und Kristallisationstemperatur können mit einem entsprechenden Temperprogramm gezielte mikrokristalline Umwandlungen erreicht werden, die zu sogenannten Glaskeramiken führen. In der Glaskeramik bleibt die homogene Verteilung der Glaskomponenten erhalten, während sich eine Reihe von physikalischen Eigenschaften gegenüber dem Glas verbessert: chemische Auslaugbeständigkeit, Wärmeleitfähigkeit, mechanische Festigkeit. Unter ungünstigen Bedingungen der Energiezufuhr kristallisiert das Glas unkontrolliert (Entglasung). Es bilden sich verschiedene Phasen, die Homogenität wird aufgehoben und die oben genannten physikalischen Eigenschaften werden negativ beeinflusst (7).

Im Zusammenhang mit der Verfestigung hochaktiver Abfälle in Glas erhebt sich die Frage nach der Beständigkeit der Gläser gegenüber dem Einfluß energiereicher Strahlung. Für γ - und β -Strahlung ist bekannt, daß der Glaszustand auch bei hohen Dosisleistungen nicht verändert wird (Strahlenschutzfenster, Erfahrung mit Glasgeräten in Heißen Zellen). Im atomaren Bereich treten bei einigen Gläsern zwar Veränderungen auf (Verfärbung); diese Effekte beeinflussen jedoch die sonstigen Glaseigenschaften nicht und können durch Temperaturerhöhung ausgeheilt werden.

Die pro Volumeneinheit absorbierte Energie ist bei α -Strahlen wegen der Teilchengröße und der geringen Reichweite um Größenordnungen höher als bei β - und γ -Strahlung. Zusätzlich werden bei der Aussendung von α -Teilchen die Rückstoßkerne aus ihrer chemischen Bindung herausgeschleudert und geben ihre - der α -Teilchenenergie äquivalente - Rückstoßenergie ebenfalls auf einer sehr kurzen Weglänge an die Umgebung ab. Durch diese Vorgänge kann in eng begrenzten Bereichen die Beweglichkeit der Glasbausteine erhöht werden, so daß ähnliche Voraussetzungen für eine Kristallisation wie bei der oben genannten Temperaturerhöhung wahrscheinlich sind. Daher sind im Glas am ehesten Strahlenschäden von α -Strahlern zu erwarten.

Durch Elektroneneinfang gehen die α -Teilchen in atomares Helium über. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Helium in Gläsern ist bei tiefen Temperaturen ($< 200^{\circ}\text{C}$) außerordentlich klein (Größenordnung des Diffusionskoeffizienten $D < 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$).

Die Löslichkeit von Helium in Glas ist ebenfalls gering (Größenordnung: He-Dichte in Glas zu He-Dichte in der Gasphase ca. 10^{-3}) (8-10). Dies bedeutet, daß während der Endlagerung selbst über den Zeitraum von einigen hundert Jahren (Anfangszeitraum mit höchster He-Aufbaurrate) voraussichtlich nur unbedeutende Mengen an Helium aus dem Glas freigesetzt werden. Es stellt sich die Frage, ob sich dabei innerhalb des Glases Drücke und Spannungen aufbauen, die im Zusammenwirken mit der Strahlung zu strukturellen Schäden führen können.

Eine Quantifizierung der durch Wechselwirkung von α -Teilchen mit Materie (Glas) ausgetauschten Energiebeträge liefert folgende Darstellung:

Zahl der Atome pro g hochaktives Glas:	$\leq 3 \times 10^{22}$
Mole Element-Sauerstoff-Bindungen pro g hochaktives Glas:	$\leq 2,5 \times 10^{22}$
Bindungsenergie für Element-Sauerstoff-Bindungen:	$< 200 \text{ kcal/Mol}$
(1) <u>Gesamt-Bindungsenergie pro g Glas:</u>	<u>$< 13 \times 10^{22} \text{ eV}$</u>
mittlere Energie der α -Teilchen für 10 000 Jahre Lagerzeit (sh. Abb.4):	5,55 MeV
Summe der α -Zerfälle über 10 000 Jahre pro g Glas (sh. Abb.3):	22×10^{17}
(2) <u>absorbierte α-Energie pro g Glas nach 10 000 Jahren:</u>	<u>$12,2 \times 10^{24} \text{ eV}$</u>
	bzw. $19,7 \times 10^{10} \text{ rad}$

Für die Wechselwirkung von α -Teilchen mit Materie können verschiedene Mechanismen formuliert werden. Eine Aussage über die zu Strahlenschädigungen führenden Effekte ist nur auf experimentellem Wege möglich; ein Vergleich der kumulativ im Glas freigesetzten Energie (Zeile 2) mit der um zwei Größenordnungen niedrigeren Gesamt-Bindungsenergie (Zeile 1) macht zumindest strukturelle Umwandlungen im Glas über lange Zeiträume wahrscheinlich.

Der Nachweis von Energiespeicherung in α -haltigen Gläsern (10) in der Größenordnung von 20 cal/g Glas läßt erkennen, daß im Gleichgewicht auch eine Umordnung in den chemischen Bindungszuständen erfolgt sein muß.

5. Simulation des Langzeitverhaltens von Gläsern gegenüber α -Strahlern

Das Langzeitverhalten von Gläsern, die zur Verfestigung von hochaktiven Abfalllösungen verwendet werden, gegenüber α -Strahlern mit großen Halbwertszeiten, kann durch kurzlebige α -Strahler simuliert werden. Für derartige Versuche muß berücksichtigt werden, daß die Bedingungen noch extremer sind als im Realfall: Die pro Zeiteinheit im Zeitrafferexperiment umgesetzte α -Energiedosis ist wesentlich größer als die im echten hochaktiven Glas, so daß für das Zeitrafferexperiment eher mit größeren Effekten zu rechnen ist.

So wurden 1974 in den USA (9) Versuchsgläser mit Cm-244 hergestellt, die es ermöglichen, das Verhalten der echten Gläser über eine Lagerzeit von 100 Jahren innerhalb eines Jahres zu simulieren. Im Januar 1975 wurden in eigenen Experimenten drei Glaszylinder mit einem Gemisch der Isotope Cm-242 und Am-241 hergestellt mit dem Ziel, das Langzeitverhalten hochaktiver Gläser über einige tausend Jahre im Zeitraum von Monaten zu simulieren.

In England und Frankreich/Marcoule wurden Aktinidenhaltige Gläser hergestellt. In diesen Experimenten wird jedoch nicht die Frage des Langzeiteinflusses von α -Strahlern auf Gläser, sondern deren Aufnahmefähigkeit für Aktiniden und damit zusammenhängende und physikalische Fragestellungen untersucht (persönliche Mitteilung).

5.1. Herstellung der Cm-242/Am-241-Gläser

Zunächst wurden drei Gläser der in Tabelle 3 angegebenen Zusammensetzung, unter inaktiven Bedingungen erschmolzen. Dabei wurden die Spaltprodukte und Aktiniden aus dem hochaktiven Waste durch entsprechende inaktive Isotope ersetzt. Die Gläser wurden jeweils zu feinen Fritten gemahlen.

Eine hochreine Cm-242/Am-241-Fraktion wurde aus bestrahlten Am(-241)/Al-Targets hergestellt. Die Abtrennung erfolgte durch das Institut für Radiochemie/GfK in den Heißen Zellen. Durch Kofällung der Hydroxide mit Ammoniak und anschließende Kalzination des Niederschlages bei 850°C wurde ein (Cm,Am)O₂-Kalzinat gewonnen.

Das (Cm,Am)O₂-Kalzinat wurde zu gleichen Teilen mit je 10 g der drei verschiedenen Glasfritten gemischt und im Graphittiegel unter Schutzgasatmosphäre zu Gaszylindern von 10 mm Durchmesser verschmolzen. Der Praxis entsprechend wurde für die Glasherstellung folgendes Temperaturprogramm gewählt:

- | | |
|---|-------------|
| 1. Aufheizzeit bis zur Schmelztemperatur: | 75 Minuten |
| 2. Schmelzdauer bei 1040 - 1090°C: | 120 Minuten |
| 3. Abkühlzeit von 1090°C auf 700°C: | 100 Minuten |
| 4. Temperzeit bei 700°C - 640°C: | 500 Minuten |
| 5. Abkühlzeit auf 300°C: | 90 Minuten |
| 6. Haltezeit bei 300°C: | 500 Minuten |
| 7. Abkühlzeit auf Raumtemperatur: | 200 Minuten |

Die Glaszylinder wurden aus den Graphittiegeln entfernt und kalorimetrisch auf ihren Gehalt an Am-241 und Cm-242 überprüft. Gravimetrische, kalorimetrische und α -spektrometrische Messungen ergaben folgende Zusammensetzung der Glaszylinder:

Glaszylinder Nr. 1: 95,11 Gew.- o/o Grundglas (vgl. Tabelle 3)
4,89 Gew.- o/o $\text{AmO}_2/\text{CmO}_2$

Glaszylinder Nr. 2: 78,46 Gew.- o/o Grundglas
16,64 Gew.- o/o Metalloxide aus HAW (vgl. Tab. 3)
4,90 Gew.- o/o $\text{AmO}_2/\text{CmO}_2$

Glaszylinder Nr. 3: 68,96 Gew.- o/o Grundglas
16,65 Gew.- o/o Metalloxide aus HAW
9,51 Gew.- o/o Gd_2O_3 (vgl. Tab. 3)
4,88 Gew.- o/o $\text{AmO}_2/\text{CmO}_2$

Spezifische Aktivität der Glaszylinder zur Zeit der Herstellung:
2,493 Ci Cm-242/g Glas
0,138 Ci Am-241/g Glas

Spezifische Masse an Aktiniden:
0,7509 mg Cm-242/g Glas
42,592 mg Am-241/g Glas

Abbildung 5 zeigt die 3 Glaszylinder in den Heißen Zellen.

5.2. Untersuchungsprogramm

An den Glaszylindern werden die Langzeiteinflüsse von α -Strahlern auf hochaktive Gläser über wenige Monate simuliert. In Abschnitt 1 wurde gezeigt, daß die α -Dosis nur unwesentlich durch die in der hochaktiven Abfalllösung enthaltenen Pu-Gehalte erhöht wird. Diese bleiben daher bei der Auswertung der Zeitrafferexperimente unberücksichtigt.

In Abbildung 3 ist die kumulierte Zahl der α -Zerfälle in den Cm-242-Gläsern der kumulierten Zahl der α -Zerfälle in hochaktiven Gläsern gegenübergestellt. Man erkennt, daß die Zahl der α -Zerfälle im hochaktiven Glas in 1.000 bzw. 10.000 Jahren der Summe der α -Zerfälle in den Curium-Gläsern nach rund 8 bzw. 30 Monaten entspricht. Wie Abbildung 4 zeigt, liegt die über 10.000 Jahre bzw. 30 Monate gemittelte Energie der α -Strahlung für 50 o/o aller α -Zerfälle bei 5,55 MeV (hochaktive Gläser) bzw. 6,05 MeV (Cm-242-Gläser).

Im Zeitraum von 30 Monaten wird mit den Glasproben folgendes Untersuchungsprogramm durchgeführt:

1. Mikroskopische Untersuchungen:

Die Glaszylinder werden in der Mitte horizontal geteilt. Von der Schnittseite wird eine ca. 2 mm starke Scheibe abgetrennt und für die mikroskopischen Untersuchungen eingebettet, geschliffen und poliert. Die Schliffproben werden kontinuierlich beobachtet. Strukturänderungen im Mikronbereich (Rekristallisation u.a.) können auf diese Weise sichtbar gemacht werden.

2. Autoradiografie

Zur Ermittlung der Aktivitätsverteilung im Glas werden von den Schliffproben als Funktion der Zeit α - und γ -Autoradiografien hergestellt.

3. Helium-Aufbau:

Die eine Hälfte der Glaszylinder wird in Edelstahlkapseln dicht eingeschweißt. Die Kapseln werden von Zeit zu Zeit angestochen, um die aus dem Glas freigesetzte Helium-Menge zu bestimmen. Aus der gaschromatografischen Helium-Analyse kann die Diffusionsgeschwindigkeit von Helium in Glas berechnet werden. Für den Fall der Rekristallisation oder des Ausgleichs innerer Spannungen im Glas als Folge des Helium-Drucks ist mit höheren He-Freisetzungsraten zu rechnen.

4. Auslaug-Tests:

Neben den Schliffproben für Mikroskopie und Autoradiografie werden weitere Schliffproben für die Bestimmung der Auslaugraten von Cm-242 und Am-241 hergestellt: Die Schliffproben mit einer freien Glasoberfläche von 80 mm^2 werden unter statischen Bedingungen mit destilliertem Wasser bei 25°C behandelt, analog der "Intercomparison Method" (11):

Die Probe wird in 16 ml destilliertes Wasser gegeben (Volumen dest. Wasser/Oberfläche = 20 cm). Nach 24 Stunden wird die Probe herausgenommen und abgespült. Das Wasser wird mit 4 ml 1 M HNO_3 versetzt und durch α -Zählung und α -Spektrometrie auf seinen Gehalt an Cm-242 und Am-241 analysiert. In entsprechender Weise wird die Probe je 6 weitere Tage behandelt. Danach wird die Auslaugdauer auf Wochen bzw. Monate ausgedehnt.

Aus Änderungen im Auslaugverhalten der Proben können Rückschlüsse auf Umwandlungen in der Glasstruktur gezogen werden. Außerdem ist auch eine Beurteilung der Qualität der Verfestigungsprodukte nach Strukturänderungen möglich. Gegebenenfalls liefert hier die Kombination von Auslaugtests mit Autoradiografien an der gleichen Probe zusätzliche Informationen über den Mechanismus der Auslaugung.

5. Energiespeicherung:

Proben der Cm-242-Gläser werden in Mikrotiegeln eingeschmolzen. Wenn die absorbierte Dosis einen Wert von 10^{11} rad erreicht hat, werden die Proben durch Differentialthermoanalyse untersucht. Als Vergleichsstandards werden die entsprechenden Curium-freien Gläser verwendet.

Rückstoßkerne und α -Teilchen erzeugen atomare Anregungszustände im Glas, deren Energieinhalte bei höheren Temperaturen frei werden. Für die Sicherheit bei der Endlagerung spielt die Kenntnis der gespeicherten Energiebeträge und der Freisetzungstemperaturen eine große Rolle. Erste Meßergebnisse aus einer in den USA laufenden Versuchsreihe ergaben gespeicherte Energien in der Größenordnung von 20 cal/g Glas, die im Temperaturbereich zwischen 100°C und 600°C freigesetzt werden (10).

Die nachstehende Tabelle gibt einen vergleichenden Überblick über Heliumbildung und Energiedosis in hochaktiven und Cm-242-Gläsern (vgl. Abb. 3):

<u>hochaktives Glas</u>		<u>Cm-242-Glas</u>		Summe der α -Zerfälle pro g Glas	mm ³ Helium pro g Glas
Zeit (Jahre)	Dosis (rad)	Zeit (Tage)	Dosis (rad)		
67	$3,6 \times 10^{10}$	53	$3,9 \times 10^{10}$	4×10^{17}	14,9
253	$6,3 \times 10^{10}$	100	$6,8 \times 10^{10}$	7×10^{17}	26,0
540	$9,0 \times 10^{10}$	159	$9,7 \times 10^{10}$	10×10^{17}	37,3
1000	$11,6 \times 10^{10}$	234	$12,7 \times 10^{10}$	13×10^{17}	48,4
2160	$14,3 \times 10^{10}$	341	$15,6 \times 10^{10}$	16×10^{17}	59,6
5300	$17,0 \times 10^{10}$	511	$18,5 \times 10^{10}$	19×10^{17}	70,8
9550	$19,7 \times 10^{10}$	833	$21,5 \times 10^{10}$	22×10^{17}	82,0

5.3. Bisherige Untersuchungsergebnisse

Sofort nach Herstellung der in Abschnitt 5.1. beschriebenen Cm-242/Am-241-Glaszylinder wurde mit deren Untersuchung begonnen, um den Urzustand der Gläser und etwaige laufende Veränderungen zu dokumentieren. Die Abbildungen 6 bis 13 zeigen die mikroskopische "Struktur" und die Aktivitätsverteilung in den Gläsern zum Zeitpunkt Null: Alle Proben weisen eine homogene Verteilung der α -/ γ -Aktivität auf. Anzeichen für kristalline Phasen in der Glasmatrix, Spannungen im Glas, Poren oder Risse sind (bei 500 facher Vergrößerung) nicht zu erkennen.

Bei den Glaszylindern Nr. 2 und Nr. 3, die inaktiv simulierte Spaltproduktoxide und Begleitstoffe enthalten, sind in der Glasmatrix metallisch reflektierende Partikel mit $< 4 \mu$ Durchmesser in homogener Verteilung ausgeschieden (siehe Abb. 10 und 13): Durch Röntgenspektrometrie (Abb. 14) werden Tellur und Nickel nachgewiesen. Dieses Ergebnis überrascht nicht, da schon lange bekannt ist, daß sich Tellur schon in kleinsten Konzentrationen im Gegensatz zu den anderen Chalkogeniden aus Glasschmelzen ausscheidet (12) - hier wahrscheinlich als eine Nickeltelluridphase.

An den Grenzflächen zwischen Glas und Graphittiegel werden metallische Ausscheidungen mit bis zu 100μ Durchmesser beobachtet (siehe Abb. 10 und 13). Die qualitative Analyse unter der Mikrosonde (Abb. 15 und 16) liefert folgendes Bild:

Die Elemente Silicium und Eisen sind abgereichert bzw. in den Ausscheidungen nicht vorhanden (Abb. 15). Dagegen werden die Edelmetalle Ru, Rh und Pd sowie Te, Ni und Mo nachgewiesen (Abb. 16).

Diese Ausscheidungen können durch chemische Reaktion mit dem Kohlenstoff des Graphittiegels und Agglomerationen an der Grenzfläche erklärt werden.

Die Untersuchungen nach einer Lagerzeit der Cm-242-Gläser von z.Zt. 4 Monaten bei einer absorbierten Energiedosis von ca. 8×10^{10} Rad entsprechend einer Lagerzeit für echte hochaktive Gläser von rund 300 Jahren (Abb.3) ergaben keine Anzeichen für Veränderungen der Gläser.

	Abfallart	Abfall- volumen (m ³ /a)	Pu- Verlust		Gesamt- α-Aktivität	
			(kg/a)	(o/o)	(Ci/m ³)	(Ci/a)
Wiederaufarbeitung ohne Pu-nitrat-Kon- version	Hochaktives Glas nach 6 Jahren 1)	100	50	0,3	4x10 ⁴	400x10 ⁴
	Hochaktive Festab- fälle, betoniert 2)	1000	40	0,25	20	2x10 ⁴
	MAW-Konzentrat, bituminiert	2000	30	0,2	5	1x10 ⁴
	Mittel- u. schwach- aktive Festabfälle, betoniert	200	5	0,05	10	0,2x10 ⁴
	α-Abfälle-flüssig, verfestigt 3)	2	5	0,05	10 ³	0,2x10 ⁴
	α-Abfälle-brennbar, verfestigt 3)	2	5	0,05	10 ³	0,2x10 ⁴
Brennstoff- und Brennelement- fertigung	α-Abfälle: nicht brennbar, betoniert	100	5	0,05	20	0,2x10 ⁴
	flüssig, verfestigt 3)	10	40	0,25	5x10 ³	5x10 ⁴
	brennbar, ver- festigt 3)	40	120	0,8	5x10 ⁴	20x10 ⁴
Summe		3454	300	2,0	—	428,8x10 ⁴

Tabelle 1 Abschätzung des jährlichen Anfalls an verfestigten radioaktiven Abfällen und deren Gehalt an α-Strahlern für eine Wiederaufarbeitungskapazität von 1500 jato LWR-Brennstoff und eine entsprechende verarbeitete Plutonium-Menge von ca. 15 jato in der Brennelement-fertigung.

- (1) Purex-Fließschema für eine 1500 jato-Wiederaufarbeitungsanlage (LWR-Brennstoff: Abbrand 33.000 MWd/t. Kühlzeit des Brennstoffs : 1 Jahr; Lagerzeit der hochaktiven Abfalllösung bis zur Verfestigung in Glas: 5 Jahre, 70 l Glas/t Brennstoff).
- (2) Hochaktive Festabfälle: BE-Hülsen, Strukturmaterial, Jodfilter Zentrifugenrückstände.
- (3) Geeignete Verfestigungsprodukte sind in der Entwicklung, Annahme:
 - a) Der anorganische Rückstand aus flüssigem α-Abfall wird mit 20 Gew.-o/o in Glas oder Keramik verfestigt.
 - b) Brennbarer α-Abfälle werden mit einem mittleren Volumenreduktionsfaktor von 80 verbrannt; die Asche wird mit 20 Gew.-o/o in Glas oder Keramik verfestigt.

	Abfallart	Gesamt- α -Konzentrat. (Ci/t)	F ₁	F ₂	g Plutonium pro 200 l-Faß
Wiederaufarbeitung ohne Pu-nitrat- Konversion	Hochaktives Glas nach 6 Jahren	1,5x10 ⁴	1,5x10 ⁶	3x10 ³	-
	Hochaktive Festabfälle, be- toniert	10	10 ³	2	8
	MAW-Konzentrat, bituminiert	3	3x10 ²	0,6	3
	Mittel-u.schwachak- tive Festabfälle, betoniert	5	5x10 ²	1	5
	α -Abfälle-flüssig, verfestigt	5x10 ²	5x10 ⁴	1x10 ²	-
	α -Abfälle-brennbar, verfestigt	5x10 ²	5x10 ⁴	1x10 ²	-
Brennstoff- und Brennelement- fertigung	α -Abfälle: nicht brennbar; betoniert	10	10 ³	2	10
	flüssig, ver- festigt	5x10 ²	5x10 ⁴	1x10 ²	-
	brennbar ver- festigt	5x10 ²	5x10 ⁴	1x10 ²	-

Tabelle 2 Vergleich α -haltiger Abfälle mit natürlichem Uranerz.

$$F_1 = \frac{\alpha\text{-Aktivität von verfestigtem Abfall}}{\text{Ra-226-Aktivität von 3 o/oigem Uranerz}}$$

$$F_2 = F_1 \times \frac{\text{Freigrenze von Ra-226 in Wasser}}{\text{mittlere Freigrenze von Aktiniden in Wasser}}$$

		Komponente	Grundglas	Spaltpro- dukt-Glas	Spaltpro- dukt-Glas mit Gd ₂ O ₃		
			(Gew.-o/o)	(Gew.-o/o)	(Gew.-o/o)		
Metalloxide aus hochaktiver Abfällösung (HAW)	Grundglas	SiO ₂	50,5	40,6	35,4		
		TiO ₂	4,2	3,4	3,0		
		Al ₂ O ₃	1,4	1,1	1,0		
		B ₂ O ₃	13,6	10,9	9,6		
		CaO	2,8	2,2	2,0		
		Na ₂ O	27,5	24,3	21,5		
	Spaltprodukte	Nd ₂ O ₃			2,43	2,43	
		Ce ₂ O ₃			1,26	1,26	
		La ₂ O ₃			0,66	0,66	
		Pr ₂ O ₃			0,60	0,60	
		ZrO ₂			2,53	2,53	
		MoO ₃			2,37	2,37	
		Cs ₂ O			1,71	1,71	
		Ru			0,70	0,70	
		BaO			0,69	0,69	
		SrO			0,60	0,60	
		Y ₂ O ₃			0,34	0,34	
		TcO ₂ (ersetzt durch Mn ₃ O ₄)			0,31	0,31	
		Te			0,21	0,21	
		Rh			0,20	0,20	
		Rb ₂ O			0,16	0,16	
		Pd			0,10	0,10	
		CdO			0,004	0,004	
		Ver- giftungs- produkte	Akti- ni- den	Np (-237) ₂ O ₃	(ersetzt durch PbO)	0,400	0,400
				Am (-241/-243) ₂ O ₃		0,095	0,095
				Cm (-242/-244) ₂ O ₃		0,017	0,017
			Fe ₂ O ₃		1,47	1,47	
Cr ₂ O ₃			0,42	0,42			
NiO		0,23	0,23				
Gd ₂ O ₃			10,00				

Tabelle 3 Zusammensetzung von Borosilikatgläsern

Verzeichnis der Abbildungen

- 1 Abnahme der α -Aktivität und Summe der α -Zerfälle in hochaktiven Gläsern als Funktion der Zeit
- 2 α -Aktivität in hochaktiven Gläsern und in einem Cm-242-Glas
- 3 Einfluß der α -Strahler auf das Langzeitverhalten von hochaktiven Gläsern
- 4 Mittlere α -Energie in HAW - und einem Cm-242/Am-241-Glas
- 5 Cm-242/Am-241-Gläser
- 6 Querschliffbild von Glaszylinder Nr. 1
- 7 α - und γ -Autoradiografien von Schliffproben, Glaszylinder Nr. 1
- 8 Querschliffbild von Glaszylinder Nr. 2
- 9 α - und γ - Autoradiografien von Schliffproben, Glaszylinder Nr. 2
- 10 metallische Ausscheidungen in der Glasmatrix und an der Phasengrenze Graphittiegel/Glaszylinder Nr. 2
- 11 Querschliffbild von Glaszylinder Nr. 3
- 12 α - und γ -Autoradiografien von Schliffproben, Glaszylinder Nr. 3
- 13 metallische Ausscheidungen in der Glasmatrix und an der Phasengrenze Graphittiegel/Glaszylinder Nr. 3
- 14 Röntgenspektrogramm der metallischen Einschlüsse in der Glasmatrix
- 15 Schliffbilder und Mikrosonden-Aufnahmen von metallischen Ausscheidungen an der Phasengrenze Graphittiegel /Glas
- 16 Mikrosonden-Aufnahmen von metallischen Ausscheidungen an der Phasengrenze Graphittiegel/Glas

Abnahme der α -Aktivität und Summe der α -Zerfälle
in hochaktiven Gläsern als Funktion der Zeit

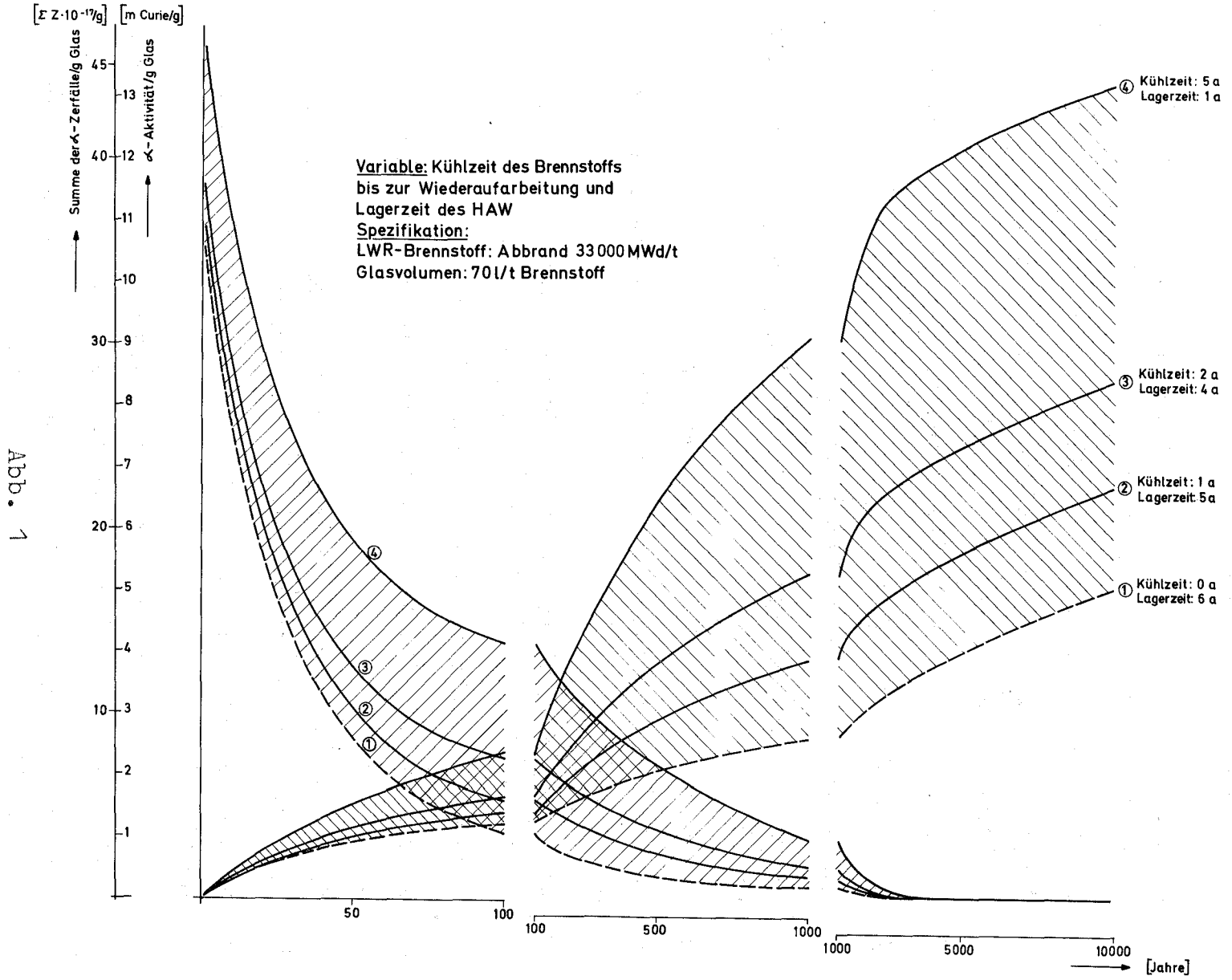
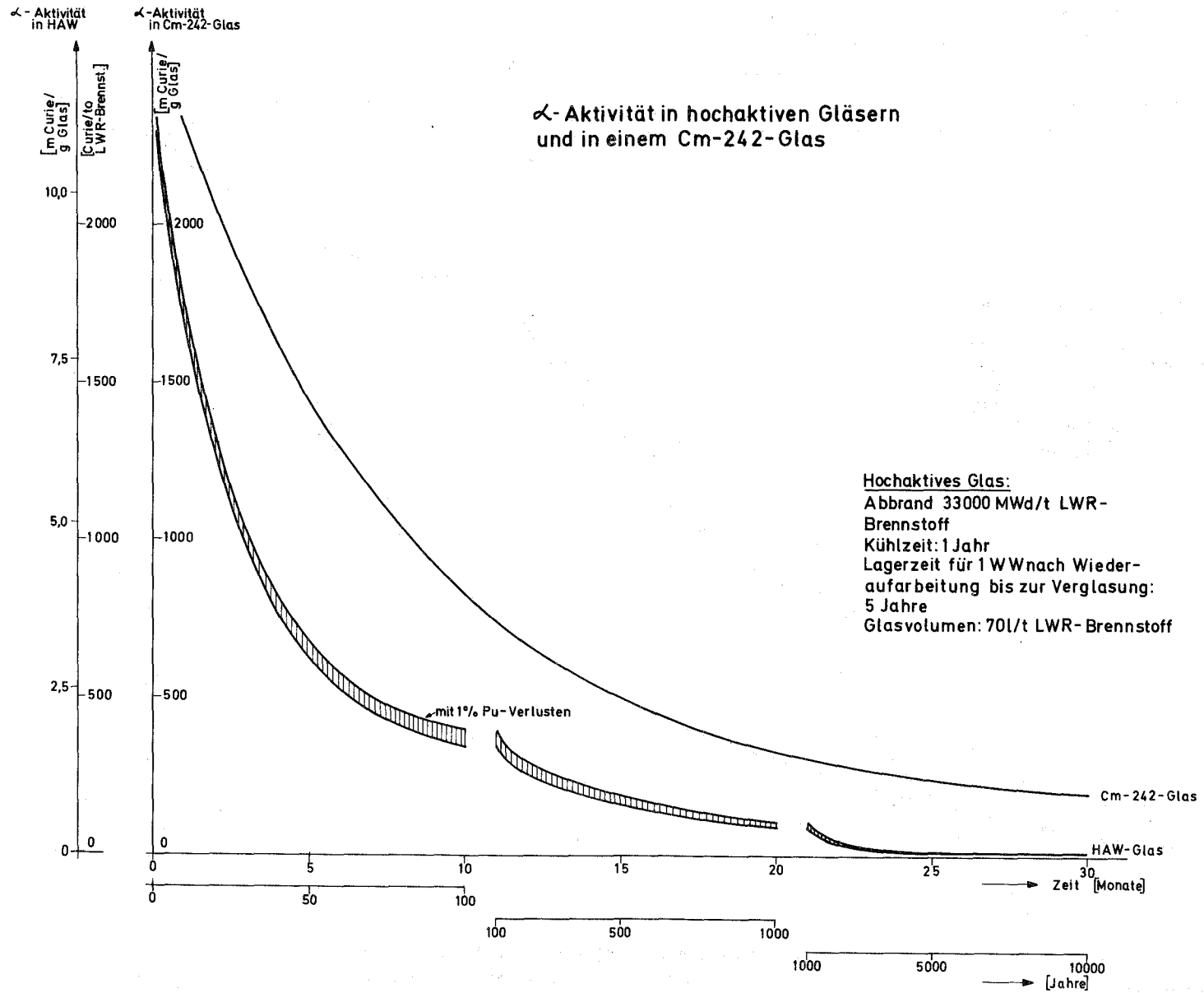


Abb. 1

Abb. 2



Einfluß der α -Strahler auf das Langzeitverhalten von hochaktiven Gläsern

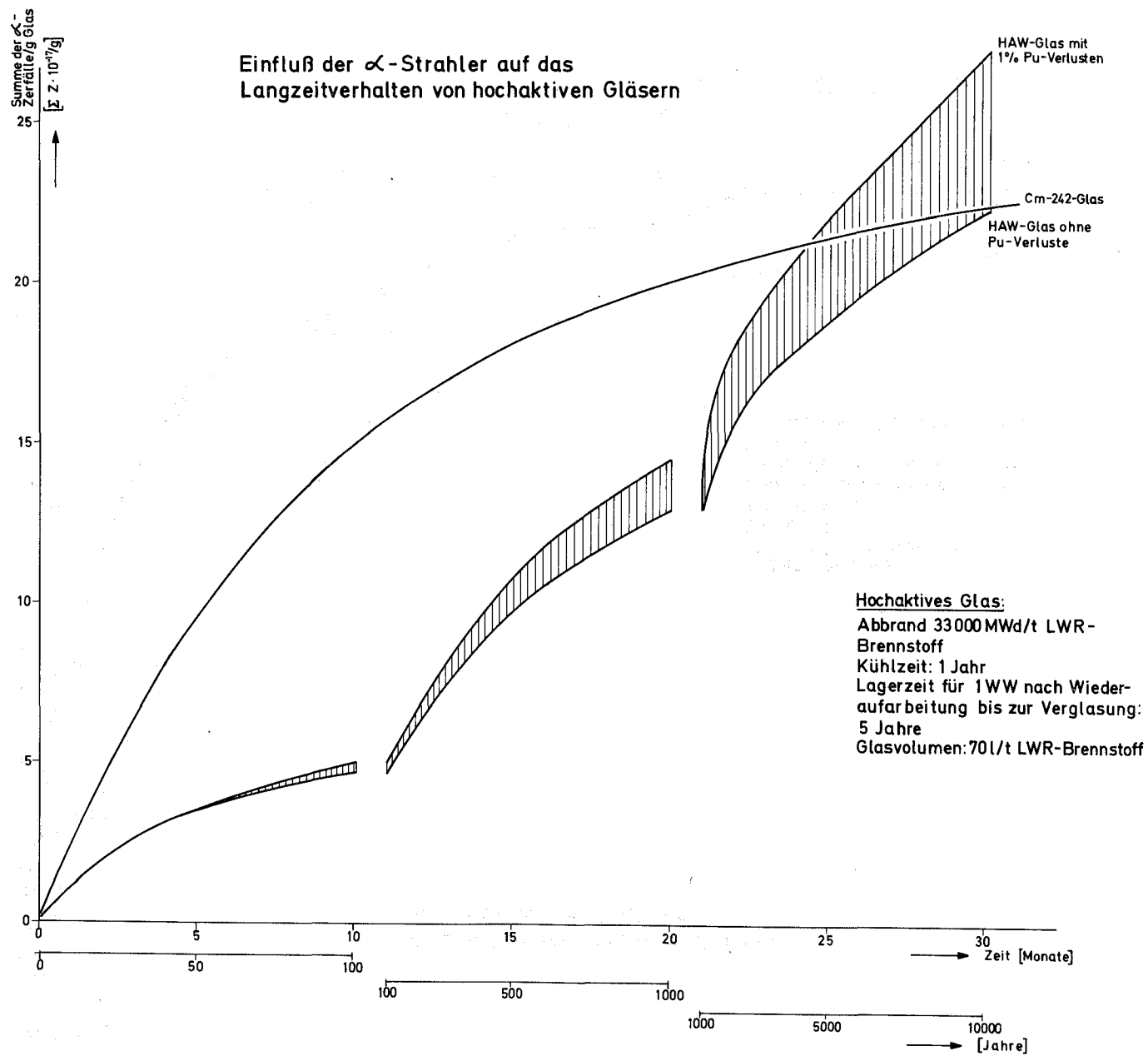


Abb. 3

Mittlere α -Energie in HAW- und einem Cm-242/Am-241-Glas

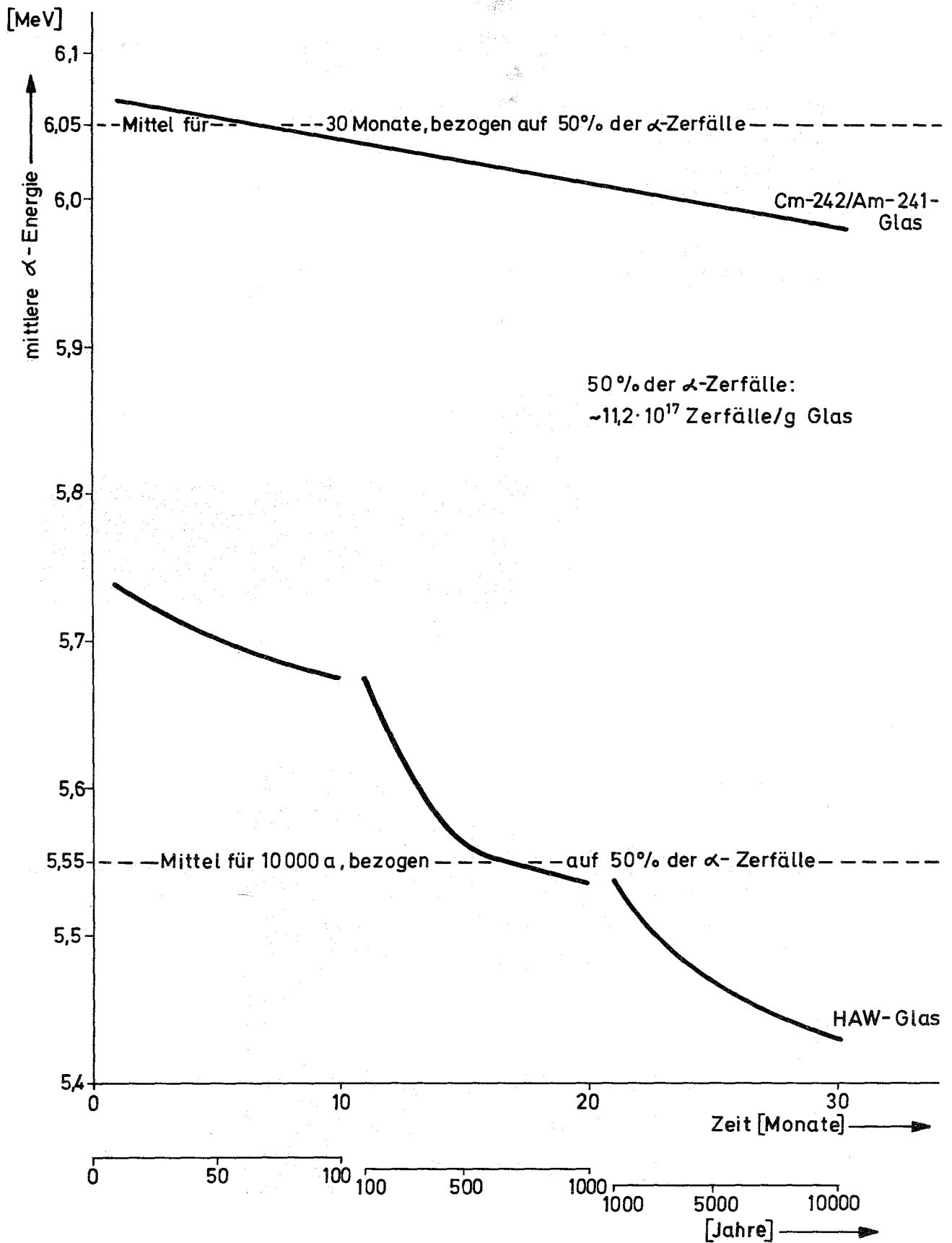
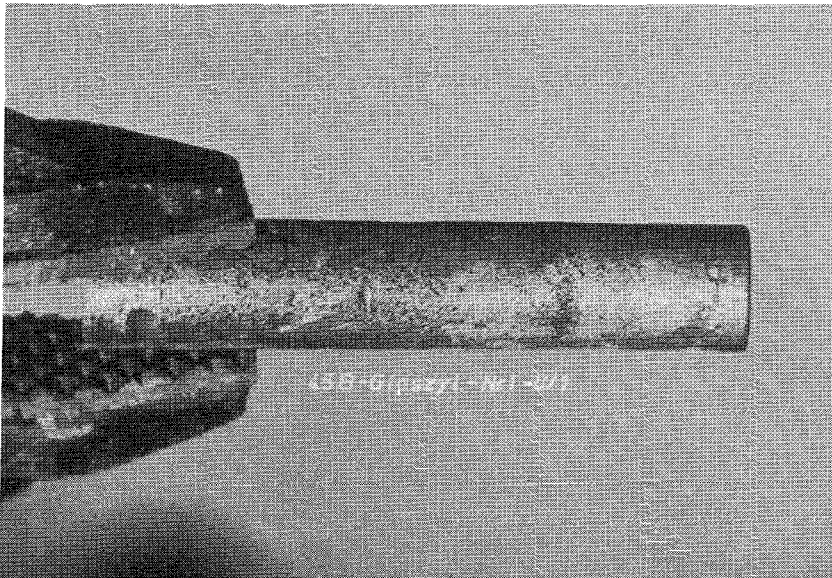
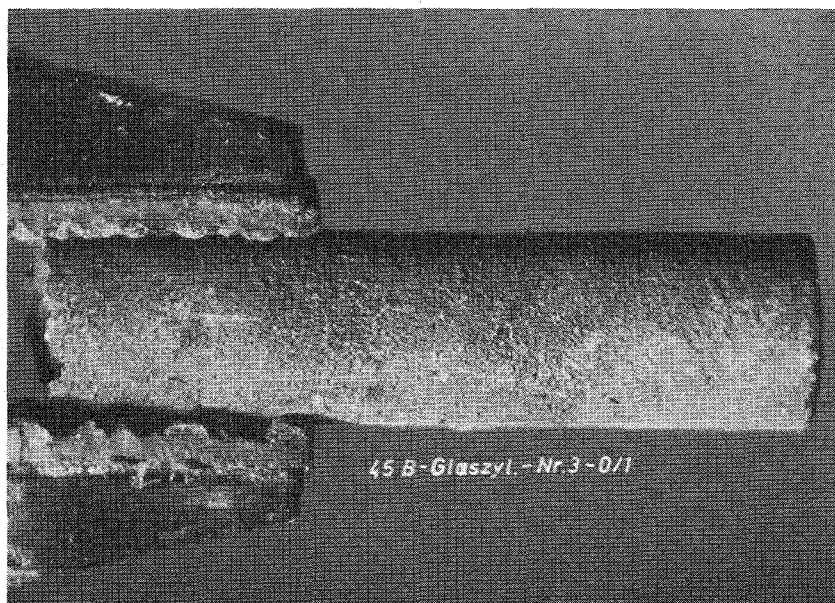
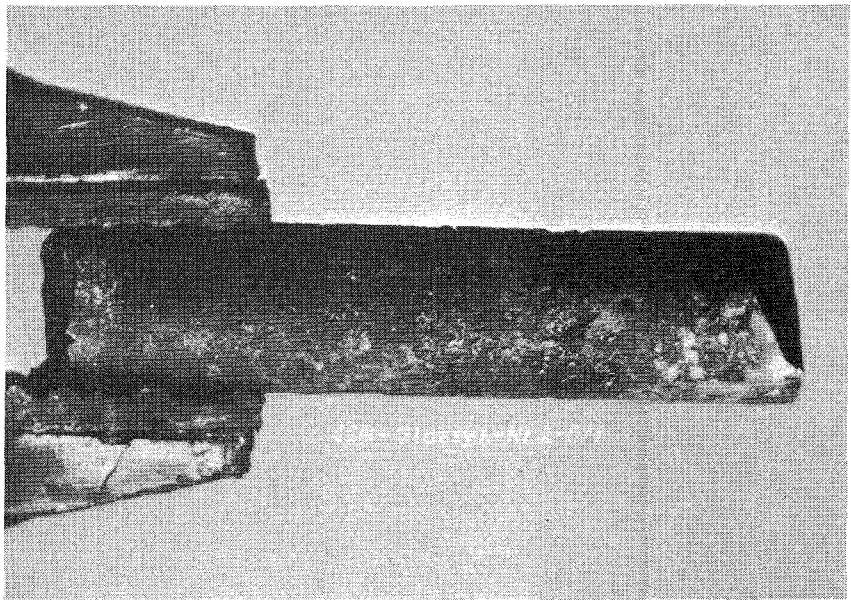


Abb. 4



Glaszylinder
Nr. 1

Glaszylinder
Nr. 2



Glaszylinder
Nr. 3

Abb. 5 Cm-242/Am-241 - Gläser

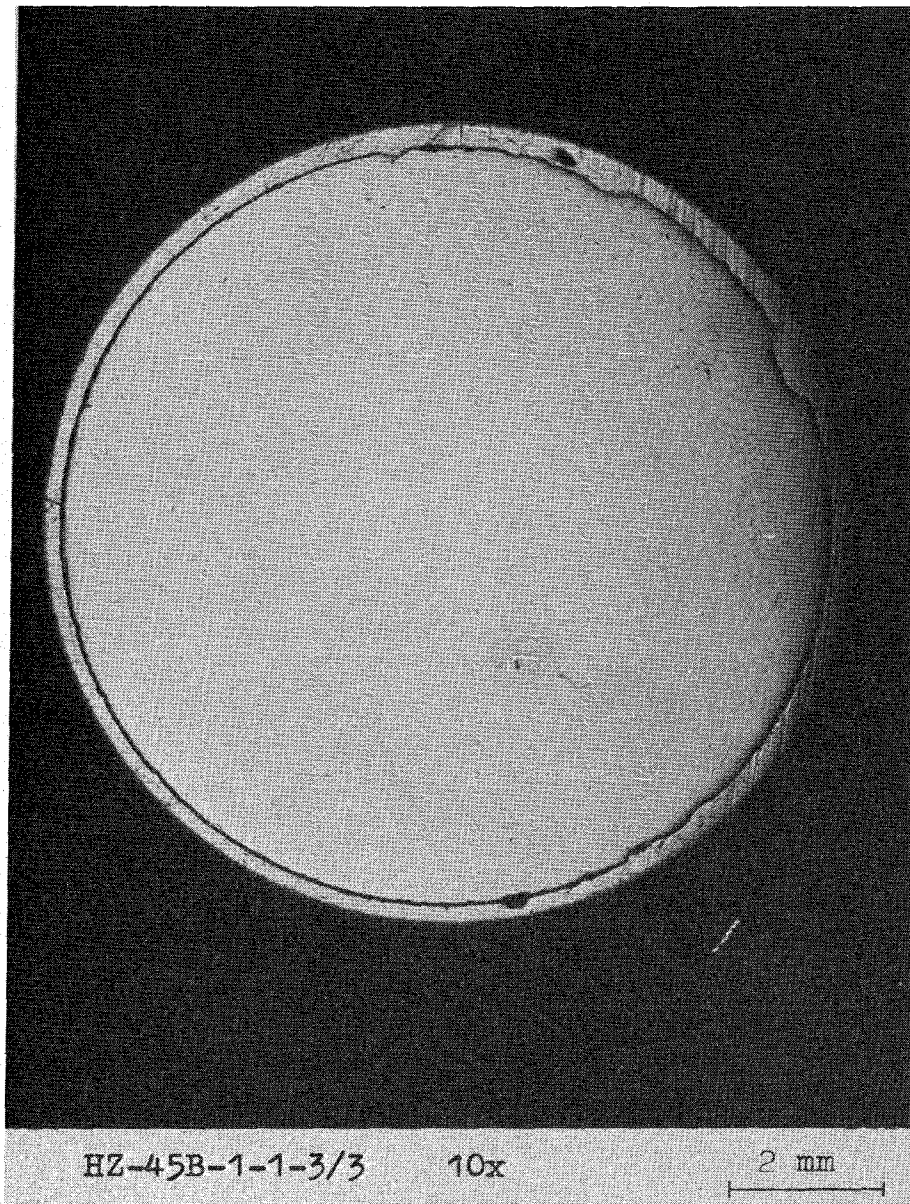


Abb. 6 Querschliffbild von Glaszylinder Nr.1

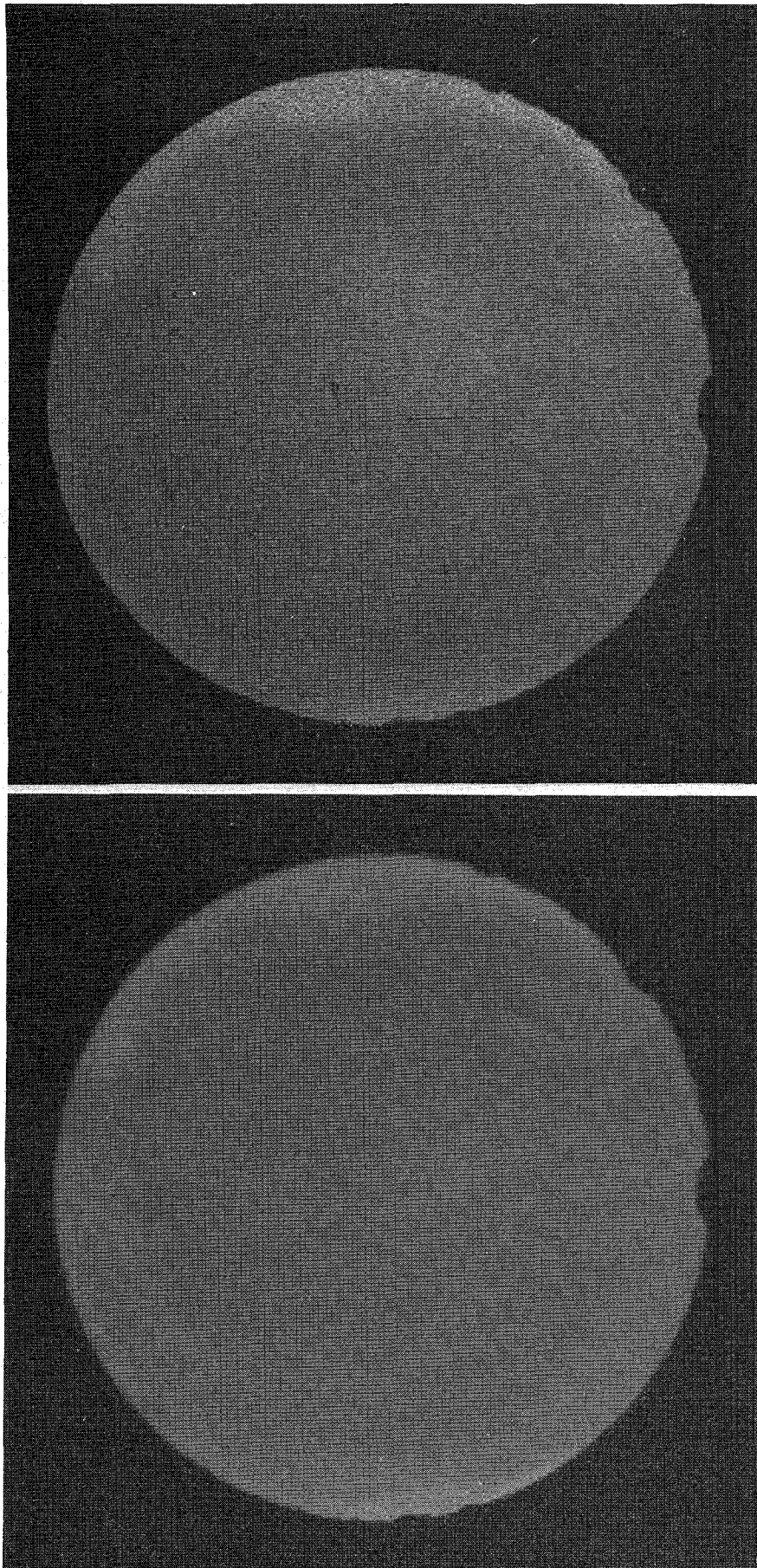


Abb. 7 oben: α -Autoradiografie von Schliffprobe
Zylinder 1 (s.Abb.6)
unten: γ -Autoradiografie von Schliffprobe
Zylinder 1 (s.Abb.6)

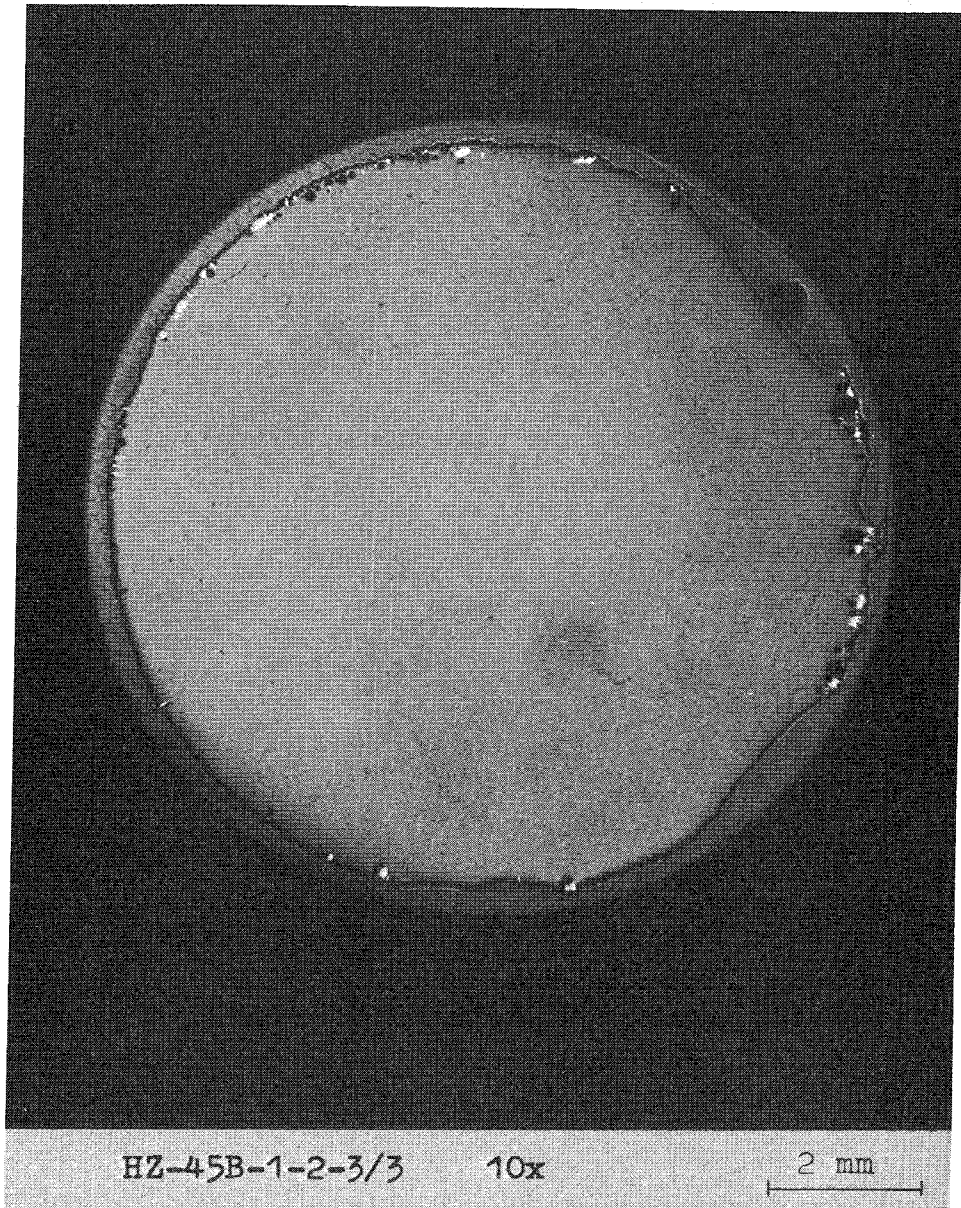


Abb. 8 Querschliffbild von Glaszylinder Nr.2

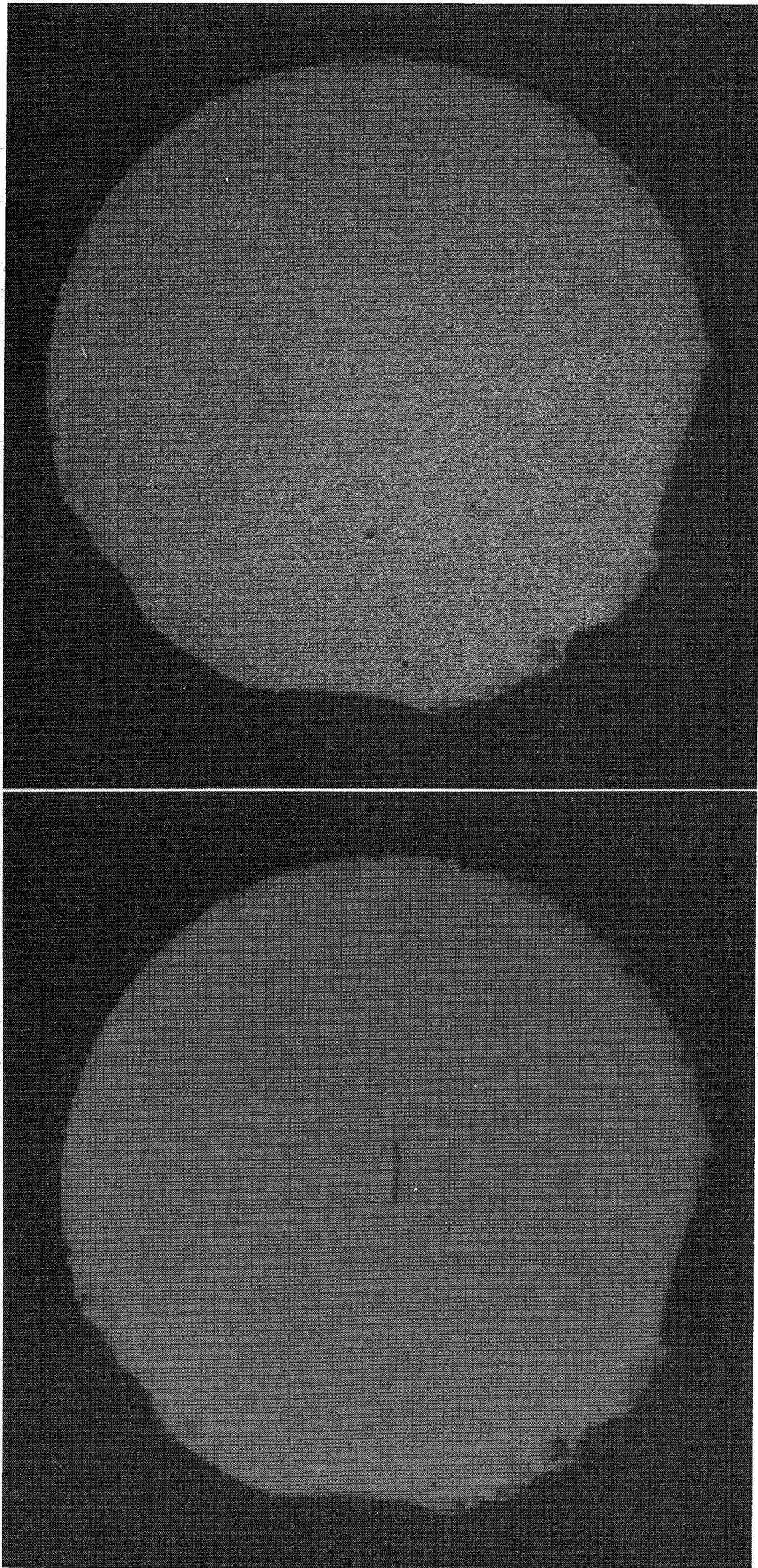


Abb. 9 oben: α -Autoradiografie von Schliffprobe
Zylinder 2 (s.Abb.8)
unten: γ -Autoradiografie von Schliffprobe
Zylinder 2 (s.Abb.8)

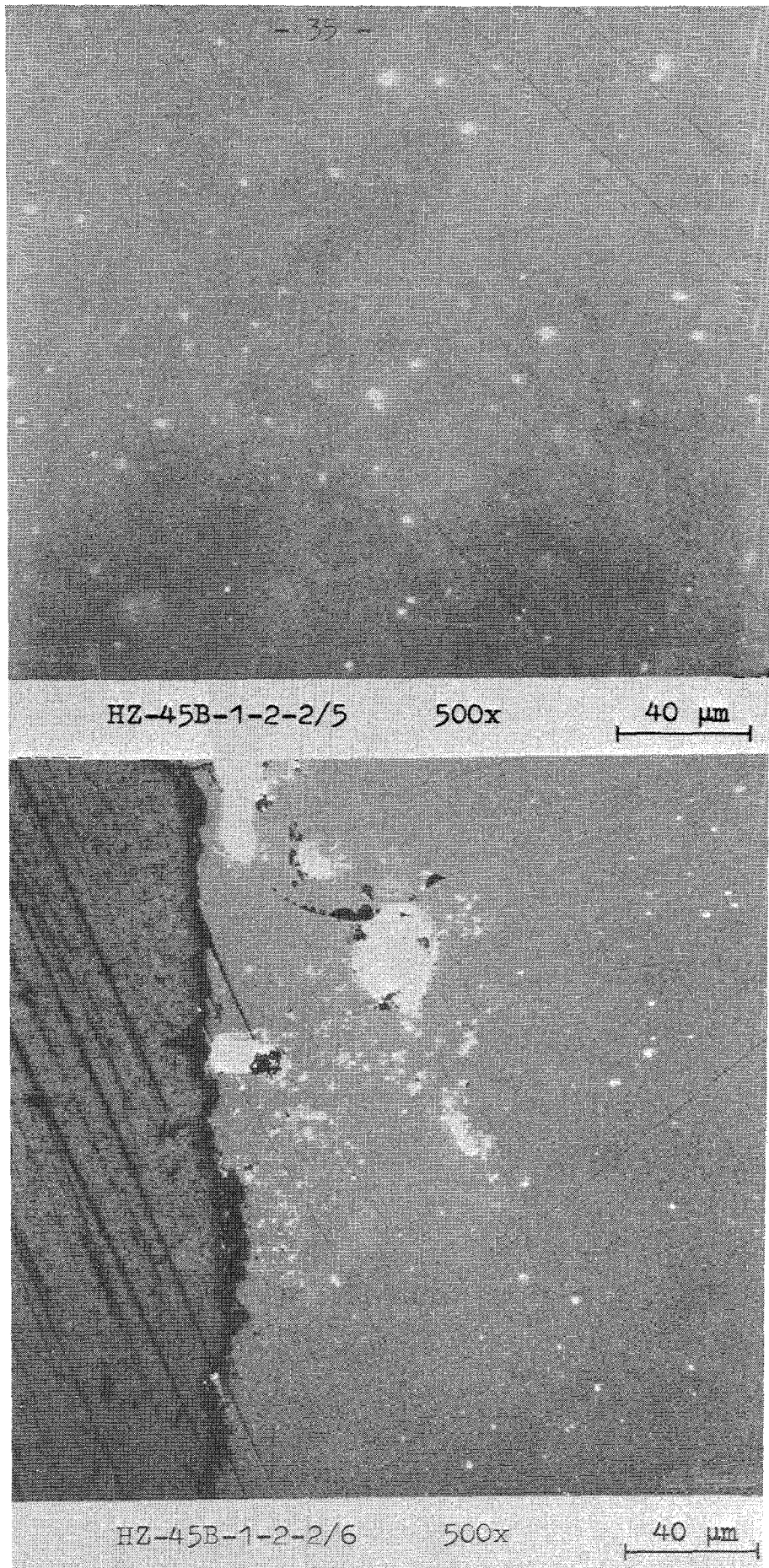


Abb. 10 oben: metallische Ausscheidungen in der Glasmatrix
von Zylinder Nr.2
unten: metallische Ausscheidungen an der Phasen-
grenze Graphittiegel/Glaszylinder Nr.2

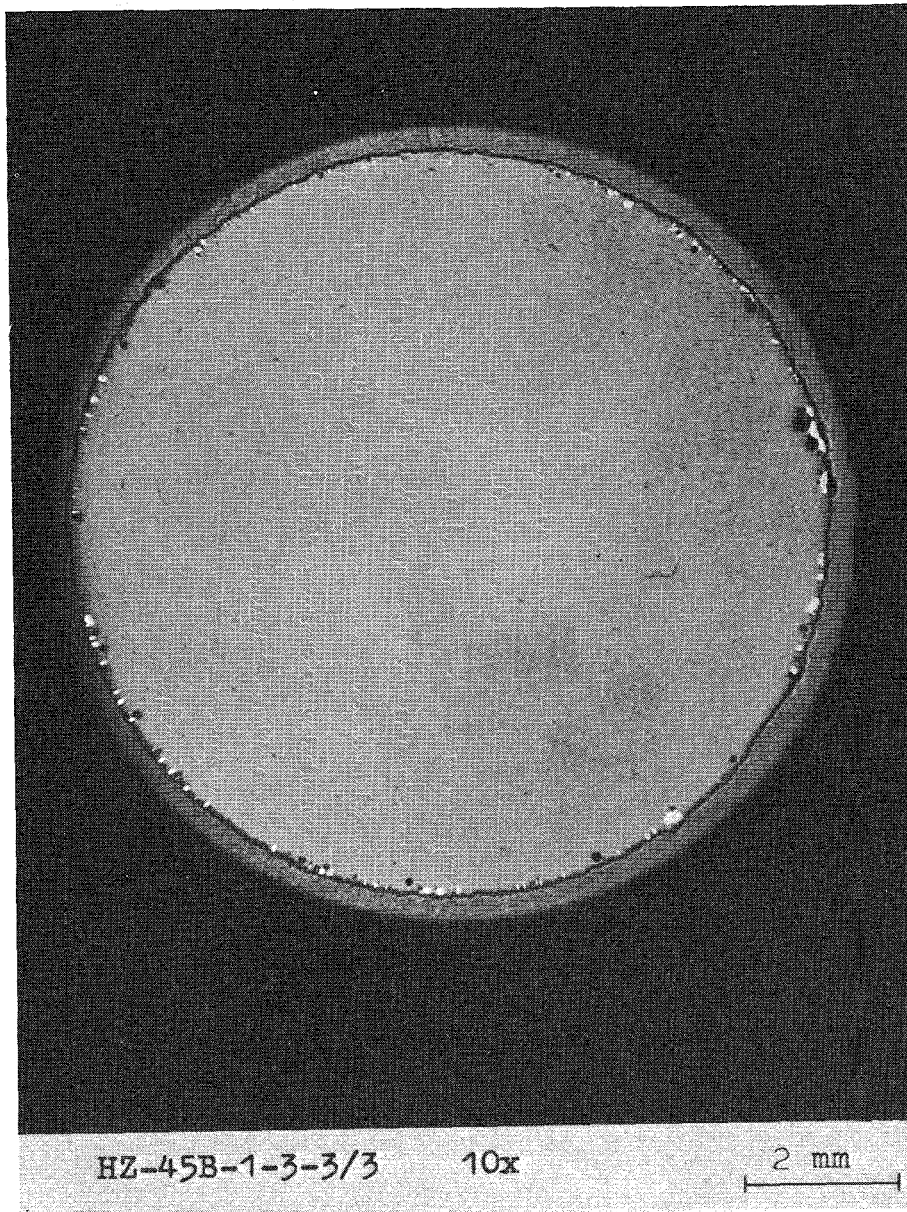


Abb.11 Querschliffbild von Glaszylinder Nr.3

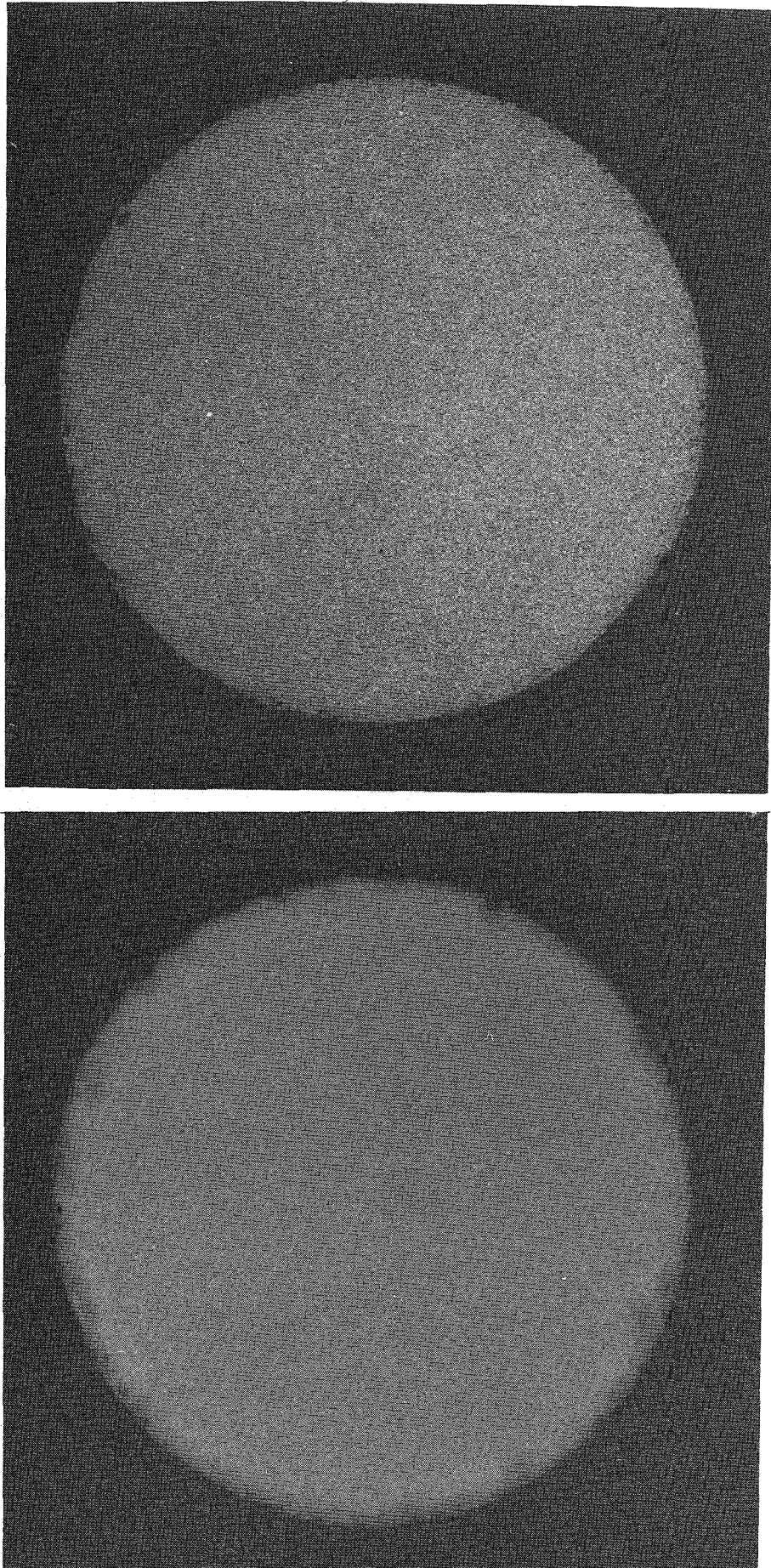
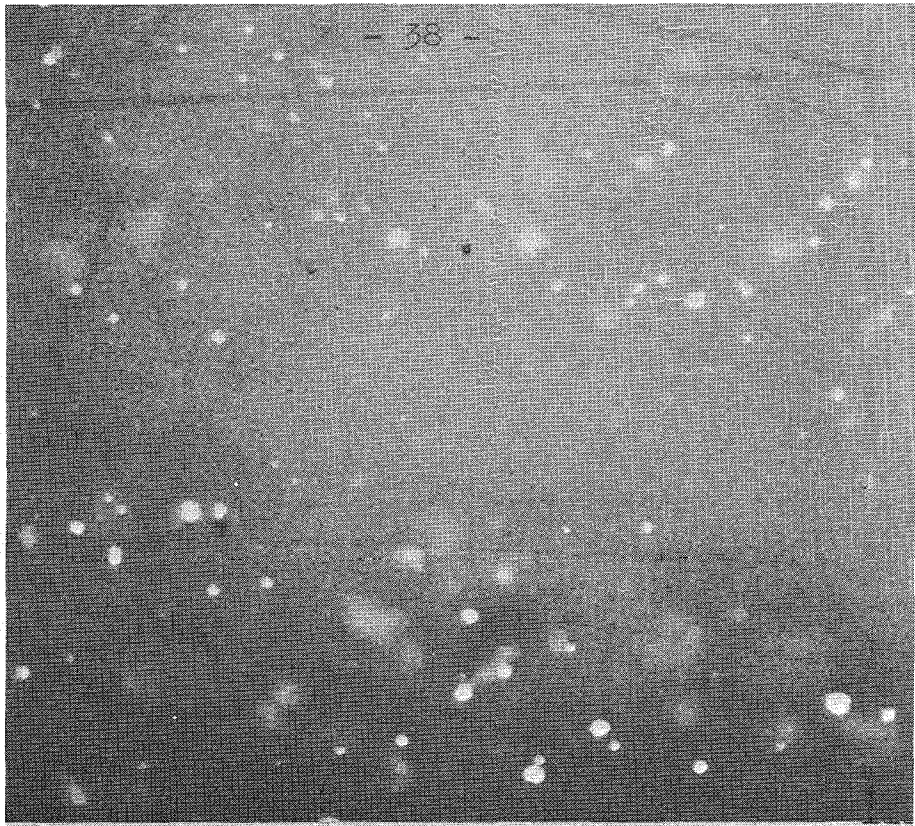


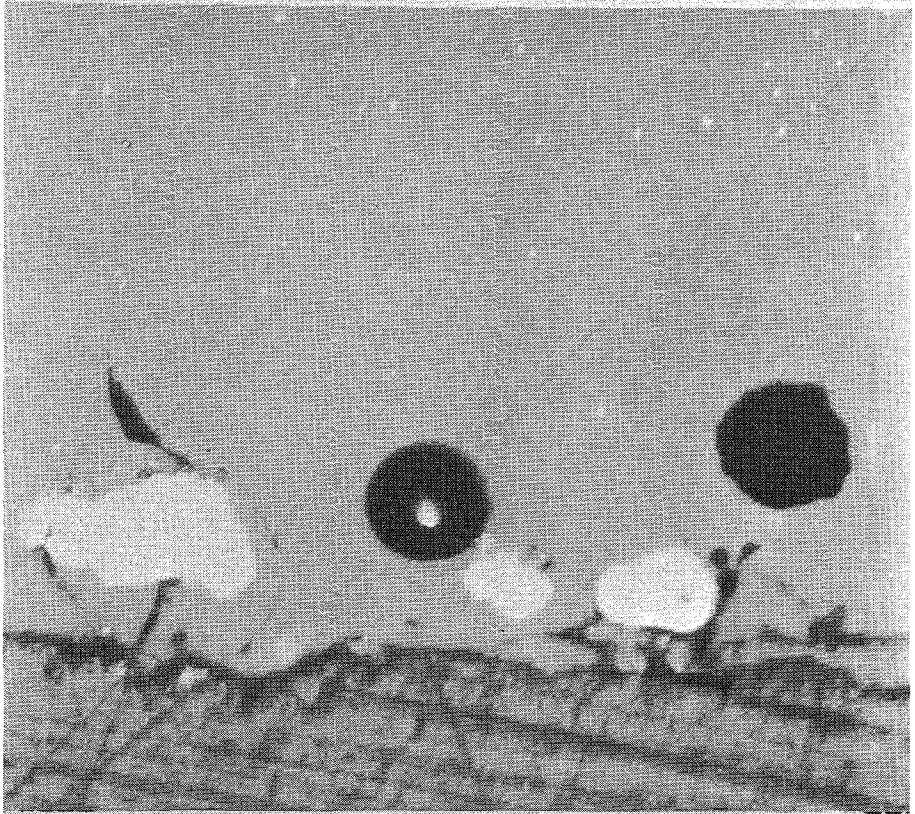
Abb. 12 oben: α -Autoradiografie von Schliffprobe
Zylinder Nr.3 (s.Abb.11)
unten: γ -Autoradiografie von Schliffprobe
Zylinder Nr.3 (s.Abb.11)



HZ-45B-1-3-2/4

500x

40 μm



HZ-45B-1-3-3/4

200x

100 μm

Abb. 13 oben: metallische Einschlüsse in der Glasmatrix von Zylinder Nr.3
unten: metallische Ausscheidungen an der Phasengrenze Graphittigel/Glaszylinder Nr.3

JOENS-Bestellnummer: 81 00 422 000 440 CD

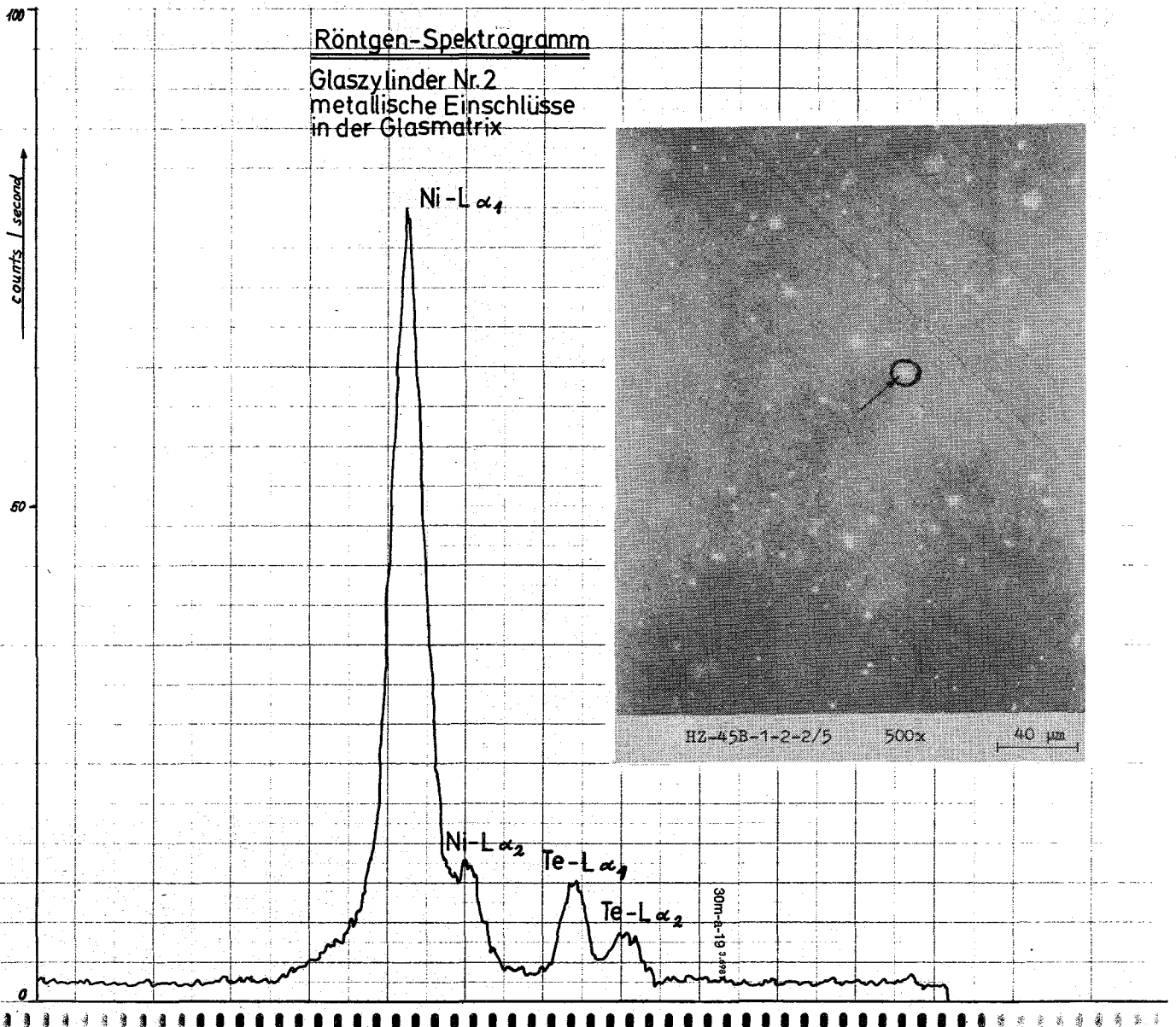
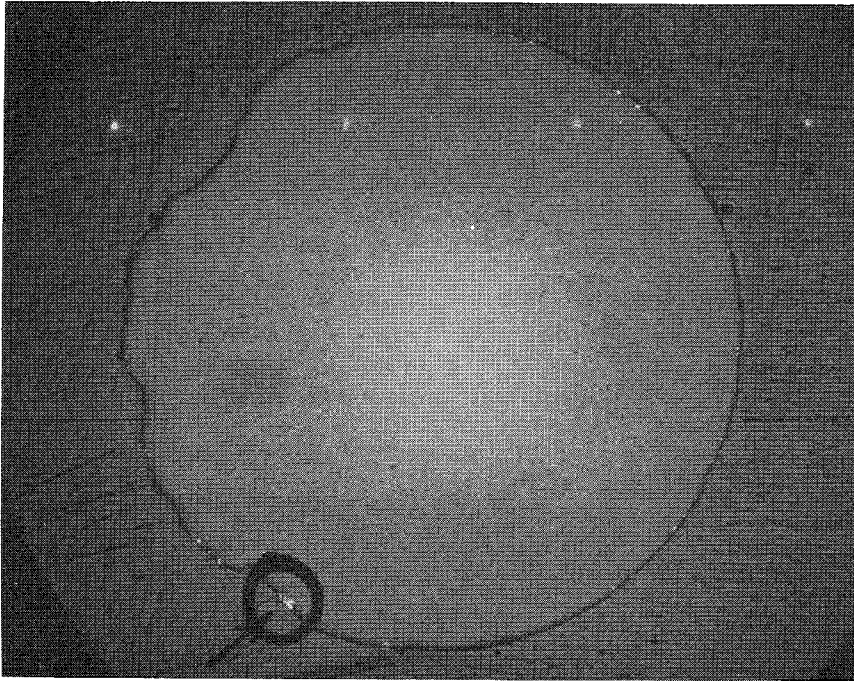
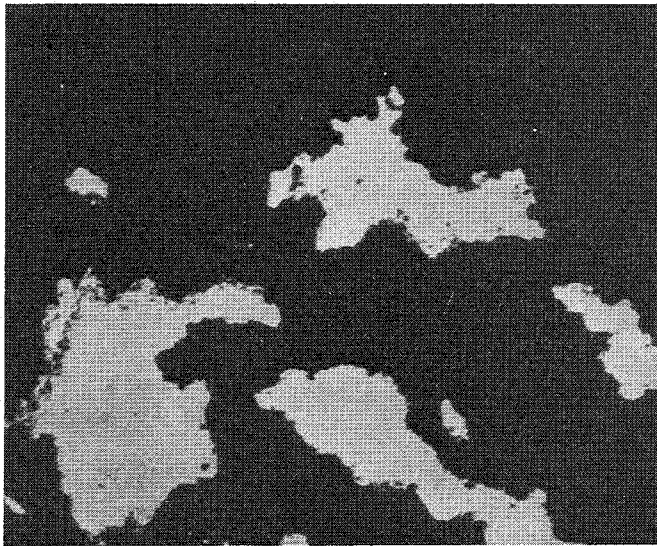


Abb. 14

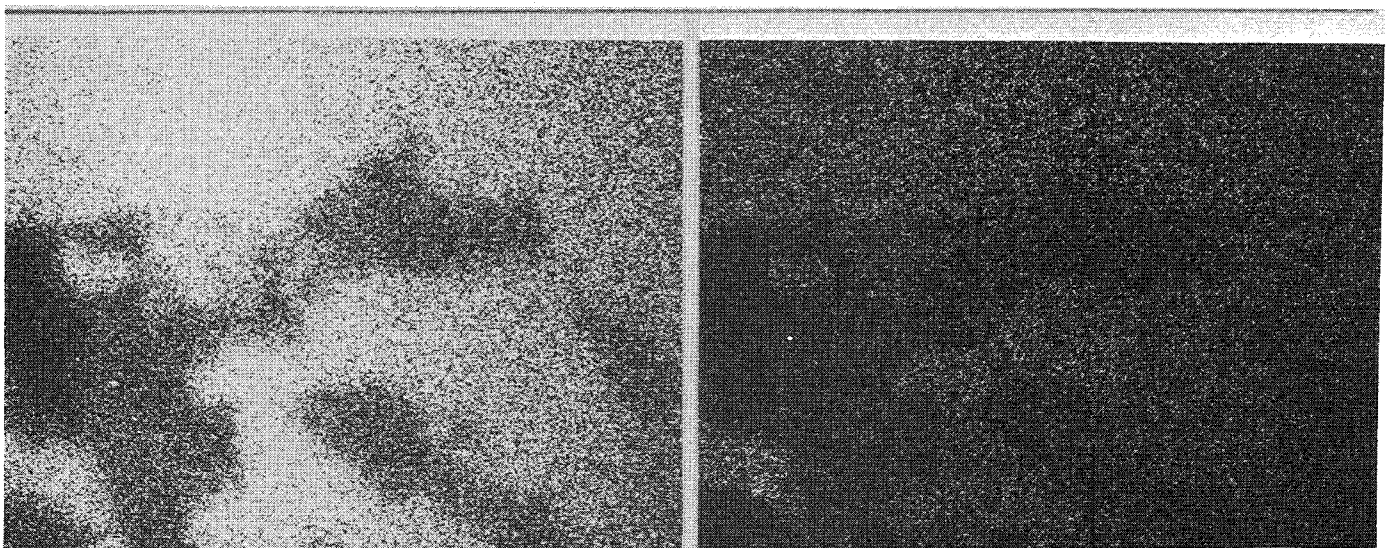


Schliffbild von
Glaszylinder 2
(Vergrößerung 8x)

Pfeil: metallische
Ausscheidungen an
der Phasengrenzflä-
che Glas/Graphittie-
gel



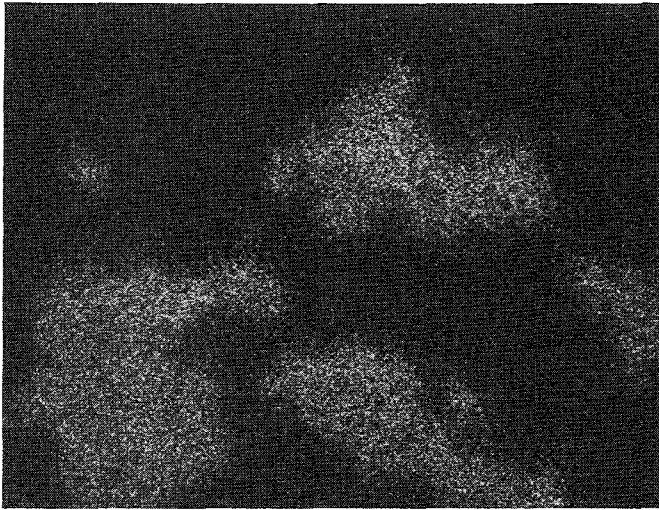
metallische Ausschei-
dung (500x)



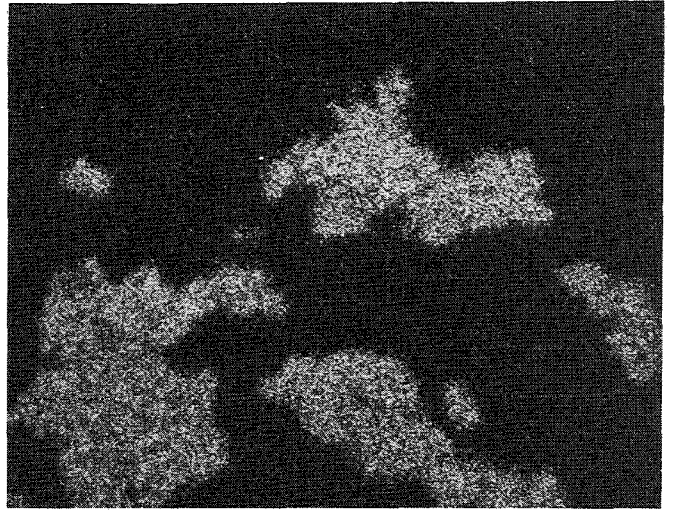
Si

Fe

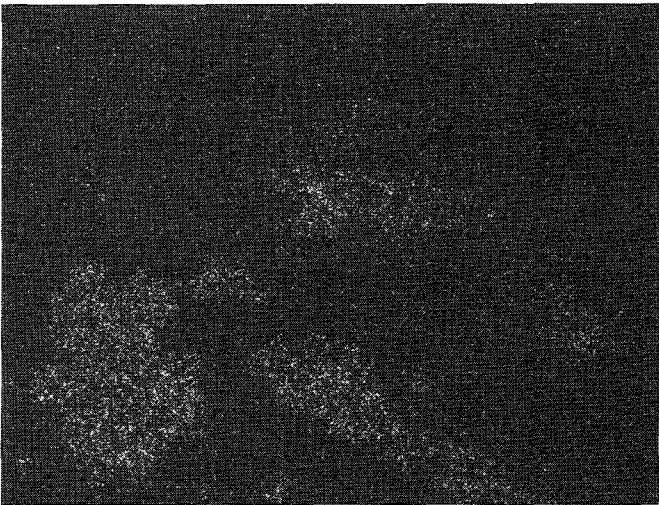
Mikrosonden-Aufnahmen (500x)



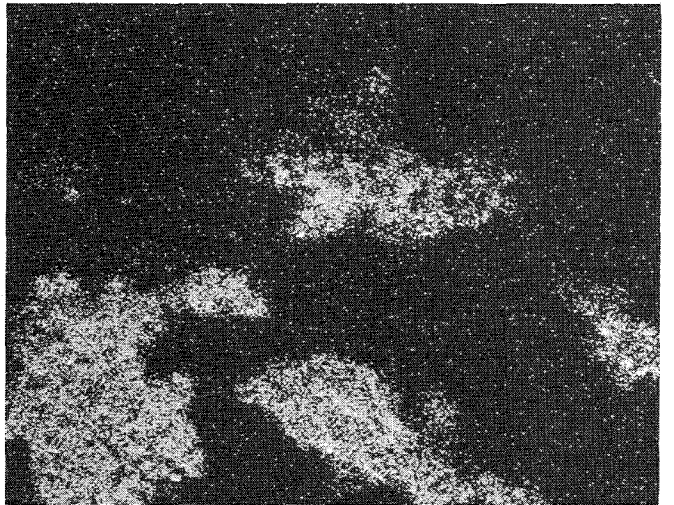
Ru



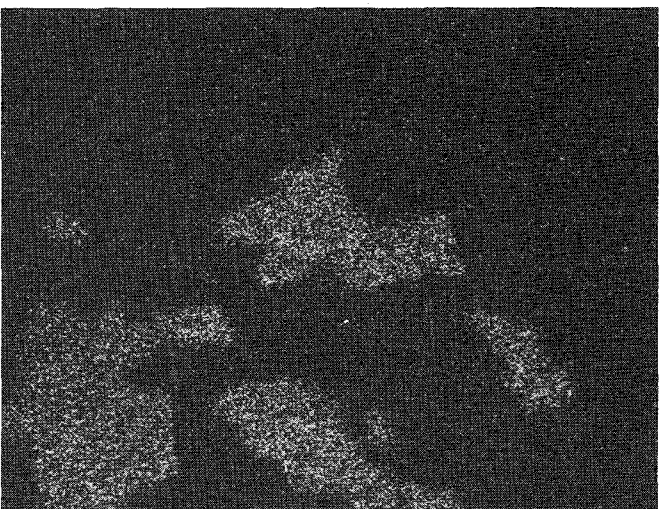
Rh



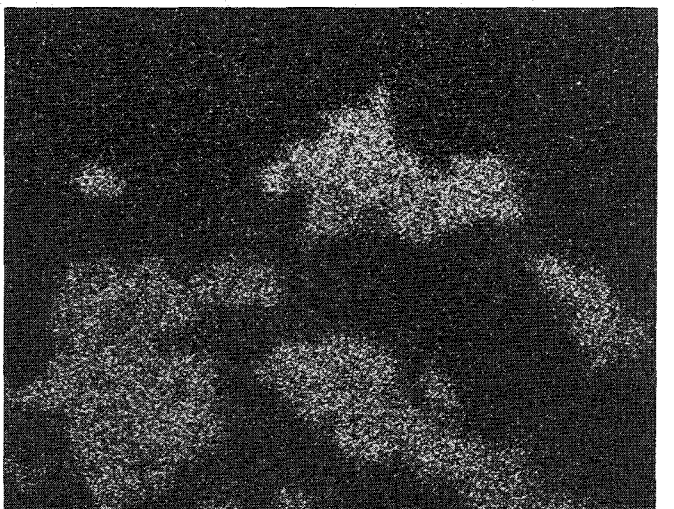
Pd



Te



Ni



Mo

Mikrosonden-Aufnahmen (500x)

A N H A N G

Überlegungen zur Migration von Plutonium aus einer Endlagerformation

von

A.T. Jakubick

In dem Beitrag werden drei umweltbezogene Aspekte der Lagerung von Aktiniden behandelt:

- 1.) - die Freisetzungswahrscheinlichkeit aus einer zur Endlagerung vorgesehenen Salzformation
- 2.) - die Migrationsgeschwindigkeit von Plutonium
- 3.) - das Verhalten von Plutonium in einem terrestrischen Ökosystem

1.) Freisetzung aus einem Endlager in Steinsalzformation

Wegen der extrem langen Halbwertszeit einiger Aktiniden im radioaktiven Abfall und der nur zeitlich begrenzten Lebensdauer des Containments ist eine Kontamination des im direkten Kontakt mit dem radioaktiven Abfall stehenden Steinsalzes auf lange Sicht unvermeidbar.

Dies bedeutet jedoch noch keine Aktivitätsfreisetzung aus dem Endlager, da die tiefliegende Kontamination von der Biosphäre gut isoliert ist. Sofern nicht gleichzeitig auch eine Beschädigung der isolierenden Schichten erfolgt, kann die Kontaminationsausbreitung im Steinsalz nur durch Diffusion in der festen Phase ablaufen. Die Diffusionskonstante liegt in der Größenordnung von 10^{-12} cm²/sec. Nach der Formel $\epsilon = \sqrt{2D_{\text{eff}} \cdot t}$ berechnet, kommt die Ausbreitung damit erst nach 10^4 Jahren in den cm-Bereich bzw. nach 10^9 Jahren in den m-Bereich.

Lediglich ein Wassereinbruch in das Endlager mit gleichzeitiger Beschädigung der isolierenden Grenzschrift der Salzformation kann potentiell zu einer Kontaminationsfreisetzung führen. Zur Abschätzung der Möglichkeiten einer Störung der existierenden geologischen Lagerungsverhältnisse durch seltene Naturereignisse (z.B. durch Erdbeben in einem aseismischen Gebiet) kann ein Wahrscheinlichkeitsansatz benutzt werden, wenn man davon ausgeht, daß das Ereignis von zufälliger Natur ist.

Es sei p_0 die Erwartungswahrscheinlichkeit eines solchen Ereignisses innerhalb eines Jahres und $p_{n,1}$ die Erwartungswahrscheinlichkeit innerhalb von n Jahren. Die Wahrscheinlichkeit des Nichteintretens innerhalb eines Jahres ist dann:

$$p_{1,0} = 1 - p_0 \quad (\text{Gl. 1})$$

und des Nichteintretens innerhalb von n Jahren:

$$p_{n,0} = (1 - p_0)^n \quad (\text{Gl. 2})$$

Der Wahrscheinlichkeit des Eintretens innerhalb von n Jahren entspricht also:

$$p_{n,1} = 1 - (1 - p_0)^n \quad (\text{Gl. 3})$$

Da es sich um ein seltenes Ereignis handelt, ist p_0 grundsätzlich klein. Die Gleichung 3 in eine binomische Reihe entwickelt ergibt:

$$p_{n,1} = 1 - [1 - \binom{n}{1}p_0 + \binom{n}{2}p_0^2 - \binom{n}{3}p_0^3 \dots] \quad (\text{Gl. 4})$$

n in der Gleichung 4 ist groß, da es sich bereits um eine geologisch meßbare Zeitdauer handeln soll. Man darf daher aus der Gleichung 4 ableiten:

$$p_{n,1} = np_0 - \frac{1}{2}(np_0)^2 + \frac{1}{6}(np_0)^3 - \frac{1}{24}(np_0)^4 + \dots \quad (\text{Gl. 5})$$

was wiederum

$$p_{n,1} = 1 - e^{-np_0} \quad (\text{Gl. 6})$$

gleichkommt.

Die abgeleitete Beziehung ist nichts anderes als der bekannte Poisson-Grenzwert für den speziellen Fall der Binomialverteilung, wenn man nach der Wahrscheinlichkeit eines einzigen Ereignisses fragt.

Ein Naturereignis, das potentiell befähigt wäre, die bestehenden geologischen Verhältnisse lokal zu verändern, ist z.B. ein Erdbeben. Die Erdbebenwahrscheinlichkeiten erreichen normalerweise Werte zwischen $p_0 = 10^{-1}$ bis 10^{-4} . Man ist berechtigt für das Gebiet des Endlagers den niedrigeren Wert zu wählen, da man für die Endlagerung seismisch inaktive Gebiete wählt.

Aus Gleichung 6 kann man ableiten, daß bei Annahme einer jährlichen Erwartungswahrscheinlichkeit von $p_0 = 10^{-4}$ eine 95 o/o Eintrittswahrscheinlichkeit nach 30.000 Jahren folgt.

Faßt man jedoch p_0 nicht räumlich konstant auf, sondern als zeitlich variabel: $p_0 = f(x,y,t)$, so könnte man der Ansicht sein, daß man über die Häufigkeit von Naturkatastrophen in einem Gebiet nur anhand der menschlichen Erfahrungen aussagen kann. Das würde bedeuten, daß als "selten" nur solche Ereignisse zu bezeichnen sind, die während der letzten 1.000 bis 5.000 Jahre in einem Gebiet nicht aufgetreten sind und gegen die keine schlüssigen geologischen Beweise erbracht werden können. In diesem Fall müßte man konservativ $p_0 = 10^{-3}$ annehmen. Die Erwartungswahrscheinlichkeit einer Naturkatastrophe würde bei dieser Betrachtungsweise 3.000 Jahre betragen.

Abschließend muß betont werden, daß die hier dargelegten Ableitungen keinen konkreten Fall der Endlagerung betrafen, lediglich der Demonstration eines möglicherweise nützlichen Ansatzes bei Sicherheitsbetrachtungen zur Endlagerung zum Ziele hatten.

2.) Migration von Plutonium

Sollte es zu einer Störung des Endlagers in der gerade definierten Weise kommen, so würde die strömende Salzlauge innerhalb des Endlagers das gelagerte Plutonium in unlöslicher Oxid-Form vorfinden. Aber auch gelöstes Plutonium fällt im pH-Bereich der natürlichen Wässer durch Hydrolyse aus. Dabei entsteht ein Pu-Oxidhydrat, das ein Löslichkeitsprodukt von ca. 10^{-56} hat. Unter den pH- und Redoxverhältnissen wie sie in einer Salzformation im Extremfall existieren können (pH: 4 bis 10 bzw. Eh: 600 bis -500) sind Plutonium-Gleichgewichtskonzentrationen zwischen 10^{-17} bis 10^{-3} Mol/l möglich. Die Brauchbarkeit der angegebenen Pu-Gleichgewichtskonzentrationen ist durch die Tatsache gemindert, daß bei der Berechnung die Komplexierung von Plutonium durch Chlorid-Liganden außer Acht gelassen werden mußte.

Wenn in der geologischen Umgebung des Endlagers keine wasserleitenden Klüfte, Risse, Spalten und Dislokationen vorhanden sind, wird das partikuläre Pu an der Grenze des Endlagers durch die Filterwirkung des angrenzenden Gesteins und das gelöste Plutonium durch Sorption zurückgehalten; Die Sorption von Plutonium an das Gestein ist im betrachteten Bereich von pH = 4 bis pH = 10 praktisch 100 o/o (13). Für den konkreten Fall eines Endlagers muß jedoch die jeweils in situ festgestellte hydrologische Wirksamkeit der umgebenden Formationen im Einzelnen betrachtet werden.

Im weiteren Verlauf richtet sich die Migrationsgeschwindigkeit des Nuklids v_N , relativ zur Geschwindigkeit des tragenden Wassers v_W , nach:

$$v_r = \frac{v_N}{v_W} = \frac{1}{1 + K_d \cdot \varrho \cdot \frac{1-p}{p}} \quad (\text{Gl. 7})$$

Als Raumbgewicht des angrenzenden Gesteins könnte man z.B. $\varrho = 2,3 \text{ g/cm}^3$ und als seine Porösität $p = 0,14$ im behandelten Fall annehmen. Für den Verteilungskoeffizienten K_d ist das Verhältnis zwischen der Konzentration von Plutonium in der festen Phase $C_{\text{Pu,sol}}$ zu seiner Konzentration in der flüssigen Phase $C_{\text{pu,liq}}$ maßgebend.

$$K_d = \frac{C_{\text{Pu,sol}}}{C_{\text{Pu,liq}}} \quad (\text{Gl. 8})$$

Geht man dabei von den bisher durchgeführten Bestimmungen aus (14) so scheint für die angenommenen pH-Verhältnisse ein Verteilungskoeffizient $K_d = 10^3$ durchaus gerechtfertigt zu sein. Daraus leitet man für die relative Migrationsgeschwindigkeit von Plutonium: $v_r = 10^{-4}$ ab.

Wäre also die Wanderungsgeschwindigkeit des Grundwassers z.B. $v_W = 16$ m/Jahr, dann könnte man die absolute Migrationsgeschwindigkeit von Plutonium v_{Pu} mit: $v_{Pu} = v_r \cdot v_W = 1,6$ mm/Jahr angeben.

Mit dieser Geschwindigkeit würde eine Plutonium-Kontamination nach 240.000 Jahren - d.h. nach 10 Halbwertzeiten - eine Strecke von 384 m zurücklegen.

Von dem hier dargestellten Bild könnte die tatsächliche Plutonium-Migration dann wesentlich abweichen, wenn im Gestein wasserwegsame Trennfugen vorhanden sind. Solche Fälle können nur anhand von "in situ"-Untersuchungen behandelt werden.

Während der Migration erfährt die Kontamination eine starke Verdünnung, da sie sich aufgrund der

- hydrodynamischen Dispersion,
- Diffusion und
- chromatographischen Dispersion

ausbreitet.

Es läßt sich zeigen, daß hydrodynamische Dispersion und Diffusion wahrscheinlich nur im vernachlässigbaren Maße zur Plutoniumausbreitung während der Wanderung beitragen. Während diese Feststellung für die hydrodynamische Dispersion in jedem Falle zutrifft, bedarf die Bestimmung der Diffusion von Plutonium im porösen Medium weiterer Untersuchungen.

Für die Berechnung der chromatographischen Dispersion, die bei der Verdünnung anscheinend den einzigen wesentlichen Beitrag darstellt, stehen keine experimentellen Daten zur Verfügung.

In erster Näherung kann man ersatzweise für Plutonium die gleiche effektive Dispersion annehmen, die bei Sr-Migration in klüftigen Tonsteinen beobachtet wurde. Dadurch bleibt man sicherlich auf der konservativen Seite.

Aus den Ergebnissen dieser Feldexperimente muß man zuerst die elementare Streuung der Kontaminationsverteilung $\sigma(x_0)$ ableiten; sie bezieht sich auf eine charakteristische Gesteinsschicht x_0 . Wenn die einzelnen Streckenabschnitte der Länge x_0 statistisch identisch sind, dann muß eine Kontamination, die bei $x = 0$ startet, nach Erreichen der mittleren Vorrückung $x = nx_0$ dem zentralen Grenzwertsatz der Statistik zufolge die Streuung in den individuellen Vorrückungen

$$\sigma(nx_0) = \sqrt{n} \cdot \sigma(x_0) \quad (\text{Gl. 9})$$

haben.

Wenn man statt n , x/x_0 in Gleichung 9 einsetzt, wird:

$$\sigma(x) = \sqrt{\frac{x}{x_0}} \cdot \sigma(x_0) = \sqrt{\sigma^2(x_0)/x_0 \cdot x} \quad (\text{Gl. 10})$$

Beträgt also bei Sr die elementare longitudinale Dispersion (auf $x_0 = 1$ m bezogen) $\sigma_L(x_0) = 4$ m und seine elementare transversale Dispersion $\sigma_T(x_0) = 1$ m, dann ist die Dispersion nach einer Strecke von $x = 100$ m laut Gleichung 10:

$$\sigma_L = 40 \text{ m} \quad \text{und} \quad \sigma_T = 10 \text{ m}$$

$\sigma(x_0)$ braucht nicht notwendig einer Gauß-Verteilung folgen zu müssen; bereits bei $n = 5$ ist die Verteilung im allgemeinen nahezu im statistischen Sinne normal, auch wenn sie dies nach Zurücklegen der Strecke x_0 noch nicht war. Es ist daher zulässig, die maximale Konzentration nach einer bestimmten Strecke mit folgender Beziehung anzugeben:

$$c(x) = \frac{M}{\sigma_L \cdot \sigma_T^2 \cdot (2\pi)^{3/2}} \quad (\text{Gl. 11})$$

M = Nuklidmenge

Benutzt man nun die oben abgeleiteten Werte für die Ausbreitung nach 100 m Migration und berechnet man nach Gl. 11 die Plutonium-Konzentration nach Durchlaufen dieser Strecke, dann stellt man fest, daß nach dieser Entfernung die Pu-Konzentration auf 1:62800 abgenommen haben muß.

3.) Plutonium in einem terrestrischen Ökosystem

Man ist sicherlich berechtigt, aufgrund der hier durchgeführten Schätzung die Möglichkeit, daß meßbare Plutonium-Mengen aus der Tiefe des Endlagers bis zur Erdoberfläche gelangen, für extrem unwahrscheinlich zu betrachten. Trotzdem soll auch den Folgen einer eventuellen Plutoniumzufuhr in ein terrestrisches Ökosystem nachgegangen werden.

Wollte man das dynamische Verhalten von Plutonium in einem Ökosystem modellhaft erfassen, so müßte man Daten über die

- Stärke der Plutonium-Quelle
- bereits vorhandene Plutonium-Mengen in der Umwelt, und
- Übertragungskoeffizienten zwischen Einzelbereichen des Ökosystems

haben.

Die Verdünnung, die eine Oberflächen-Pu-Kontamination auf ihrem Weg zum Menschen erfährt, kann vorläufig nur wie folgt abgeschätzt werden:

Von den atmosphärischen nuklearen Tests erreichten bis jetzt die Bodenoberfläche etwa $M_{\text{Pu}} = 300 \text{ kCi Pu-239}$. Diese Plutonium-Menge steht schon seit einiger Zeit im Kontakt mit der Biosphäre. Da sich im menschlich Körper im Durchschnitt etwa $C_m = 3 \text{ pCi Pu-239}$ befinden, kann daraus - wenn man die durchschnittliche Weltbevölkerung zwischen 1963 bis 1974 mit $M_m = 3 \cdot 10^9$ ansetzt - die folgende relative Verdünnung errechnet werden:

$$\frac{M_m \cdot C_m}{M_{\text{Pu}}} = 3 \cdot 10^{-8}$$

Die geringe Mobilität von Plutonium im terrestrischen Ökosystem (für ein marines Ökosystem trifft dies nicht zu) ist vor allem auf die geringe Aufnahme in die biologische Kette zurückzuführen. Für den Plutonium-Pfad scheinen also nur die physikalischen Transportmechanismen, wie z.B.: Resuspension, Auslaugung und Dispersion, von Bedeutung zu sein.

Zusammenfassung

Nach Abschnitt 1 kommt als Folge der Diffusion in fester Phase die Ausbreitung der α -Kontamination im Endlager erst nach geologischen Zeiträumen in den Meter-Bereich.

Eine Naturkatastrophe, die mit einem Wassereinbruch ins Endlager verbunden sein könnte, ist bei konservativsten Annahmen nach 3 bis 30 Tausend Jahren möglich.

Für diesen Fall würde eine Plutonium-Kontamination mit dem Grundwasser (vgl. Abschnitt 2) nach 240.000 Jahren einen Weg von 384 m zurücklegen, wenn die Migration nicht in zerklüfteten, sondern in porösen Gesteinen fortschreitet. Die tatsächliche Kontaminationsausbreitung kann jedoch nur anhand einer in situ - Studie abgeschätzt werden. Dabei würde die Kontamination durch longitudinale und transversale Dispersion schon nach 100 m eine Verdünnung auf 1:62800 erfahren, wenn man die für Strontium bestimmten Dispersionskoeffizienten den Berechnungen zugrunde legt: Bei ungünstigen Löslichkeitsbedingungen [Anfangsgleichgewichtskonzentration von Plutonium = 10^{-3} Mol/l - (vgl. Abschnitt 2)] wird eine Konzentration von der Größenordnung der MZK erreicht.

Auch im wenig wahrscheinlichen Falle, daß eine Pu-Kontamination die Erdoberfläche und damit die Biosphäre erreichen würde, ist nur eine geringe Mobilität zu erwarten.

Literatur:

- (1) R.W. Ramsey et al.
Overview of Management Programs for Plutonium-Contaminated Solid Waste in the USA,
Seminar on the Management of Plutonium-Contaminated Solid Wastes, OECD-CEA, Marcoule, October 1974
- (2) W. Bähr, W. Hild, K. Scheffler
Experiences in the Management of Plutonium-Containing Solid Wastes at the Nuclear Research Center Karlsruhe, KFK 2089 (October 1974)
- (3) U S A E C
Transuranic Waste Disposal
Federal Register, Band 39, Nr. 178, S.32921-32923
(September 1974)
- (4) 1. Strahlenschutzverordnung in der Fassung vom
15. Oktober 1965, § 34 Abs. 2 Anlage II
- (5) W. Guber, J. Saidl, K. Scheffler
Verfestigung hochaktiver Abfallösungen im Glas,
KFK-Nachrichten, 6. Jahrgang, 4/1974
- (6) Siting of Fuel Reprocessing Plants and Waste Management Facilities
ORNL - 4451 (Juli 1970)
- (7) W. Heimerl et al.
Studies on the Behaviour of Radioactive Waste Glasses,
Symp. on the Management of Radioactive Wastes from Fuel Reprocessing, OECD, Paris, Nov./Dez. 1972
- (8) Quarterly Progress Report-Research and Development Activities Waste Fixation Program,
BNWL - 1788 (October 1973)
- (9) Quarterly Progress Report-Research and Development Activities Waste Fixation Program,
BNWL - 1841 (Juli 1974)

- (10) Quarterly Progress Report-Research and Development
Activities Waste Fixation Program,
BNWL - 1871 (November 1974)
- (11) E. D. Hesse
Leach Testing of Immobilized Radioactive Waste Solids,
Atomic Energy Review 9, 195-207 (1971)
- (12) A. Dietzel
Glastechnische Berichte 16, 294 (1938)
- (13) D. Rhodes
Adsorption of plutonium by soil,
Soil Science 84 (1957)
- (14) W. Prout
Adsorption of fission products by Savannah River
Plant soil, TID - 4500 (1959)