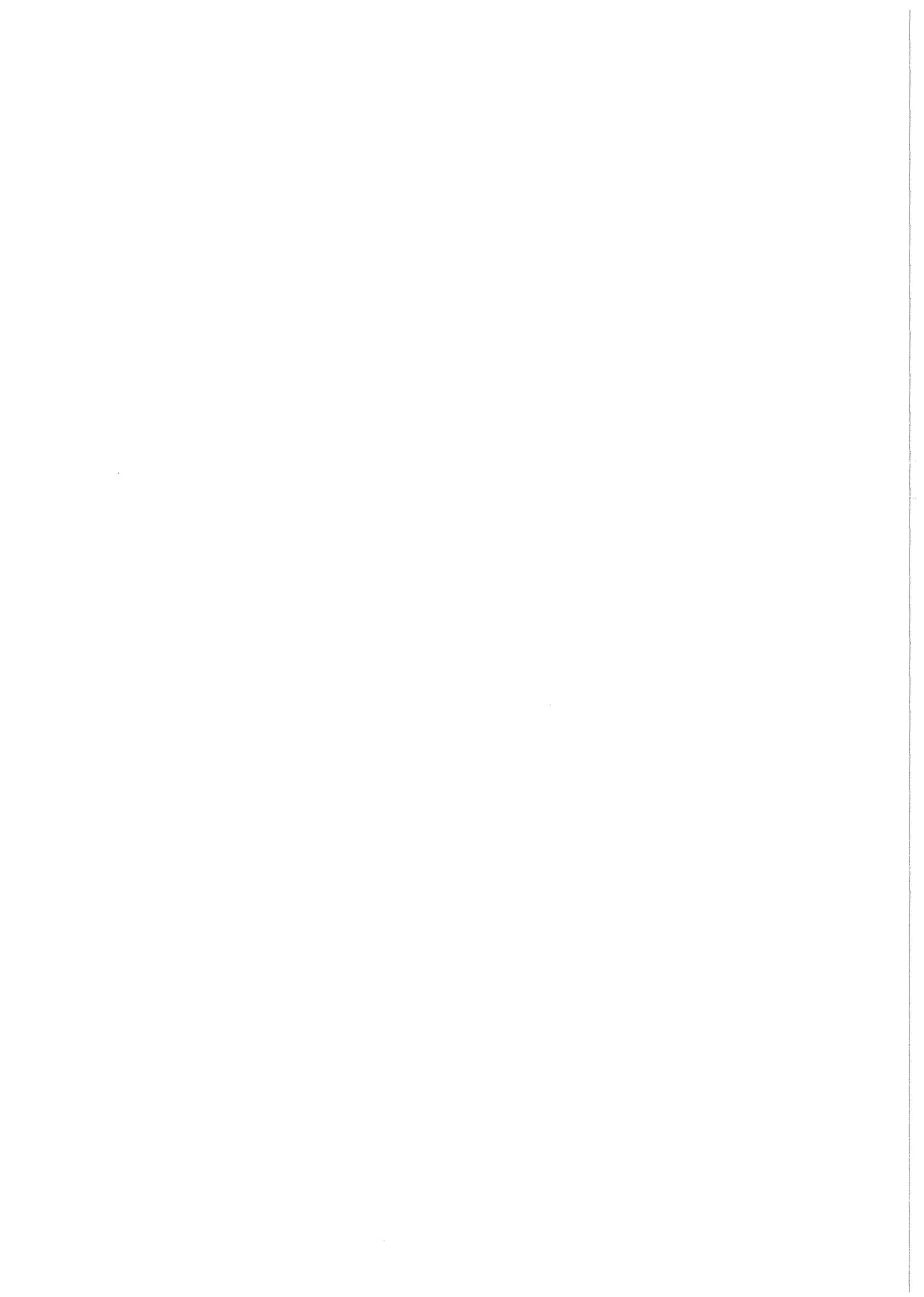


KfK 4406  
August 1988

**Das Gleichgewichtskonzept –  
ein neuer Ansatz zur  
Abschätzung der Langzeit-  
Radionuklidfreisetzung aus  
einem Endlager für  
radioaktive Abfälle**

R. Köster, G. Rudolph  
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

KFK 4406

Das Gleichgewichtskonzept - ein neuer Ansatz zur  
Abschätzung der Langzeit-Radionuklidfreisetzung aus einem  
Endlager für radioaktive Abfälle

R. Köster, G. Rudolph



Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

Bei Überlegungen zur Langzeitsicherheit eines Endlagers für radioaktive Abfälle spielt der Störfall eines Wassereintruchs in die Einlagerungsorte eine herausragende Rolle. Für einen solchen Fall wird die Freisetzungsrates von Radionukliden häufig mit Hilfe eines Quellterms abgeschätzt, also einer Funktion, die die freigesetzte Menge in Abhängigkeit von der Zeit beschreibt. Einige typische Gleichungen werden vorgestellt, die zu diesem Zweck unter verschiedenen Randbedingungen abgeleitet wurden. Sie ziehen vor allem Diffusion und kongruente Matrixauflösung als zeitbestimmende Freisetzungsmechanismen in Betracht. Solche Ansätze lassen sich jedoch nur bedingt über den beobachtbaren Zeitraum hinaus verifizieren und sind daher nicht für langfristige Abschätzungen geeignet.

Als Alternative und Ergänzung zu dieser Betrachtungsweise wird vorgeschlagen, die Nuklidfreisetzungsrates über lange Zeiten nach einem Gleichgewichtskonzept abzuschätzen. Dabei wird angenommen, daß alle Reaktionen, die zur Freisetzung von Radionukliden führen können, nach kurzer Zeit abgelaufen sind und sich ein stationärer Endzustand einstellt, in dem für jedes Radionuklid ein Gleichgewicht zwischen einer Lösungsphase und den möglichen Festkörperphasen besteht. Eine Freisetzung von Radionukliden kann nur durch Austritt der wäßrigen Phase in die Umgebung erfolgen. Die Voraussetzungen dieses Ansatzes sind bei den geplanten Endlagern in Deutschland erfüllt.

Vor allem für die langlebigen Actiniden sind Voraussagen der Freisetzungsrates auf der Basis dieses Konzeptes von Interesse. Bei theoretischen Voraussagen steht die Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen aus thermodynamischen Daten im Vordergrund; die hierfür in Betracht kommenden Rechenprogramme werden diskutiert. Die Bestimmung von Löslichkeits- und Verteilungskonstanten steht auch im Mittelpunkt von experimentellen Arbeiten, die, angeregt durch das Gleichgewichtskonzept, in Zukunft durchgeführt werden sollen.

Einige bereits vorliegende Resultate aus Korrosionsuntersuchungen an Zementprodukten in quinärer Salzlauge sind als Beispiele für die Anwendung des Gleichgewichtskonzeptes angeführt. Sie zeigen am Falle von Proben, die mit Cäsium, Strontium, Plutonium oder Americium dotiert waren, daß für jedes Nuklid zwischen den Korrosionsprodukten des Zementes und der umgebenden Salzlauge ein Verteilungsgleichgewicht besteht. Unter geeigneten Umständen ist dieses so gelegen, daß sich der größte Teil der radioaktiven Substanz im Feststoff befindet und somit der unmittelbaren Freisetzung entzogen ist.

The Equilibrium Concept - A New Approach to the Long-term  
Assessment of Radionuclide Release from a Radioactive  
Waste Repository

Abstract

In long-term safety considerations for a radioactive waste repository the accident of a water ingression into the storage sites plays a prominent part. The release rate of radionuclides in this event is frequently assessed using a source term, i.e. a function describing the amount released versus time. Some typical equations derived for this purpose under various boundary conditions are presented. Above all, they consider diffusion and congruent matrix dissolution as the rate-determining release mechanisms. However, these approaches can be used only with caution beyond the period of experimental verification and thus are not suited for long-term estimates.

As an alternative approach for the assessment of the rate of radionuclide release over extended periods of time, an equilibrium concept is proposed. It postulates that all reactions which may give rise to radionuclide release will be completed after a short time and a stable final condition will establish in which for each radionuclide an equilibrium exists between a dissolved phase and the possible solid phases. Radionuclides can thereafter be released only by the aqueous phase escaping into the environment. The repositories planned in Germany comply with the assumptions underlying this approach.

Release rate predictions on the basis of this concept are of particular interest for the long-lived actinides. Theoretical efforts aim at predicting equilibrium concentrations from thermodynamical data; some computer codes available for this purpose are discussed. The determination of solubility and partition constants is also the central point of interest of experimental work which, stimulated by the equilibrium concept, shall be performed in the future.

Some results already available from corrosion studies on cemented waste forms in quinary salt brine are presented in order to illustrate the application of the equilibrium concept. For specimens doped with cesium, strontium, plutonium or americium these results show that for each radionuclide a partition equilibrium exists between the corrosion products of cement and the surrounding salt brine. In favorable cases the majority of the radioactive substances are thus contained in the solid and hence prevented from direct release.

## Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
2.	Darstellung der Radionuklidfreisetzung durch einen Quellterm.....	2
2.1	Diffusionsbestimmte Freisetzung.....	2
2.2	Diffusion aus porösen Medien.....	4
2.3	Matrixauflösung.....	5
2.4	Verallgemeinerte Diffusionsgleichung.....	6
2.5	Extrapolation von Auslaugversuchen.....	7
3.	Das Gleichgewichtskonzept.....	9
3.1	Beschreibung des Konzeptes.....	9
3.2	Möglichkeiten der Berechnung.....	10
3.3	Strahleninduzierte Reaktionen.....	14
3.4	Versuchsprogramm.....	15
4.	Bisherige Ergebnisse.....	17
4.1	Verhalten von Cäsium und Strontium.....	17
4.2	Verhalten von Actinidenverbindungen.....	18
5.	Schlußfolgerungen.....	19
	Literatur.....	20

## 1. Einleitung

Bei Betrachtungen zur Langzeitsicherheit bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle spielt der Störfall eines Wassereintruchs in den Einlagerungsorten eine herausragende Rolle. Daher ist die Voraussage der Freisetzungsrates von Radionuklid aus den Abfallprodukten in einem solchen Fall über lange Zeiträume hinweg von jeher Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen. Die untersuchten Stoffsysteme umfassen alle Arten von radioaktiven Abfallprodukten, vor allem Glas, Zement, Bitumen, aber auch abgebrannte Kernbrennstoffe, also Materialien, die in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten sehr unterschiedlich sind. Das Problem ist dadurch gegeben, daß die der Beobachtung zugänglichen Zeiträume kurz sind gegenüber der Lebensdauer einiger im Abfall enthaltener Nuklide.

Der erste Schritt des Transportweges ist der Austritt von Radionuklid aus dem Abfallprodukt in die unmittelbare Umgebung. Dabei gibt es je nach den vorliegenden Randbedingungen verschiedene Freisetzungsmodelle, die jeweils zu einem Quellterm führen, also einer Funktion, die die Freisetzung der Radionuklide in Abhängigkeit von der Zeit beschreibt.

Solche Ansätze sind jedoch nur für kurzfristige Voraussagen geeignet, da sie sich nur bedingt über den beobachtbaren Zeitraum hinaus verifizieren lassen. Längerfristige Aussagen erfordern andere Konzepte, die die tatsächliche Situation im Endlager, z.B. chemische Verhältnisse, Strömungsverhältnisse, Geologie, berücksichtigen. Bei den in der BRD geplanten Lagerstätten kann man davon ausgehen, daß sich nach einem Wassereintruch ein abgeschlossenes System ohne nennenswerte Zu- und Abflüsse von Flüssigkeit bildet. Alle Reaktionen, die nach dem Eindringen des Wassers ablaufen können, führen unter dieser Voraussetzung zu einem Endzustand, bei dem sich ein Gleichgewicht eingestellt hat zwischen der wäßrigen Phase und den im Endlager vorhandenen Feststoffen wie Abfallprodukt, Behälter, Versatz, umgebendes Salz oder Gestein bzw. deren Reaktionsprodukte. Eine Freisetzung von Radionuklid kann somit nur noch durch Austritt der im Gleichgewicht befindlichen wäßrigen Phase in die Umgebung erfolgen. Da es sich um einen stationären Zustand handelt, der sich ohne Einwirkung von außen nicht mehr verändert, kann er ohne Bedenken in die Zukunft extrapoliert werden.

In diesem Bericht soll versucht werden, ausgehend von der Beschreibung der Nuklidfreisetzung durch einen Quellterm das Gleichgewichtskonzept zu erläutern und als Grundlage künftiger Forschungsarbeiten einzuführen.

## 2. Darstellung der Radionuklidfreisetzung durch einen Quellterm

Ein Quellterm beschreibt die Freisetzungsrates von Radionukliden als Funktion der Zeit. Von den zahlreichen mathematischen Formulierungen, die zu diesem Zweck entwickelt wurden, sind einige als typische Beispiele im folgenden dargestellt.

### 2.1 Diffusionsbestimmte Freisetzung

Ein einfaches Modell geht von der Randbedingung aus, daß im Anfangszustand die betrachteten Substanzen gleichmäßig über einen Feststoff, z.B. die Matrix des Abfallproduktes, verteilt sind und daß durch eine Grenzfläche der Übergang in eine Flüssigkeit möglich ist, in der die Konzentration stets in der Nähe von Null liegt.

Aus der grenznahen Schicht des Feststoffes kann Substanz in die flüssige Phase übergehen, ein Vorgang, der als Auslaugung bekannt ist. Durch Diffusion wird aus dem Inneren des Feststoffes weitere Substanz an die Grenzfläche transportiert. Dieser Vorgang bestimmt als der langsamste von mehreren aufeinanderfolgenden Schritten die Geschwindigkeit. Es gelten daher die Gesetze der Diffusion [1], die sich wie folgt formulieren lassen:

#### 2.1.1 Diffusion aus einem unendlichen Halbraum.

Wenn angenommen werden kann, daß sich der Probekörper von der Grenzfläche weg bis ins Unendliche erstreckt (Abb. 1), dann ist die nach der Zeit  $t$  ausgelaugte Menge der Wurzel aus der Zeit proportional und es gilt:

$$A(t) = 2 \cdot F \cdot C \cdot \sqrt{(D/\pi) \cdot t}$$

F: ausgelaugte Oberfläche

C: Anfangskonzentration

D: Diffusionskonstante

Mit diesem Modell kann man bei großen Probekörpern und kleinen Auslaugzeiten ohne weiteres rechnen. Je größer der Anteil der ausgelaugten Menge an der insgesamt vorhandenen wird, desto mehr überschätzt diese Formel den tatsächlichen Wert (siehe Tabelle 1). Das kann vor allem auch bei großen Diffusionskoeffizienten der Fall sein. Man muß daher zu anderen Gleichungen greifen, die die Probengeometrie berücksichtigen.

### 2.1.2 Diffusion aus einem finiten Zylinder.

Hier (Abb. 2) verläuft die Auslaugung nach folgender Gleichung [2]:

$$\frac{\sum a_n}{A_0} = 1 - \frac{32}{\pi a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\exp(-D[\alpha_m^2 + (2n-1)^2 \pi^2 / 4 \ell^2] t)}{(2n-1)^2 \alpha_m^2}$$

$\sum a_n$ : Summe der ausgelaugten Anteile der ursprünglichen Menge  $A_0$

$a$ : Radius des Zylinders

$\ell$ : halbe Höhe des Zylinders

$\alpha_m$ :  $m$ -te Nullstelle der Besselschen Funktion nullter Ordnung  $J_0(a \cdot \alpha_m) = 0$

Der Unterschied zwischen semi-infiniten und zylindrischer Geometrie ist in Tabelle 1 veranschaulicht.

Tabelle 1. Ausgelaugter Anteil einer diffundierenden Substanz aus einem entmantelten 200 l-Gebinde (Höhe 812 mm, Durchmesser 560 mm) bei finiter Zylindergeometrie und bei semi-infiniten Geometrie nach 500 Jahren

D (m <sup>2</sup> /s)	finit (%)	semiinfinit (%)
1.E-13	37.6	43.0
1.E-14	13.0	13.6
1.E-15	4.25	4.30
1.E-16	1.35	1.36

Lösungen der Diffusionsgleichung lassen sich auch für andere Probegeometrien angeben, z.B. für eine unendliche Scheibe, ein Parallelepiped, eine Kugel oder einen unendlichen zylindrischen Stab [3].

### 2.1.3 Die Auslaugrate.

Anstelle der Diffusionskonstante wird oft eine andere Größe als Maß für die Auslaugbarkeit verwendet, nämlich die (inkrementale) Auslaugrate  $R$ , die aus Auslaugversuchen wie folgt berechnet wird [4]:

$$R = \frac{a_n}{A_0 \cdot F \cdot t_n} \quad (\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}))$$

$a_n$ : Menge der während des  $n$ -ten Auslaugintervalles aus-  
gelaugten Substanz

$A_0$ : ursprüngliche Konzentration der ausgelaugten Substanz  
(bezogen auf das Gewicht der Probe)

$F$ : der Auslaugung ausgesetzte Oberfläche

$t_n$ : Dauer der  $n$ -ten Auslaugperiode (in Sekunden)

Bei einer diffusionsbestimmten Auslaugung, die nach dem  
 $\sqrt{t}$ -Gesetz verläuft, ist der Zusammenhang zwischen  
Auslaugrate und Diffusionskonstante wie folgt:

$$R = \rho \sqrt{D/(\pi \cdot t)} \quad \text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

$\rho$ : Dichte des Produktes ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

Aus dieser Gleichung erkennt man, daß selbst im idealisier-  
ten Fall die Auslaugrate zeitabhängig und daher als  
Maßzahl wenig geeignet ist.

## 2.2 Diffusion aus porösen Medien

Besondere Gesetze gelten bei einem Medium, das aus einer  
festen Phase und einem zusammenhängenden, mit Flüssigkeit  
gefüllten Porenraum besteht, wie es etwa bei zementierten  
Produkten der Fall ist.

Falls eine Wanderung nur in der flüssigen Phase möglich  
ist, die wandernde Substanz sich aber zwischen den beiden  
Phasen mit einem konstanten Koeffizienten  $K_d$  verteilen kann,  
ergibt sich eine effektive Diffusionskonstante  $D_e$ , die sich  
aus derjenigen in der reinen flüssigen Phase wie folgt  
berechnen läßt:

$$D_e = D/(1 + \rho \cdot K_d/\epsilon)$$

$K_d$ : Verteilungskoeffizient

$\epsilon$ : Porosität

$\rho$ : Packungsdichte

$1 + \rho \cdot K_d/\epsilon = R_d$  ist ein Verzögerungsfaktor, der den  
in der flüssigen Phase befindlichen, also frei beweglichen  
Anteil der Gesamtmenge der diffundierenden Substanz angibt.

Ein anderes Modell berücksichtigt die Diffusionskonstanten  
 $D_1$  in der festen und  $D_2$  in der flüssigen Phase und

berechnet die effektive Diffusionskonstante als Mittelwert aus  $D_1$  und  $D_2$ , jedes gewichtet mit dem Anteil der Gesamtzeit, den ein bestimmtes Ion im Mittel in der jeweiligen Phase verbracht hat [5]:

$$D_e = \frac{\gamma \cdot V_1 \cdot D_1 + V_2 \cdot D_2}{\gamma \cdot V_1 + V_2}$$

$D_1, V_1$ : Diffusionskonstante, Volumen der festen Phase  
 $D_2, V_2$ : desgl. der flüssigen Phase  
 $\gamma$ : Verteilungskonstante (dimensionslos)

Bei Zementprodukten kann man mit  $V_2 \ll \gamma \cdot V_1$  und  $D_1 \ll D_2$  rechnen. Dann wird  $D_e = D_2 \cdot V_2 / (\gamma \cdot V_1)$ , was der oben angegebenen Formel entspricht.

In jedem Falle geben die Formeln den Sachverhalt wieder, daß in einem porösen System ein hoher Verteilungskoeffizient zu einer hohen Verweilzeit in der festen Phase und damit zu einer Verzögerung der Diffusion führt.

### 2.3 Matrixauflösung

Das Modell einer linear mit der Zeit fortschreitenden Auflösung kann als vereinfachte Betrachtungsweise zur Beschreibung des Freisetzungsverhaltens von abfallhaltigen Gläsern dienen, da die Diffusionsgeschwindigkeit unter Umständen klein ist gegenüber der Auflösung, d.h. der Korrosion durch eine umgebende Flüssigkeit. Eine Gleichung, die eine solche lineare Zeitabhängigkeit beschreibt und dabei auch die Abnahme der Oberfläche des Probekörpers im Verlauf der Zeit wiedergibt, ist die folgende [6]:

$$F = \frac{M}{M_0} = 2 \left\{ \begin{array}{l} 1 \\ (- + 1)\tau - (- + -)\tau^2 + (-)\tau^3 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1 \\ p \\ 2 \\ p \end{array}$$

F: aufgelöster Massenanteil  
 $p = L/r =$  Länge/Radius bei zylindrischen Probekörpern  
 $p = 2$  bei Kugeln

$\tau = \frac{R(t-t_0)}{gr}$  ist ein dimensionsloser Zeitparameter

R: Auslaugrate  
t: Zeit  
t<sub>0</sub>: Anfangszeit  
g: Dichte  
r: Zylinderradius

Besonders erstrebenswert ist ein Modell, das den gleichzeitigen Ablauf von Diffusions- und Auflösungs Vorgängen wiederzugeben versucht. Eine Gleichung der folgenden Form gibt den tatsächlichen Verlauf der Auslaugung bei Glas in manchen Fällen besser wieder als das reine Diffusionsgesetz [7]:

$$F = b \sqrt{t} + ct$$

F: ausgelaugte Fraktion,  
b,c: empirische Konstanten.

Es ist auch vorgeschlagen worden, die Wirkungen der beiden Mechanismen in einem einzigen Term zu vereinigen [6]:

$$F = \frac{S}{M_0 \cdot S_s} a (t-t_0)^x$$

S: Oberfläche (cm<sup>2</sup>)  
S<sub>s</sub>: spez. Oberfläche zu Beginn der Auslaugung (cm<sup>2</sup>/g)  
M<sub>0</sub>: Gesamtmasse der Probe (g)  
a: Koeffizient  
x: Exponent (0.5 ≤ x ≤ 1)

Eine solche Gleichung gibt die experimentellen Daten häufig gut wieder. Ihr Nachteil ist, daß es für andere Exponenten als 0.5 und 1 keine physikalische Interpretation gibt.

Die exakte mathematische Behandlung des Modells der Diffusion mit Auflösung an der Oberfläche ("moving boundary") ergibt eine Gleichung der folgenden Art [2]:

$$\frac{\Sigma_{an}}{A_0} \cdot \frac{V}{S} = \sqrt{(D \cdot R)} \left\{ \left( t + \frac{1}{2R} \right) \operatorname{erf} \sqrt{(Rt)} + \sqrt{\left( \frac{t}{\pi \cdot R} \right)} \exp(-Rt) + t \right\}$$

Dabei ist  $R = U^2/4D$  eine Konstante mit der Dimension 1/s; U ist die Geschwindigkeit der "moving boundary" in m/s. Diese Gleichung gilt für ein semi-infinites Medium und ergibt für kurze Zeiten eine  $\sqrt{t}$ -Abhängigkeit und für lange Zeiten eine lineare Zeitabhängigkeit.

#### 2.4 Verallgemeinerte Diffusionsgleichung

Bei zementierten Produkten ist eine Modellbildung besonders schwierig, da es sich um eine heterogenes System handelt, bei dem mehrere feste Phasen und ein mit einer wäßrigen Lösung gefülltes Porensystem gleichzeitig vorliegen; zudem ist der Phasenbestand selbst eine Funktion der Zeit.

Eine Gleichung, die gleichzeitig Diffusionsvorgänge, Lösevorgänge von schwerlöslichen Verbindungen in der Porenflüssigkeit, erzwungene Strömungen sowie schließlich den radioaktiven Zerfall berücksichtigen kann, ist die folgende [8] [9] [10]:

$$\frac{\partial}{\partial t} (Rd \ c) = \nabla(D \ \nabla c) + q (c_0 - c) + \nabla(v \ c) - \lambda \ Rd \ c$$

c: Konzentration  
D: Diffusionskonstante  
 $\lambda$ : Zerfallskonstante  
v: Geschwindigkeit einer erzwungenen Strömung  
c<sub>0</sub>: Sättigungskonzentration  
t: Zeit  
Rd: Verzögerungsfaktor  
q: Lösegeschwindigkeit

Dabei wird das Zementprodukt als homogen behandelt, d.h. dem Gesamtsystem wird eine effektive Diffusionskonstante zugeordnet.

Zur Beschreibung konzentrationsabhängiger chemischer Reaktionen muß für jede beteiligte Substanz eine solche Differentialgleichung gelöst werden, die über die Konzentrationsänderungen in Folge der Reaktionen miteinander gekoppelt sind. Derartige Kopplungen können zum Beispiel mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes modelliert werden.

Zur numerischen Lösung dieser Differentialgleichung ist ein Computerprogramm entwickelt worden [9].

Mit diesem Modell lassen sich nicht nur einfache Diffusionsprozesse wie die Auslaugung von Cäsium, sondern auch die Zementkorrosion in magnesiumchloridhaltigen Lösungen durch Ca/Mg-Austausch gut beschreiben. Für quantitative Berechnungen wären allerdings für jedes Nuklid eine Reihe von Parametern wie Verzögerungsfaktor und Lösegeschwindigkeit in Lösungen mit hoher Ionenstärke zu ermitteln. Der damit verbundene experimentelle Aufwand schränkt die Anwendungsmöglichkeit dieses Ansatzes erheblich ein.

## 2.5 Extrapolation von Auslaugversuchen

Der Verlauf einer Auslaugkurve läßt sich über den beobachtbaren Zeitraum hinweg im allgemeinen beliebig genau durch einen Quellterm approximieren. Problematisch ist dagegen die Extrapolation über den Beobachtungszeitraum hinaus, da man mit Änderungen im Auslaugmechanismus infolge von Veränderungen der Oberfläche, Korrosion u. dgl. rechnen muß.

Ein Extrapolationsverfahren für Zementprodukte, das sehr konservative Voraussagen liefert [11], geht von der Vorstellung einer zeitlich begrenzten Integrität des Abfallproduktes aus. Demnach gibt es eine Standzeit, nach deren Ablauf das gesamte Aktivitätsinventar freigesetzt ist. Zu ihrer Abschätzung ist man darauf angewiesen, die Geschwindigkeit des Korrosionsfortschrittes an kleinen Proben zu bestimmen und das Ergebnis auf Produkte von realer Größe zu übertragen.

Die Berechnung der freigesetzten Aktivität erfolgt in der Weise, daß bis zu einem Zeitpunkt  $t_1$  die am besten geeignete der oben angeführten Auslaugformeln angewendet wird. Im Anschluß daran benutzt man bis zum Ende der angenommenen Standzeit  $t_2$  dieselbe Beziehung zuzüglich eines quadratischen Terms

$$c \cdot (t - t_1)^2,$$

wobei die Konstante  $c$  so gewählt wird, daß zur Standzeit  $t_2$  der Wert 1 erreicht wird.

Im Rahmen von Versuchen zur Zementierung mittelaktiver Abwässer, die im Kernforschungszentrum Karlsruhe durchgeführt worden sind, wurde der zeitliche Verlauf der Freisetzung von Cäsium aus Zementprodukten über längere Zeit verfolgt [12]. In Abb. 3 ist die Auslaugung von Cäsium mit Leitungswasser aus einem Zementprodukt dargestellt, dem zur Retention des Cäsiums 5 Gew.% eines dazu geeigneten Bentonites zugesetzt sind. Als Abszisse ist die Wurzel aus der Zeit aufgetragen. Es ergibt sich eine S-förmige Kurve, die nach etwa drei Jahren in einen linearen Verlauf übergeht. In einem solchen Fall hat eine Extrapolation über den Versuchszeitraum hinaus eine größere Berechtigung als sonst, da der regelmäßige Verlauf der Kurve über mehr als acht Jahre belegt ist.

Dennoch sind kinetische Ansätze dieser Art nur für schnelle Vorgänge und in der Frühphase von Freisetzungsprozessen anwendbar, nicht jedoch bei Abschätzungen, die sich über die gesamte Lebensdauer der im Endlager vorliegenden Nuklide erstrecken sollen. Die experimentell zugänglichen Zeiträume, die die Basis der Extrapolation bilden, liegen im Bereich von zehn Jahren, während bei Sicherheitsbetrachtungen in der Endlagerung Signifikanzzeiträume von mehr als 10000 Jahren zu beachten sind. In diesem Fall geht man am besten davon aus, daß alle möglichen Reaktionen bereits abgelaufen sind und ein stationärer Endzustand besteht, in dem sich alle Reaktions-

komponenten im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Damit kommt man zum Gleichgewichtskonzept, das im folgenden Kapitel dargestellt wird.

### 3. Das Gleichgewichtskonzept

#### 3.1 Beschreibung des Konzeptes

Als Alternative und Ergänzung zu den Betrachtungsweisen, die von einer ständigen Freisetzung von Radionukliden aus dem Abfallprodukt ausgehen, sei hier das Gleichgewichtskonzept vorgestellt. Es ist unter Randbedingungen anwendbar, die im Rahmen der derzeit bearbeiteten Sicherheitsanalysen für die geplanten deutschen Endlager im Erzbergwerk Konrad und im Salzstock Gorleben als realistisch betrachtet werden können.

Es basiert auf der Annahme, daß sich für jedes Radionuklid ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen einer Lösungsphase (Lauge, Tiefenwasser) und den Festkörperphasen, also den Abfallgebänden und möglichen Versatzmaterialien einstellt. Dabei kann es sich um Löslichkeitsprodukte und um Absorptions-/Adsorptionsgleichgewichte handeln. Man erhält auf diese Weise Maximalwerte für die Radionuklidkonzentrationen, die eine erwünschte konservative Abschätzung ermöglichen.

Das Endlager bildet bei dieser Betrachtungsweise ein nahezu abgeschlossenes System. Der einzige Freisetzungspfad, der berücksichtigt wird, besteht darin, daß durch die Konvergenz des Bergwerks, durch Dichte- oder Temperaturgradienten oder durch hydraulische Gradienten Strömungen in der wäßrigen Phase auftreten können, die einen Transport von Radionukliden in die Umgebung bewirken.

Wesentliche Voraussetzungen für die Anwendung dieses Konzeptes sind die folgenden:

- Die Fließgeschwindigkeit von Laugen bzw. Wässern in den Einlagerungsorten muß hinreichend klein sein. Dies wird für die Endlager Gorleben und Konrad als erfüllt angesehen.
- Die Verweilzeit der wäßrigen Phase in den Einlagerungsorten muß hinreichend groß sein, so daß sich die Gleichgewichte einstellen können.
- Das Verhältnis der Volumina von Lauge und Abfall muß klein sein, um eine Gleichgewichtseinstellung zu begünstigen. In der Praxis wird dieses Verhältnis kleiner als 1 sein.

Die sich einstellenden Gleichgewichtskonzentrationen von Radionukliden sind naturgemäß eine Funktion zahlreicher Parameter, vor allem der chemischen Verhältnisse, der Massenverhältnisse der im Endlagernahbereich vorhandenen Materialien wie Abfallprodukte, Verpackungen, Puffermaterialien, Wirtsgestein, wäßrige Phase. Das System wird ferner durch Größen wie Temperatur, Druck, pH, Redoxpotential Eh und das Vorhandensein von Gamma- und Alpha-Feldern bestimmt. Zu den chemischen Bedingungen gehören das Radionuklidinventar, die chemische Form, in der die Radionuklide vorliegen, sowie die Chemie des verfestigten Abfalls und der Matrixmaterialien.

Bei Löslichkeitsbetrachtungen ist auch die Fähigkeit vieler Actiniden zu berücksichtigen, als Kolloide in Lösung zu gehen, sei es in polymerisierter Form als Eigenkolloid oder adsorbiert an einem Trägerkolloid. Sie bewirkt, zumindest bei Lösungen mit niedriger Ionenstärke, eine höhere Actinidenkonzentration als der echten Löslichkeit entsprechen würde. Allerdings gibt es auch für kolloidale Lösungen eine Löslichkeitsgrenze, die zudem mit steigendem Salzgehalt gegen Null geht. Auch können die Löslichkeit und Adsorptionsgleichgewichte z.B. von Transuranelementen durch andere Ionen wie Natriumnitrat, Seltene Erden oder Uranylionen beeinflusst werden.

Für die Anwendung des Gleichgewichtskonzeptes ist von großer Bedeutung, daß der größte Teil der für eine Langzeit-Sicherheitsanalyse relevanten Radionuklide, insbesondere die Transuranelemente, in den Abfallprodukten bereits als schwerlösliche Oxide, Hydroxide oder Silicate vorliegen und somit die Gleichgewichtskonzentrationen in Lösung klein sind.

### 3.2 Möglichkeiten der Berechnung

#### 3.2.1 Berechnungen zur Gleichgewichtseinstellung

Von den Vorgängen, die nach dem Einbruch von Wasser in ein Endlager ablaufen können, sind die meisten verhältnismäßig schnell. Dazu gehören vor allem die Einstellung von Absorptions- und Lösungsgleichgewichten, aber auch Korrosionsvorgänge. Es gibt aber auch Gleichgewichte, die sich erst nach Jahrhunderten einstellen; das gilt vor allem für den Ausgleich von Konzentrationsunterschieden in Feststoffen durch Diffusion. Auch im Rahmen eines Gleichgewichtskonzeptes ist daher die rechnerische Behandlung solcher Vorgänge erforderlich.

Wenn angenommen wird, daß Substanz aus einem festen Körper in ein begrenztes Flüssigkeitsvolumen übertritt, daß also ein abgeschlossenes System vorliegt, dann müssen sich im Lauf der Zeit die Konzentrationen von Feststoff und Flüssigkeit ausgleichen. Wie im Fall der Diffusion in ein unbegrenztes Volumen sind auch hier Lösungen für unterschiedliche Geometrien bekannt [1]. Als Beispiel sei der Fall eines Zylinders mit Radius  $a$  und Höhe  $h$  angeführt, der sich in einem Flüssigkeitsvolumen mit Querschnitt  $A$  und Höhe  $h$  befindet. Die Stirnflächen sind in diesem Falle nicht berücksichtigt.

Die Konzentration in der Flüssigkeit ist am Anfang Null; später wird sie wegen schneller Durchmischung als gleichmäßig angesehen. Im Endzustand ist die diffundierende Substanz zwischen Lösung und Festkörper verteilt wie:

$$\alpha = \frac{A}{\pi \cdot a^2 \cdot K}$$

$K$ : Verteilungskonstante

Der zur Zeit  $t$  ausgetretene Bruchteil der insgesamt bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes austretenden Menge beträgt:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)}{4+4\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp(-D \cdot q_n^2 t / a^2)$$

Die  $q_n$  sind die positiven, von Null verschiedenen Lösungen der Gleichung

$$\alpha \cdot q_n \cdot J_0(q_n) + 2 J_1(q_n) = 0.$$

$J_0$  und  $J_1$  sind die Besselschen Funktionen nullter und erster Ordnung.

Tabelle 2 zeigt die nach 500 Jahren aus einem Zylinder vom Radius  $a = 0.28$  m in die Lösung übergegangenen Anteile in Prozent der Menge, die nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes übergegangen sein würde. Es wurde mit  $\alpha = 1$  gerechnet, also gleiche Volumina von Flüssigkeit und Zylinder sowie ein Verteilungsfaktor von 1 angenommen.

Dieses Modell läßt sich auch im speziellen Fall eines zylinderförmigen Zementproduktes mit fixierten radioaktiven Abfällen anwenden, das in einer begrenzten Menge korrosiver

Tabelle 2. Nach 500 Jahren ausgelaugter Anteil der insgesamt übergehenden Menge einer diffundierenden Substanz aus den Seitenflächen eines Fasses von 0.28 m Radius in eine umgebende Lösung von gleichem Volumen

Diffusionskonstante (m <sup>2</sup> /s)	Mt/M <sub>∞</sub> (%)
1.E-13	48.0
1.E-14	18.4
1.E-15	6.2
1.E-16	2.0

Q-Lauge(\*) lagert. Der Korrosionsangriff besteht im Austausch des in der Zementmatrix enthaltenen Calciums gegen Magnesium, wodurch das Calciumsilicatgerüst zerstört wird. Da die Menge der Lauge begrenzt ist, muß die Korrosion zum Stillstand kommen, sobald alles Magnesium verbraucht ist. Nach einer stöchiometrischen Rechnung ist etwa das vierfache Volumen an Q-Lauge zur Zerstörung der Zementmatrix erforderlich.

Die Voraussetzungen für das Modell der Diffusion in ein begrenztes Flüssigkeitsvolumen liegen dann vor, wenn der Korrosionsprozeß vorzeitig zu Ende kommt, z.B. weil die Menge der Q-Lauge nicht ausreicht: Ein zylinderförmiger Körper aus übriggebliebenem Zementprodukt mit homogener Verteilung der Radioaktivität ist - da der Korrosionsprozeß der Matrix viel schneller abläuft als der Konzentrationsausgleich durch Diffusion - umgeben von einer Suspension des Korrosionsproduktes in Salzlauge. Die Randbedingungen sind durch die räumlichen Verhältnisse und die angenommenen chemischen Reaktionen vorgegeben und lassen sich verhältnismäßig einfach berechnen.

### 3.2.2 Berechnungen von Gleichgewichtskonzentrationen

Für Abschätzungen im Rahmen des Gleichgewichtskonzeptes ist die Kenntnis der Löslichkeiten von Actinidenverbindungen (Oxide, Silicate) und der Wertigkeitsstufen, in denen sie vorliegen, unerlässlich; ihre direkte Bestimmung aber ist oft schwierig und in jedem Fall aufwendig.

---

(\*) Q-Lauge stellt eine im System der gesättigten Salzlauge wesentliche Gleichgewichtslösung dar und hat die Zusammensetzung (in Gew.%) 34 MgCl<sub>2</sub>, 2 MgSO<sub>4</sub>, 0.6 KCl, 0.2 NaCl, 63 H<sub>2</sub>O.

Hier helfen thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen weiter. Sie beruhen auf den aus der physikalischen Chemie bekannten Zusammenhängen zwischen freier Reaktionsenthalpie, Gleichgewichtskonstante und Normalpotential:

$$-\Delta G^0 = RT \ln K = n F E^0$$

Weitere Zusammenhänge, die in Betracht gezogen werden müssen, sind die Konzentrationsabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten und des Redoxpotentials (Massenwirkungsgesetz, NERNSTsche Gleichung), deren Temperaturabhängigkeit (VAN'T HOFFsche Gleichung) und der Einfluß der Ionenstärke (DEBYE-HÜCKEL-Gleichung und Erweiterungen).

Aufgrund von Datensammlungen, die in der Literatur veröffentlicht sind [13] [14] [15], lassen sich im Prinzip alle Konzentrationen bei vorgegebenen Randbedingungen berechnen. In der Praxis ist man auf Computerprogramme angewiesen. Diese benötigen als Eingabedaten die Verbindungen, die von Interesse sind, dazu entweder deren freie Bildungsenthalpie oder die Gleichgewichtskonstante für die Bildungsreaktion. Es gibt eine ganze Reihe solcher Programme, die für unterschiedliche Fragestellungen geeignet sind:

- Berechnung von Stabilitätsbereichen in Eh-pH-Diagrammen. Solche Programme berechnen für ein Element, das in verschiedenen Wertigkeits-, Hydrolyse- und Komplexbildungsstufen auftreten kann, die jeweils vorherrschenden Verbindungen in Abhängigkeit von pH und Oxydationspotential [16].
- Berechnung von Gleichgewichtskonzentrationen. Dabei werden aus den vorgebbaren Randbedingungen Bruttozusammensetzung, pH, Eh, Temperatur und Bodenkörper die Konzentrationen aller im Gleichgewicht miteinander stehenden Verbindungen berechnet. Diese Programme sind vor allem nützlich zur Abschätzung von Löslichkeiten [17].

### 3.2.3 Berechnungen zum Abfluß aus einer Lagerkammer

Im Falle, daß sich eine konstante Sättigungskonzentration einstellt, beträgt die pro Zeiteinheit aus der Lagerkammer freigesetzte Menge  $\dot{Q}$  eines bestimmten Radionuklides:

$$\dot{Q} = \dot{V} \cdot C$$

V: Fließgeschwindigkeit  
C: Radionuklid-Konzentration im Gleichgewicht

Q ist dabei als Obergrenze anzusehen, da die Radionuklidkonzentration in jedem Falle kleiner ist, wenn das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist.

Für die insgesamt freigesetzte Aktivität eines Radionuklides gilt:

$$Q = \int \dot{Q} dt = \int \dot{V} C dt$$

Um die insgesamt freigesetzte Aktivität zu erhalten, ist über die einzelnen Radionuklide zu summieren. Damit kann eine von der Zeit unabhängige Größe in die Rechnungen eingegeben werden, da sich die Fließraten aufgrund geologischer Betrachtungen gut abschätzen lassen.

Wenn die gesamte Substanz sich in Lösung befindet, dann gilt für den zum Zeitpunkt t noch vorhandenen Anteil der ursprünglichen Substanzmenge M<sub>0</sub>:

$$\frac{M}{M_0} = \exp\left(-\frac{R}{V} t\right)$$

R: Fließrate  
V: Volumen der Lagerkammer

Dabei ist vorausgesetzt, daß mit konstanter Fließrate Lösungsmittel zu- und Lösung abfließt und daß sich zu jedem Zeitpunkt die Konzentrationsunterschiede ausgleichen.

Berechnungsmöglichkeiten gibt es auch für andere Fälle [1], z.B. Abfluß aus einer Lagerkammer bei Vorhandensein einer ebenen festen Schicht, aus der Substanz in die Lösung nachdiffundiert.

### 3.3 Strahleninduzierte Reaktionen

Die Chemie der im Endlager vorliegenden Actiniden wird in beträchtlichem Maße durch ihre  $\alpha$ -Strahlung beeinflusst. Das wirft die Frage auf, ob die Anwendbarkeit des Gleichgewichtskonzeptes durch strahlenchemische Gesichtspunkte eingeschränkt wird.

Eine Übersicht über die Strahlenchemie von Wasser und chloridhaltigen wäßrigen Lösungen wird in [18] gegeben.

Die Eigenschaften natürlicher Wässer werden im Kontakt mit stark  $\alpha$ -strahlenden Nukliden häufig in Richtung auf niedrigere pH-Werte und höhere Redoxpotentiale verändert [19]. Dieser Effekt verstärkt sich beträchtlich in konzentrierten Chloridlösungen. Hier bewirkt die Gegenwart starker  $\alpha$ -Strahler einen enormen Anstieg des Redoxpotentials auf Werte zwischen 900 und 1300 mV. Diese Eh-Werte, welche thermodynamisch in wäßriger Lösung aufgrund der Zersetzungsspannung des Wassers eigentlich nicht auftreten sollen, können nur mit der Bildung von oxidierenden Chlorspecies erklärt werden, da vergleichbare Effekte in Abwesenheit von  $\text{Cl}^-$ -Ionen nicht gefunden wurden.

Eine Folge dieser Erscheinung ist eine starke Erhöhung der Löslichkeit von Elementen wie Americium, die dann in höheren Oxidationsstufen auftreten können. Dadurch wird auch die Mobilität solcher Elemente verändert. Da die Oxidationsreaktionen aber sehr schnell ablaufen, wird die Anwendung des Gleichgewichtskonzeptes, sofern die höheren Wertigkeitsstufen berücksichtigt werden, nicht beeinträchtigt.

Man kann sich aber auch eine Mobilisierung in der Weise vorstellen, daß in einer Matrix, in der Actinidenelemente fixiert sind, durch radioaktiven Zerfall eine Art Fehlstelle entsteht. Infolge des höheren Energiegehaltes würde dort die Löslichkeit erhöht sein; oder einzelne Atome, z.B. Rückstoßkerne, könnten durch die Wirkung des radioaktiven Zerfalls in die gelöste Phase gleichsam hineingeschleudert werden. Auf den ersten Blick scheint sich so die Menge der in Lösung befindlichen Actinidenatome laufend zu erhöhen. Eine genauere Betrachtung muß aber davon ausgehen, daß die Löslichkeit der Actiniden in jedem Fall begrenzt ist, so daß lediglich die Lösegeschwindigkeit erhöht werden kann. Sobald jedoch die Löslichkeitsgrenze überschritten wird, muß sich an irgendeiner Stelle die gelöste Substanz wieder abscheiden. Es wird sich also ein quasi-stationärer Zustand einstellen, für den eine Migration von den "heißen" Stellen weg an andere Plätze charakteristisch ist, wobei die Konzentration in Lösung konstant bleibt.

### 3.4 Versuchsprogramm

Die Anwendung des Gleichgewichtskonzeptes bedingt Änderungen in der Fragestellung bei den experimentellen Untersuchungen. An die Stelle der Auslaugversuche in ihren verschiedenen Varianten tritt die Bestimmung von Löslichkeiten sowie von Adsorptions- und Reaktionsgleichgewichten. Ein längerfristiges Versuchsprogramm, das auf diese Fragen abgestellt ist, soll die für Sicherheitsanalysen relevanten Daten liefern.

Für eine Beschreibung der in den Einlagerungsorten vorliegenden Massenverhältnisse sind vor allem die Gleichgewichte der Absorptions-/Adsorptionsvorgänge wichtig, um die linearen Adsorptionsbereiche und Sättigungsbereiche zu erfassen. Mit geeigneten Versuchen können die Effekte, die die Gleichgewichtskonzentrationen der Radionuklide beeinflussen, Schritt für Schritt experimentell erfaßt werden. Beispielsweise kann durch Zugabe des Behältermaterials die Wirkung der verschiedenen Wertigkeitsstufen des Eisens auf das System erfaßt werden. Darüberhinaus werden auf diese Weise die Adsorptions- bzw. Absorptionseigenschaften der sich bildenden Korrosionsprodukte bestimmt. Ferner können schrittweise Verunreinigungen im Wirtsmedium wie Gase oder Spurenelemente zugegeben werden. Zu beachten ist auch, daß sich Radionuklidkonzentrationen durch Isotopenverdünnung beeinflussen lassen.

Eine unabdingbare Voraussetzung für das Konzept ist der experimentelle Beleg, daß der Endzustand in den Experimenten zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration auch tatsächlich realisiert wird. Zu diesem Zweck sollen, zusätzlich zur Messung der Konzentration der in Frage kommenden Radionuklide, Röntgenaufnahmen der Festkörperphasen als Funktion der Zeit durchgeführt und damit die Konstanz des Phasenbestandes überprüft werden. Darüber hinaus soll versucht werden, die im Gleichgewicht vorhandenen Verbindungen und ihre Konzentrationen vorauszusagen. Die Röntgenbeugungsdiagramme und andere Verfahren können dann zur Überprüfung der thermodynamischen Voraussagen herangezogen werden.

Die Gleichgewichtseinstellung läßt sich im Experiment gegebenenfalls dadurch beschleunigen, daß man die spezifische Oberfläche der Abfallprodukte und auch der anderen Materialien durch Zerkleinern erhöht.

Für die praktische Durchführung der Versuche ist von großer Bedeutung, daß es für die Lage der Gleichgewichtskonzentrationen unter dem Gesichtspunkt der Thermodynamik unerheblich ist, ob das betrachtete Radionuklid im Abfallprodukt selbst enthalten ist oder ob es getrennt, also z.B. als Oxid, zugegeben wird. Vorausgesetzt ist nur, daß die Zusammensetzung des Gesamtsystems sich dadurch nicht verändert, was wegen der geringen Konzentrationen angenommen werden kann. Demzufolge erübrigt sich die Herstellung von radioaktiv dotierten Abfallprodukten; es genügt, inaktiv simulierte Produkte herzustellen und diese mit Tracer-mengen der zu untersuchenden Radionuklide zu versetzen.

Detaillierte experimentelle Untersuchungen sind noch erforderlich, um den Einfluß hoher Bestrahlungsdosisleistungen auf die Gleichgewichtseinstellung im System zu ermitteln.

#### 4. Bisherige Ergebnisse

Einige Ergebnisse, die im Rahmen des Gleichgewichtskonzeptes von Interesse sind, liegen bereits für Zementprodukte vor, die zwecks Verfestigung von MAW-Konzentraten untersucht wurden.

##### 4.1 Verhalten von Cäsium und Strontium

Für die Nuklide Cäsium und Strontium wurde die Gleichgewichtseinstellung nach Korrosion der Zementmatrix unter Endlagerbedingungen bestimmt [20]. Insgesamt wurden fünf Zementsorten untersucht. Die Produkte wurden mit 10 Gew.% eines simulierten MAW hergestellt. Ein Teil der Proben enthielt 5 Gew.% eines Bentonites, der sich zur Rückhaltung von Cäsium bewährt hat. Es wurden jeweils 20 g Zementprodukt zerkleinert, mit 200 g Auslaugmittel (dest. Wasser oder Q-Lauge) versetzt und bei 40° C aufbewahrt. In größeren werdenden Zeitintervallen wurde eine Probe von 10 ml gezogen, in einem Vielkanalanalysator ausgemessen und zurückgegeben.

Die Abbildungen 4 und 5 erläutern den prinzipiellen Verlauf der Radionuklidfreisetzung an zwei Beispielen.

Die in Q-Lauge lagernden Proben waren bereits nach einer Woche vollständig korrodiert. Dabei gaben die Proben, die kein Bentonit enthielten, das gesamte in ihnen enthaltene Cäsium und Strontium frei. Aus den mit Bentonitzusatz hergestellten Produkten geht dagegen trotz ebenfalls vollständiger Korrosion innerhalb von etwa 20 bis 40 Tagen nur etwa 20 bis 30 % des Cäsiums in die Lauge über. Danach nimmt das in Lösung gegangene Cäsium stetig wieder ab, bis sich ein Gleichgewichtszustand mit etwa 5 % des Cäsiums in Lösung einstellt. Abb. 4 zeigt dieses Verhalten graphisch am Beispiel der Probe aus Portlandzement PZ35F. Damit erweist sich, daß es selbst für das leichtlösliche Element Cäsium Rückhalte-mechanismen gibt, die auch nach vollständiger Korrosion der Zementmatrix noch wirksam sind.

In Wasser blieben die Produkte über die gesamte Beobachtungszeit äußerlich unverändert. Cäsium geht im Laufe der Zeit in die Lösung über, wobei der Bentonit lediglich verzögernd wirkt. Ein Gleichgewichtszustand stellt sich dagegen innerhalb weniger Tage bei Strontium ein, wie in Abb. 5 dargestellt; er bleibt erhalten, bis der radioaktive Zerfall des Sr-85 die weitere Beobachtung unmöglich macht.

#### 4.2 Verhalten von Actinidenverbindungen

Die Gleichgewichtskonzentrationen von Actinidenelementen in Lösung können prinzipiell durch das Löslichkeitsprodukt der schwerlöslichen Oxide und Hydroxide im System Produkt/Lösung oder über Absorptions-/Adsorptions-Gleichgewichte zwischen den Festkörperphasen und der Lösung bestimmt sein [21].

Zur Ermittlung der Gleichgewichtskonzentration für Plutonium und Americium in Q-Lösung wurden Verteilungsversuche mit zerkleinerten Zementprodukten (Korngröße 0.5 bis 1 mm, 10 Gew.% Natriumnitrat) durchgeführt. Dabei wurden jeweils 2 g Zementprodukt in 30 ml Q-Lösung ausgelagert; der pH-Wert in der Lauge unter diesen Umständen beträgt 6.5. Die Proben enthielten unterschiedliche Mengen an Pu und Am. Die Dotierung wurde einerseits mit Pu- bzw. Am-Nitrat-Lösung vorgenommen und andererseits wurden Pu- und Am-haltige Zementprodukte verwendet. Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurden Proben der Q-Lösung abgenommen, über 1.5 µm-Filter filtriert und die  $\alpha$ -Aktivität durch Flüssigscintillationsmessung bestimmt. Die Messungen wurden nach 30 Tagen vorgenommen; Wiederholungsmessungen innerhalb eines Jahres zeigten das gleiche Ergebnis. Damit war sichergestellt, daß der Gleichgewichtszustand erreicht war.

Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 6 und 7 dargestellt. Sie zeigen, daß die Gleichgewichtskonzentration für Plutonium und Americium für den angewandten Dotierungsbereich über ein Verteilungsgleichgewicht zwischen Zementprodukt und Q-Lösung bestimmt ist. In beiden Abbildungen sind die experimentell gemessenen Löslichkeiten der jeweiligen Hydroxide als gestrichelte Linien eingezeichnet.

Im Falle des Americiums (Abb. 6) ist sehr deutlich, daß die Lage des sich einstellenden Gleichgewichtes nicht davon abhängt, ob sich das Radionuklid ursprünglich in der festen oder in der flüssigen Phase befand; die Konzentrationsverteilung wird durch eine FREUNDLICHsche Adsorptionsisotherme beschrieben. Um das Ausmaß der Konzentrationserniedrigung zu verdeutlichen, sind die Werte einer Blindprobe mit eingezeichnet, bei der keine Adsorption stattfindet.

Bei Plutonium zeigt sich dasselbe Bild (Abb. 7), allerdings wegen der geringeren Meßgenauigkeit mit stärkerer Streuung. Man erkennt, daß bei der Blindprobe bei höheren Dotierungen die Löslichkeitsgrenze erreicht wird.

## 5. Schlußfolgerungen

Für die Radionuklidfreisetzung im Nahbereich der Einlagerungsorte eines Endlagers lassen sich prinzipiell die in Abb. 8 dargestellten zeitlichen Phasen unterscheiden.

- t1: Auflösung von oberflächlichen Kontaminationen, inhomogenen Zonen usw.
- t2: Diffusionsbestimmte Mobilisierung
- t3: Gleichzeitiger Ablauf von Diffusion und Korrosion. Die Diffusion kann durch Schutzschichtbildung behindert werden; gleichzeitig erfolgt kongruente Matrixauflösung.
- t4: Vollständige Korrosion mit Einstellung der maximalen Radionuklidkonzentration
- t5 ( $t_5 \rightarrow \infty$ ): Einstellung des thermodynamisch stabilen Endzustandes mit den entsprechenden Gleichgewichtskonzentrationen derart, daß die freie Reaktionsenthalpie des Gesamtsystems gleich Null wird.

Nur das Gleichgewichtskonzept ist wegen seines thermodynamischen Ansatzes in der Lage, die Vielzahl der sich wechselseitig beeinflussenden Parameter integral zu erfassen. Ergibt sich für die Sicherheitsanalyse die Notwendigkeit, den Zeitverlauf der Nuklidfreisetzung bis zur Gleichgewichtseinstellung zu approximieren, so erscheint dies auf der Basis des thermodynamischen Gleichgewichtswertes und experimentell ermittelter kinetischer Größen wie Diffusionskoeffizienten für intakte und korrodierte Produkte sinnvoller als eine rein kinetische Extrapolation. Da die Gleichgewichtskonzentrationen experimentell auch durch Konzentrationsmessungen zu verschiedenen Zeitpunkten ermittelt werden, um  $t_4$  sicher zu erfassen, führt diese Zeitabhängigkeit zusätzlich zu einer Grobinformation über die Kinetik.

Die neuartige Betrachtungsweise des Gleichgewichtskonzeptes bringt einen deutlichen Erkenntnisfortschritt gegenüber den bisherigen Extrapolationsmethoden, deren weitere Verfeinerung die Genauigkeit der Voraussagen nicht mehr verbessern könnte. Insbesondere ist es jetzt möglich, auch mit konservativen Annahmen langfristige Abschätzungen vorzunehmen, die die tatsächlich zu erwartende Freisetzungsrates in brauchbarer Weise voraussagen.

Literatur

1. J.CRANK, "The Mathematics of Diffusion", 2nd ed., Oxford 1975
2. H.W.GODBEE, E.L.COMPERE, D.S.JOY, A.H.KIBBEY, J.G.MOORE, C.W.NESTOR,Jr., O.U.ANDERS, R.M.NEILSON,Jr., Nucl. Chem. Waste Management 1, 29 (1980)
3. O.U.ANDERS, J.F.BARTEL, S.J.ALTSCHULER, Anal. Chem. 50, 564 (1978)
4. Internationaler Standard ISO 6961-1982
5. A.ATKINSON, Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle 3, 371 (1983)
6. E.EWEST, Scientific Basis for Nuclear Waste Management 1, 161 (1979)
7. W.HEIMERL, H.HEINE, L.KAHL, H.W.LEVI, W.LUTZE, G.MALOW, E.SCHIEWER, P.SCHUBERT, HMI-B 109 (1971)
8. B.KIENZLER, E.KORTHAUS, R.KÖSTER, KfK 3612 (1983)
9. B.KIENZLER, KfK 3905 (1985)
10. B.KIENZLER, R.KÖSTER, Nucl. Technology 71, 590 (1985)
11. B.KIENZLER, E.KORTHAUS, U.LÖSCHHORN, R.KÖSTER, unveröffentlicht.
12. G.RUDOLPH, P.VAJMELKA, R.KÖSTER, Scientific Basis for Nuclear Waste Management 3, 339 (1981)
13. L.V.BENSON, L.S.TEAGUE, LBL-11448 (1980)
14. R.J.LEMIRE, P.R.TREMAINE, J. Chem. Eng. Data 25, 361 (1980)
15. B.ALLARD, KBS Technical Report 83-35 (1983)
16. M.H.FRONING, E.D.VERINK, AD-A027634 (1976)
17. M.SCHWEINGRUBER, EIR 507 (1983)
18. J.I.KIM, G.BUCKAU, K.BÜPPELMANN, R.KLENZE, C.LIERSE, S.MAGIRIUS, R.STUMPE, C.RAHNER, W.STÖWER, RCM 00286 (1986), S. 32-60.

19. C.LIERSE, K.BÜPPELMANN, S.MAGIRIUS, J.I.KIM, PTB-SE-14  
(1986), S.64
20. G.RUDOLPH, R.GEBAUER, unveröffentlicht.
21. Ergebnisbericht über Forschungs- und Entwicklungsarbeiten 1986. Institut für Nukleare Entsorgungstechnik  
- Kernforschungszentrum Karlsruhe. KfK 4228 (1987)

Abb. 1 Schema der Diffusion aus Abfallprodukten:  
Diffusion aus einem unendlichen Halbraum

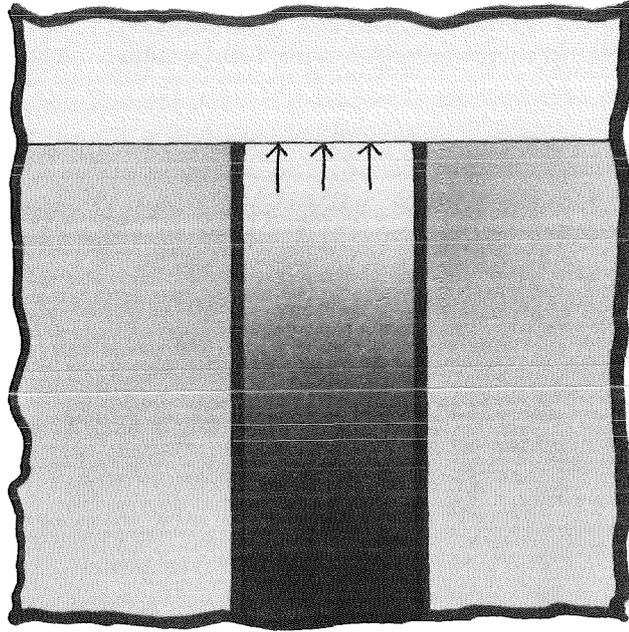


Abb. 2 Schema der Diffusion aus Abfallprodukten:  
Diffusion aus einem finiten Zylinder

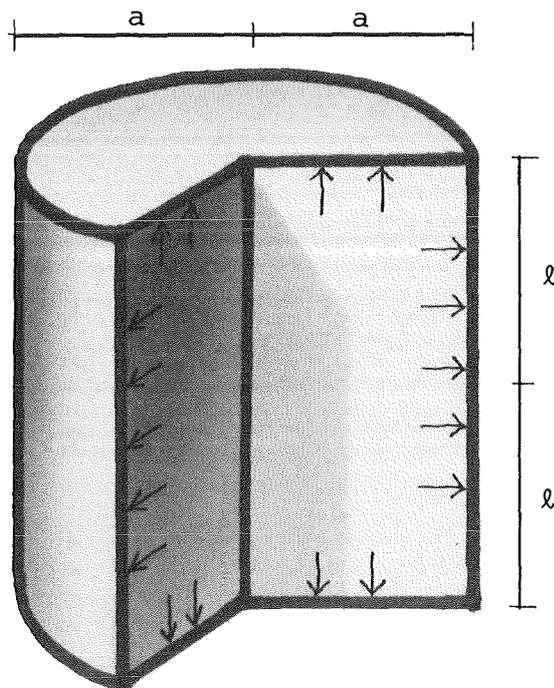


Abb. 3  
Auslaugung von Cs aus MAW-haltigem Zementsteinprodukt mit Bentonitzusatz in Wasser  
(PZ35F, W/Z = 0,48, NaNO<sub>3</sub>-Gehalt 10 Gew.%, Leitungswasser mit 17 $\mu$ l/l)

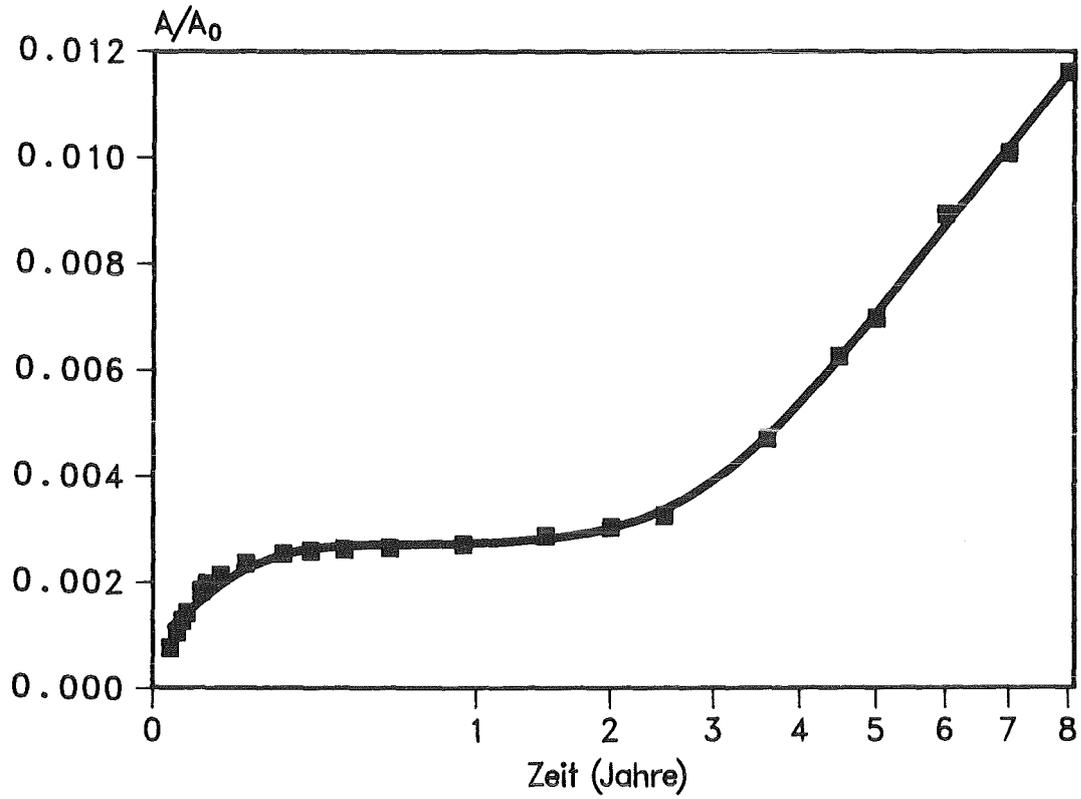


Abb. 4  
Verteilung von Cäsium zwischen Zementsteinprodukt und Q-Lauge  
(PZ35F, 10 Gew.% simulierte MAW-Salze)

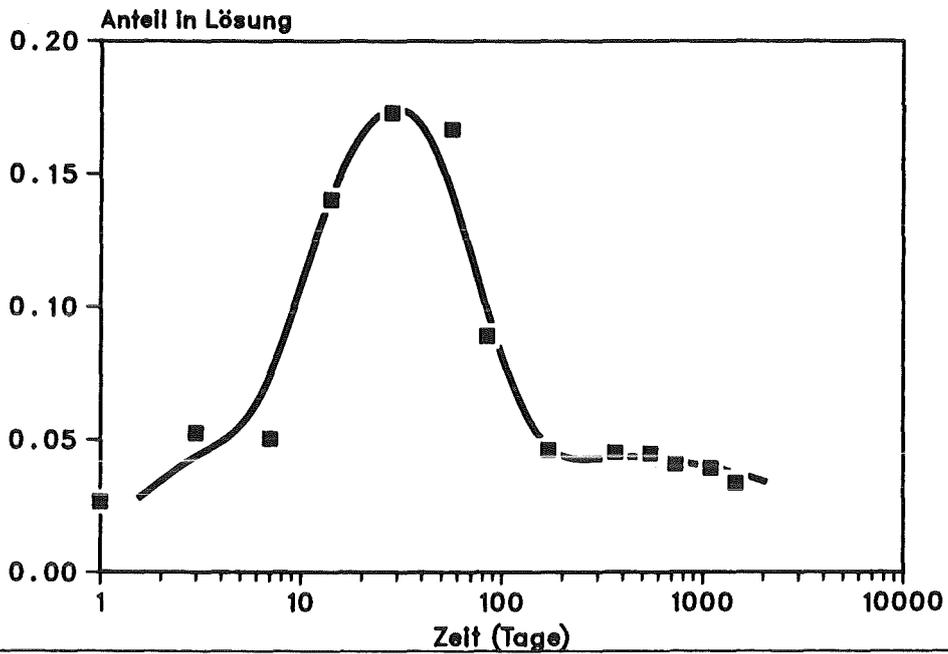


Abb. 5  
Verteilung von Strontium zwischen Zementsteinprodukt und Wasser  
(PZ35F, 10 Gew.% simulierte MAW-Salze)

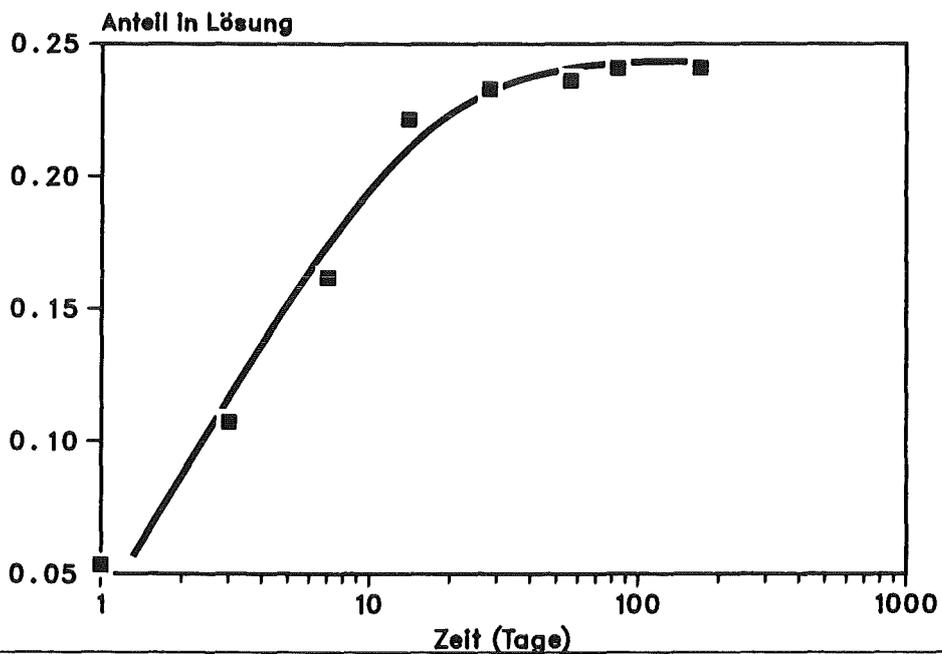


Abb. 6  
Gleichgewichtsverteilung von Americium (als  $\text{Am}(\text{NO}_3)_3$ )  
zwischen Zementprodukt und Q-Lauge

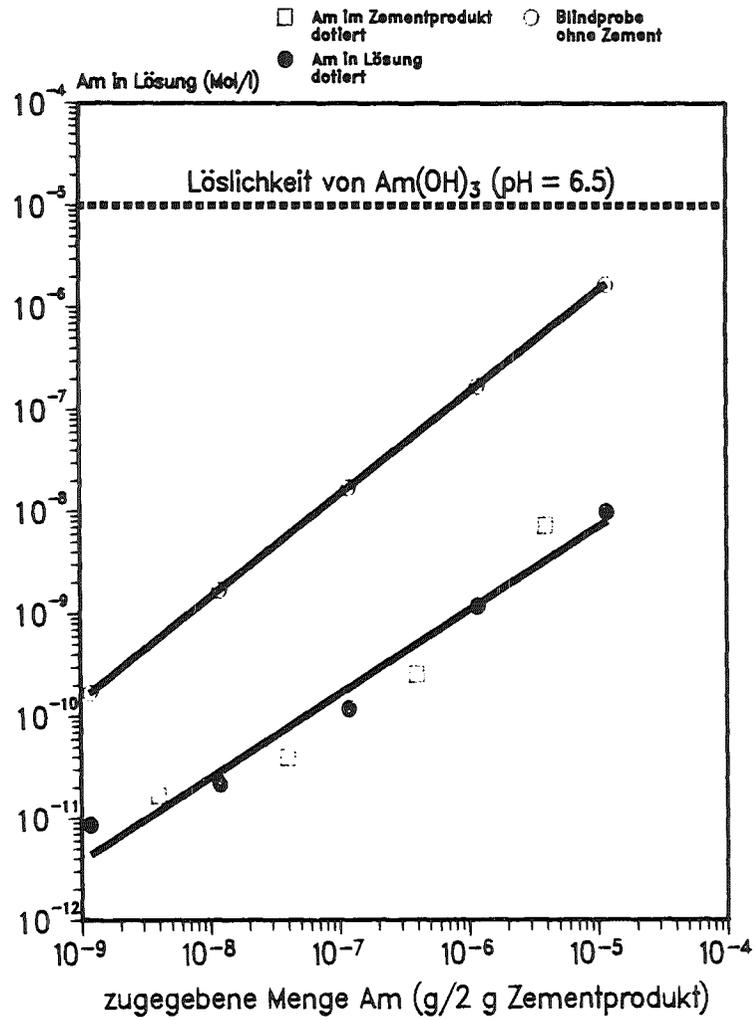


Abb. 7  
Gleichgewichtsverteilung von Plutonium (als  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ )  
zwischen Zementprodukt und Q-Lauge

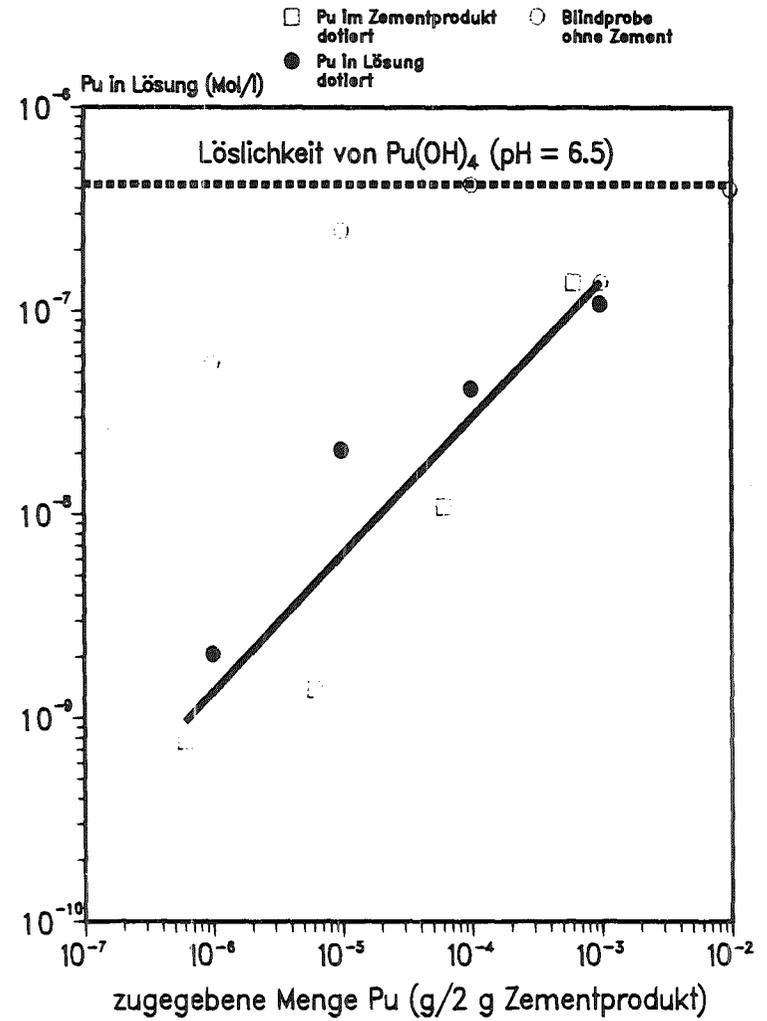
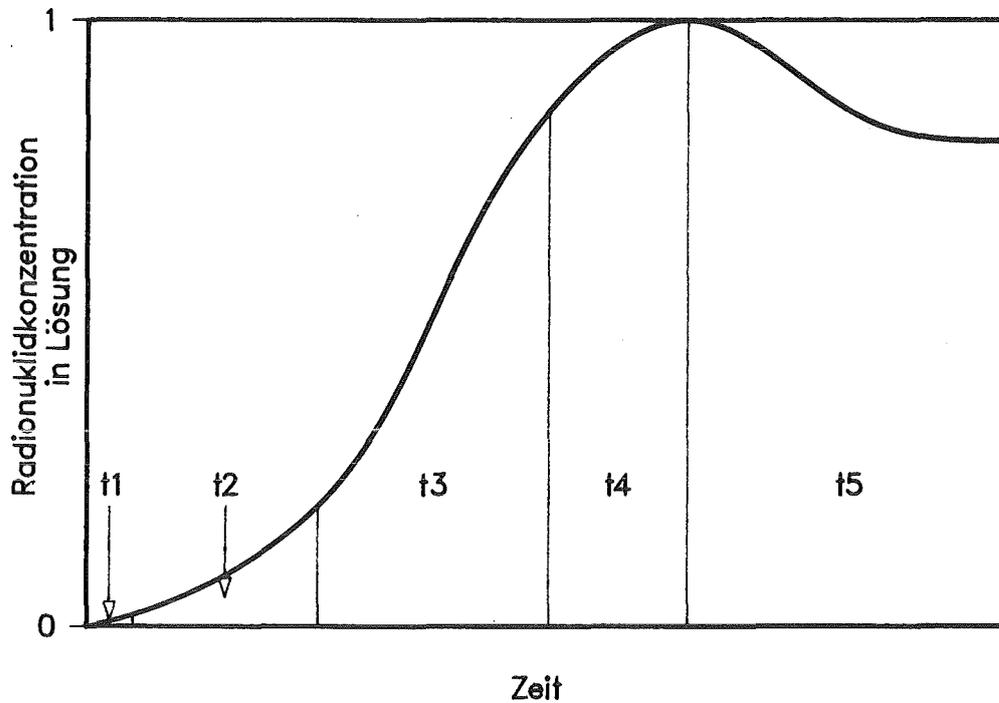


Abb. 8  
Schematischer Verlauf der Nuklidfreisetzung aus  
Abfallprodukten



- t1: Auflösung von oberflächlichen Kontaminationen, inhomogenen Zonen usw.
- t2: Diffusionsbestimmte Mobilisierung
- t3: Gleichzeitiger Ablauf von Diffusion, Korrosion und kongruenter Matrixauflösung
- t4: Vollständige Korrosion; maximale Radionuklidkonzentration
- t5: Einstellung des thermodynamisch stabilen Endzustandes