

## **Vorläufiger Quellterm LWR-Brennstoff**

*zur Beschreibung der Korrosion im integrierten Nahfeldmodell*

**Bestandteil des Auftrages PSP Element: 213 532 100**

*“Erstellung eines integrierten Nahfeldmodells von Gebinden hochradioaktiver Abfälle im Salzstock Gorleben: Geochemisch Fundierter Quellterm für HAW-Glas, abgebrannte Brennelemente und Zement”*

**Auftragnehmer:**

**Forschungszentrum Karlsruhe - Institut für Nukleare Entsorgungstechnik  
Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe**

**Verfasser:**

@ine.fzk.de



**Karlsruhe den 15.Aug. 1998**

Die Studie wurde im Auftrag des Bundesamtes für Strahlenschutz erstellt. Das BfS behält sich alle Rechte vor. Insbesondere darf die Studie nur mit Zustimmung des BfS zitiert, ganz oder teilweise vervielfältigt bzw. Dritten zugänglich gemacht werden.

Sie gibt die Meinung und Auffassung des Auftragnehmers wieder und muß nicht in jedem Falle mit der Meinung des BfS übereinstimmen.

## Inhaltsverzeichnis

<b>INHALTSVERZEICHNIS</b> .....	<b>2</b>
ZUSAMMENFASSUNG .....	3
EINLEITUNG .....	3
MECHANISTISCHE BASIS DES QUELLTERMS.....	7
Rolle der Brennstoffhülle als mechanische Barriere: .....	11
Die Zircaloyhülle als Quelle für Radionuklidfreisetzung .....	11
Die Brennstofftablette als Quelle der Radionuklidfreisetzung .....	14
Freisetzung von Rissen und freien Oberflächen .....	14
Korngrenzen .....	14
Gemeinsame Erfassung der Freisetzung aus Korngrenzen und von Rißoberflächen	15
Radionuklidfreisetzung aus der Brennstoffmatrix.....	16
Validität von Modellen zur Korrosion der Brennstoffmatrix.....	16
Langzeitextrapolation: das Problem der Radiolyse .....	19
QUANTIFIZIERUNG DES QUELLTERMS .....	24
Quantifizierung des labilen Radionuklidinventars.....	26
Korrosionsrate für Zircaloy .....	31
Korrosionsrate der Strukturteile .....	33
Korrosionsrate der Brennstoffmatrix .....	33
Effekt der Oberflächenentwicklung .....	34
Langfristige Entwicklung des Laugenvolumens im Behälter .....	37
Langfristige Entwicklung des Redoxzustandes an den Einlagerungsorten .....	40
SCHLUßFOLGERUNG .....	42
BIBLIOGRAPHIE .....	43

## Zusammenfassung

Die verschiedenen Mechanismen der Auflösung von abgebrannten Kernbrennstoffen und der Freisetzung von Radionukliden werden im Hinblick auf ihre Relevanz für Endlagerorte und -Konzepte im Salzstock Gorleben quantifiziert. Es wird dabei zwischen langfristigen Mechanismen der Radionuklidfreisetzung aus Brennstoffmatrix, Hüllrohrmatrix und Strukturteilen und instantaner Freisetzung unterschieden. Die wichtigste geochemische Randbedingung für die Auflösung der Brennstoffmatrix ist das Redoxpotential des zutretenden wäßrigen Mediums. Das Redoxpotential wird vor allem durch Behälterkorrosion und durch Radiolyse beeinflusst. Demgegenüber spielen Temperatur und pH-Wert eine nur untergeordnete Rolle. Die größte Unsicherheit besteht darin, die Wirkung von radiolytischer Oxidation auf die Brennstoffkorrosion vorhersagen zu können. Obwohl aufgrund zeitlich abnehmender Radiolyseeffekte mit einer zeitlichen Abnahme der Raten der Brennstoffkorrosion zu rechnen ist, kann man diesen Effekt noch nicht quantifizieren, sodaß derzeit konservativ mit konstanten Langzeitraten der Brennstoffkorrosion gerechnet werden muß.

Im Vergleich der Einlagerungskonzepte „Polluxbehälter-Streckenlagerung“ und „Endlagerbüchse in Bohrloch“ sind die instantanen Freisetzungsterme identisch. Diese bestimmen die Toxizität potentieller Freisetzungen über viele Tausend Jahre. Wesentliche Unterschiede betreffen die Langzeitkorrosionsraten, die bei der Endlagerbüchse bei  $10^{-4} \text{ a}^{-1}$ , beim Polluxbehälter  $10^{-5}$ - $10^{-6} \text{ a}^{-1}$  liegen. Der Unterschied rührt daraus, daß bei der Endlagerbüchse nicht sicher ist, ob reduzierende Bedingungen langfristig aufrechterhalten werden können.

## Einleitung

Seit der Änderung des Atomgesetzes im Jahre 1994 ist die direkte Endlagerung abgebrannter Kernbrennstoffe ein gleichberechtigter Entsorgungsweg. Die abgebrannten Brennelemente werden für die Endlagerung zerlegt. Die gezogenen

Brennstäbe werden entweder für eine Streckenlagerung zusammen mit den Strukturteilen in geeigneten selbstabschirmenden dickwandigen Endlagerbehälter verpackt, alternativ können Brennstäbe aber auch in Endlagerbüchsen für eine Endlagerung in tiefen Bohrlöchern konditioniert werden (s. Tabelle 1).

Tabelle 1: Potentielle Behälter- und Lagerkonzepte bei der Direkten Endlagerung in Gorleben. Maße für Pollux nach Janberg 1995 [1], Maße für Endlagerbüchse: DBE

Lagerkonzept	Bohrlöcher, mit Bohrlochstopfen verschlossen	horizontale Lagerstrecken, mit Salzgruß verfüllt und mit Dämmen verschlossen
Behälterkonzept	Endlagerbüchse niedrig legierter Stahlbehälter (ca. 5 cm Wandstärke)	Polluxbehälter dickwandiger (65 to) niedrig legierte Stahlbehälter (Abschirmbehälter GGG40+ Endlagerbehälter)
Durchmesser außen	43 cm	156 cm (Abschirmbehälter) 101 cm (Endlagerbehälter)
Durchmesser innen	33 cm	69 cm (Endlagerbehälter)
Behälterwandstärke	5 cm	16 cm (Endlagerbehälter) 26.5 cm (Abschirmbehältergrundkörper)
Leergewicht Behälter	2.4 t*	34 t (Abschirmbehälter)** ca. 19 t (Endlagerbehälter)*
Länge außen	ca. 4.9 m	ca. 5.50 m
Länge innen	ca. 4.7 m	ca. 4.5 m
Brennstoffmenge	3 DWR-BE bzw. 9 SWR-BE = 1.5 tSM	10 DWR-BE = 5 t Schwermetall (U..) 50 kg Pu
Zahl der Brennstäbe pro Behälter***	ca. 708 DWR-Stäbe	ca. 2360 DWR-Stäbe
verbleibendes**** freies Innenvolumen bei 3 bzw. 10 DWR-BE	ca. 150 l, davon 21 l innerhalb der Brennstäbe	ca. 870 l, davon 70 l innerhalb der Brennstäbe
Gasfüllung im Endlagerbehälter	He (trocken)	He (trocken)
Abschirmung	gering	selbstabschirmend
Maximaltemperatur	200°C	200°C

\* Berechnung basierend auf Abmaßen und spez. Gew.= 8g/cm<sup>3</sup>

\*\* Angabe Janberg s.o.

\*\*\* Basierend auf 236 DWR-Stäben pro Brennelement (Angabe Janberg, s.o.)

\*\*\*\* Basierend auf Volumen der Brennstäbe unter Berücksichtigung des freien Gasraumvolumen pro Brennstab gemäß Tabelle 2,

Diese beiden unterschiedlichen Konzepte werden der Auslegung der Quelltermentwicklung zugrundegelegt.

Die Hohlräume an den Einlagerorten verschließen sich nach kurzer Zeit (Jahre bis Jahrzehnte) infolge der Fließfähigkeit des Salzgesteins von allein, so daß Wasserzutritt wahrscheinlich nur über wenige Jahre bis Jahrzehnte möglich sein wird. Trotzdem kann nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden, daß sich irgendeine Wasserwegsamkeit zu den Abfallgebänden bildet, und daß dann eine mit radioaktiven Abfallstoffen kontaminierte Lauge für einen potentiellen Weitertransport vorliegt. Bei den Salzlaugen kann es sich sowohl um NaCl-reiche, wie auch um  $MgCl_2$ -reiche konzentrierte Lösungen handeln.

Die Abfallgebände (Brennstoff + Behälter) leisten einen wichtigen Beitrag zur Langzeitsicherheit der Endlagerung, indem sie die Abfälle an ihrem Lagerort immobilisieren und bei Laugenzutritt einer schnellen Auflösung der Abfälle und Dispersion im Endlager entgegenwirken. Das Abfallgebände wirkt somit als Barriere gegen Radionuklidenausbreitung in die Umwelt. Bei der Streckenlagerung schützt zunächst der dickwandige Behälter das Abfallprodukt vor der Auflösung. Bei der Bohrlochlagerung wird unterstellt, daß der Behälter von vornherein undicht ist. Aber auch beim dickwandigen Behälter muß man nach einigen 100-1000 Jahren davon ausgehen, daß er versagt. Die Nachhaltigkeit der Immobilisierung hängt nach Versagen der Behälterbarriere von der Art der Einbindung der radioaktiven Atome in der Struktur des Abfallprodukts ebenso ab wie von geochemischen Randbedingungen.

Abgebrannter Kernbrennstoff kann im Multibarrierensystem des Endlagers ebenfalls auf dreierlei Weise von Bedeutung sein:

- (1) Wenn er bei Laugenzutritt vollständig unlöslich wäre, könnte es die effektivste aller Barrieren sein.
- (2) Wenn er sich nur langsam lösen würde, oder wenn die Radionuklidinventare nach erfolgter Korrosion des Abfallprodukts in Sekundärphasen (Korrosionsprodukte) erneut fixiert würden, könnte es sich um eine sehr effektive aber vielleicht nicht die allerwichtigste Barriere handeln.

- (3) Es könnte sich hypothetisch auch um eine gänzlich ineffektive Barriere handeln, deren wesentliche Aufgabe in der sicheren Handhabung bei Transport, Zwischenlagerung und der Betriebsphase des Endlagers bestünde.

Eine direkte Vorhersage des Langzeitverhaltens von abgebranntem Kernbrennstoff auf der Basis von Laborergebnissen ist nicht möglich, sondern kann nur im Rahmen von Modellen erschlossen werden. Die Modelle müssen die Gesamtheit der experimentellen Daten einschließlich der beobachteten funktionellen Abhängigkeiten angemessen beschreiben. Die jedem Modell zugrunde liegenden Vereinfachungen dürfen nicht zu einer Überschätzung der Rolle des Brennstoffs als Barriere führen, und die Übertragbarkeit der Modelle auf das natürliche Endlagersystem muß gewährleistet werden. Im Hinblick auf die Relevanz und die Übertragbarkeit der Modelle müssen vier Fragen beantwortet werden:

- (1) Ist die Beziehung zwischen den experimentellen Daten und dem Modell eindeutig, oder könnten die gleichen Daten mit alternativen Modellen ebensogut erklärt werden?
- (2) Ist das mechanistische Verständnis der wesentlichen Prozesse ausreichend, um konservative und/oder realistische Abschätzungen des Langzeitverhaltens machen zu können?
- (3) Können die Modelle auf die Abmessungen, Zeiträume und die inhärente Offenheit der natürlichen Systeme am Einlagerungsort übertragen werden?
- (4) Sind die notwendig verbleibenden Unsicherheiten quantifizierbar?

Der hier vorgelegte Quellterm betrifft nur die Kinetik der Brennstoffkorrosion und ihre geochemisch/thermodynamischen Randbedingungen, nicht jedoch die Löslichkeit einzelner Radionuklide. Durch Außerachtlassen der Rückhaltung von Radionukliden in sekundären Phasen wird eine kinetische Obergrenze für die Freisetzung von kolloidal sowie ionisch vorliegenden Radionukliden gegeben. Zum Abschluß des Projektes „Erstellung eines integrierten Nahfeldmodells...“ wird der Quellterm dann realistisch die Rückhaltung von Radionukliden in Sekundärphasen mit beschreiben.

## MECHANISTISCHE BASIS DES QUELLTERMS

Belastbare Modelle für die Freisetzung von Radionukliden aus abgebranntem Kernbrennstoff können nur auf der Basis des Verständnis der wesentlichen physikalisch-chemischen und geochemischen Reaktionsmechanismen erstellt werden. Da die Verteilung der Radionuklide in einem abgebrannten Brennelement heterogen ist (s. Tabelle 2) müssen Mechanismen für jede Radionuklidquelle ermittelt werden.

Tabelle 2: Quellen für Radionuklidfreisetzung aus abgebranntem UO<sub>2</sub>-LWR-Kernbrennstoff (Mengenangaben pro Tonne Schwermetall, t<sub>SM</sub>, basierend auf Erfahrungen der COGEMA-Wiederaufarbeitung [2])

Quelle	Menge	Radionuklide
UO <sub>2</sub> -Matrix	1.14 t <sub>UO2</sub> = 1 t <sub>SM</sub>	99.99% Pu, U, Np, Am, Cm, Ce, Nd, La, Pm, Pr... >99.9% Sr, > 90% Cs, J, Xe, Kr, zusätzlich Aktivierungsprodukte wie C14, Cl36.
freier Gasraum pro DWR Brennstab* inklusiv. Porosität u. Dishingvolumen	ca. 30 cm <sup>3</sup>	0.1% bis zu 7% Xe, Kr,
Bruchflächen		0.1-5% Cs, J
Korngrenzen		ähnliche Anteile von Cs, J wie auf Bruchflächen und von Xe, Kr wie Gasraum
metallische Ausscheidungen	<12 kg	Pd, Rh, Ru, Mo, Tc
Zircaloy-Hüllrohr	261 kg	Aktivierungsprodukte wie C14, Cl36, rückgestreute Actiniden
metallische Strukturteile wie Federn, Endstücke, Abstandhalter**	13 kg Inconel (12-24%Fe)  42 kg Stahl (26-34%Fe)	Co60, Ni59, Ni63, Cl36

\*Messungen an amerikanischem DWR-Brennstoff [3]

\*\*Endstücke und Abstandhalter werden nur optional im Polluxbehälter endgelagert wobei dann nur 8 statt 10 DWR-Elemente pro Polluxbehälter eingelagert werden können. Alternativ können diese Strukturmaterialien in eigenen Endlagerkokillen gelagert werden. Dann würden diese Abfälle im Hinblick auf Nuklidinventare Ähnlichkeit mit Rohabfällen aus hochverpressten Technologieabfällen aus La Hague haben. Ein in Zukunft zu erstellender Quellterm für diesen Abfallstrom (CSD-C-Kokillen) kann dann die Freisetzung aus Strukturteilen der direkten Endlagerung mit abdecken.

Für jede dieser Lokalitäten des heterogenen Brennstoffgefüges müssen auf dieser Basis eigene Quellterme formuliert werden, wobei gegenseitige Abhängigkeiten und die Verteilung der Radionuklidinventare auf die einzelnen Lokalitäten berücksichtigt werden.

In der Sprache der chemischen Reaktionskinetik kann die Korrosion einer gegebenen Phase X (z.B. der UO<sub>2</sub>-Matrix, metallische Ausscheidungen etc.) durch die chemische Affinität beschrieben werden. Auflösung findet statt, solange die Affinität, d.h. die Differenz der chemischen Potentiale ( $A = \sum \mu_i$ ) positiv ist, d.h. solange es eine chemische

$$A_x = \sum_i \left( A_{i,x}^{\text{Reaktion}} + A_{i,x}^{\text{Transport}} + A_{i,x}^{\text{Produkte}} + A_{i,x}^{\text{Ox Generation}} \right) > 0$$

Triebkraft für die Reaktion gibt.

Die globale Affinität der Auflösung der Phase X ist die Summe von **Reaktionsaffinität**,  $A_{i,x}^{\text{Reaktion}} = -\sum \mu_{i,x}^{\text{Produkt}} - \mu_{i,x}^{\text{Reaktant}}$  (zur Beschreibung von Sättigungseffekten von U(IV), ebenso von Reaktionsüberspannungen, Geschwindigkeitskonstanten für Oberflächenreaktionen oder für die Reaktivität von Radiolyseprodukten), von durch chemische Potentialgradienten verursachte **Transportaffinität**  $A_{i,x}^{\text{Transport}} = \sum \mu_{i,x}^{\text{Oberfläche}} - \mu_{i,x}^{\text{Nahfeld}}$  (zur Beschreibung des Effekts von Oberflächenschichten oder anderer Transporthindernisse, z.B. auch von Korngrenzen), die durch Reaktionsprodukte bewirkte Affinität  $A_{i,x}^{\text{Produkt}} = \sum \mu_{i,x}^{\text{Produkt 1}} - \mu_{i,x}^{\text{Produkt 2}}$  (zur Beschreibung einer Situation, in der Sättigungseffekte der sich auflösenden Phase durch die Bildung von Sekundärphasen verhindert werden) und die Affinität die durch Rate der Bildung radiolytische Oxidanten  $A_{i,x}^{\text{Ox Generation}}$  bestimmt ist.

Im folgenden werden die gegenwärtigen konzeptionellen Modelle der international verwendeten Quellterme im Zusammenhang erörtert. Drei Hauptarten von Quelltermansätzen können dabei unterschieden werden: solche die auf der vollständigen Freisetzung der Radionuklidinventare basieren, solche, die auf Obergrenzen für Lösungskonzentrationen beruhen, ( $A^{\text{Reaktion}} = 0$ ,  $A^{\text{Transport}} > 0$ ) und solche die auf maximalen Raten basieren ( $A^{\text{Reaktion}} > 0$ ,  $A^{\text{Transport}} = 0$ ). Tabelle 3 faßt die wesentlichen Mechanismen, einschließlich ihrer Gültigkeitsbedingungen zusammen, die im folgenden diskutiert werden.



**Tabelle 3:** Zusammenstellung mechanistischer Ansätze für die Quantifizierung von Quelltermen. (RN= Radionuklid, Q=RN Freisetzung, SA=Oberfläche; I = RN-Inventar; GB=Korngrenze,  $r_+$  = Auflösungsrate,  $r_-$  = Ausfällungsrate,  $r_{rad}$ = Bildungsrate radiogener Oxidanten,  $r_{diff}$ = Diffusionsrate,  $UO_2$ =unbestrahlter Brennstoff, S= Löslichkeit×(Lösungsvolumen oder Grundwasserfluß); d=layer thickness, index "corr"= corrosion layer, "indiff"= interdiffusion layer; D= Diffusions koeffizient; T= Temperatur, Ch= Lösungsschemie, ox bzw. red=oxidierende bzw. reduzierende Bedingungen, Strahlungseigenschaften: Art:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , G=G-Wert, MeV=Energie, DL=Dosisleistung, (A, f)= empirische Faktoren; wissenschaftliche Basis für Validität des Mechanismus oder Bedingungen: + sehr gut abgesichert, o Mechanismus oder Bedingungen wahrscheinlich aber nicht abgesichert, - Mechanismus unwahrscheinlich, ? Validität unbekannt).

RN-Quelle	Mechanismus		Bedingungen	wiss. Basis	konser-vativ
	Schritt 1	Schritt 2 ....			
Zircaloy	$Q \sim r_{+,Zr(Metall)}(T,Ch)$	-	keine	-	ja
	$Q \sim S_{ZrO_2-film}(T,Ch)$	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>• schützender <math>ZrO_2</math>-Film</li> <li>• keine RN-Freisetzung bei Bildung des Oxidfilms</li> <li>• keine Bildung von Kolloiden bei <math>ZrO_2</math> Auflösung</li> </ul>	o ? ? -	nein
Spalten und Risse	$Q \sim I_{Rib}$	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>• keine</li> </ul>	+	ja
Korngrenzen	$Q \sim I_{GB} \times r_{+,GB}(T)$	$r_{+,GB} = konst.$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• spekulativ</li> </ul>	-	?
	$Q \sim I_{GB}$	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>• keine</li> </ul>	+	ja
Brennstoffmatrix	$Q \sim r_{+,UO_2,ox}(T,Ch)$	$r_{+,UO_2,ox} = konst.$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• oxidierende Umgebung</li> <li>• keine schützende Oberflächenschicht</li> </ul>	o ?	ja ja
	$Q \sim r_{rad}$	$r_{rad} = \frac{A(T)}{(DL_\alpha)^{f(T)}}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• reduzierende Umgebung</li> <li>• <math>r_{rad} &gt; r_{+,UO_2}</math></li> <li>• <math>A_{produkt} = 0</math></li> <li>• <math>f=1</math>, (A-Wert aus Experimenten mit abgebranntem Brennstoff)</li> <li>• <math>f &gt; 1</math> (f-Wert aus <math>UO_2</math> Experimenten)</li> </ul>	? - ?	? ja nein
	$Q \sim r_{rad}$	$r_{rad} = \frac{A(T)}{(DL_\gamma)^{f(T)}}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• reduzierende Umgebung</li> <li>• <math>r_{rad} &gt; r_{+,UO_2}</math></li> <li>• <math>A_{produkt} = 0</math></li> </ul>	?	

RN-Quelle	Mechanismus		Bedingungen	wiss. Basis	konser-vativ
	Schritt 1	Schritt 2 ....			
			<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>f=1</math></li> <li>• empirisches <math>f</math> aus <math>\text{UO}_2</math> Daten</li> </ul>	- 0	nein nein
	$Q \sim r_{\text{rad}}$	$r_{\text{rad}} \sim G, \text{MeV}, \alpha\text{-Aktivität}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• oxidierende und reduzierende Umgebung</li> <li>• keine schützende Oberflächenschicht</li> </ul>	?	?
	$Q \sim r_{+, \text{UO}_2, \text{red}}(T, \text{Ch})$	$r_{+, \text{UO}_2, \text{red}} \sim S_{\text{UO}_2}(T, \text{Ch})$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• reduzierende Umgebung</li> <li>• <math>r_{\text{rad}} &lt; r_{+, \text{UO}_2, \text{red}}</math></li> <li>• <math>A_{\text{produkt}} = 0</math></li> <li>• keine <math>\text{UO}_2</math> Kolloide</li> </ul>	? -	?
	$Q \sim r_{+, \text{UO}_2, \text{red}}(T, \text{Ch})$	$r_{+, \text{UO}_2, \text{red}} = \text{const}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• reduzierende Umgebung</li> <li>• <math>r_{\text{rad}} &lt; r_{+, \text{UO}_2, \text{red}}</math></li> </ul>	?	?

### **Rolle der Brennstoffhülle als mechanische Barriere:**

Die Brennstoffhülle bleibt zum Zeitpunkt der Reaktorentnahme bei mehr als 99.99% moderner Brennstäbe unzerstört Helium-dicht. Da Zr eine geringe Korrosionsrate aufweist könnte hier eine wichtige Barriere gegen den Wasserzutritt zum abgebrannten Brennstoff bestehen. Ein Teil des bei der Hüllrohrkorrosion im Reaktorbetrieb entstandenen Wasserstoffs wird im Zircaloy gebunden, wobei sich nach Überschreiten der Löslichkeit Hydride der Zusammensetzung  $ZrH_{1.6}$  bis  $ZrH_2$  bilden. Je stärker die thermische Belastung, desto stärker die Wasserstoffaufnahme. Es gibt einen Zusammenhang zwischen der Wasserstoffaufnahme und der Dicke der im Reaktorbetrieb entstandenen Oxidschicht. 50 ppm  $H_2$  ist ein typischer Wert, es können aber auch bis zu 500 ppm erreicht werden. Im Endlager stehen infolge der Behälterkorrosion wesentlich größere  $H_2$ -Drücke an, als im Reaktor. Es ist deshalb davon auszugehen, daß die Wasserstoffaufnahme trotz der niedrigeren Temperaturen bei langfristiger Lagerung weitergehen könnte.

Angesichts der Möglichkeit von Spannungs-Riß-Korrosion und Wasserstoffversprödung wird deshalb der isolierenden Wirkung der Brennstoffhülle in der Sicherheitsanalyse keine Bedeutung beigemessen. Dies ist bis heute auch in allen europäischen Sicherheitsanalysen der Fall. Lediglich im Fall von Yucca Mountain in den USA unterstellt man eine Langzeitbarrierenfunktion [4]. Die vorhandenen Daten reichen aber noch nicht aus, diesem amerikanischen Schritt in Deutschland nachzueifern. Deshalb wird aus Gründen der Konservativität vorgeschlagen, weiter dabei zu bleiben, der Zircaloyhülle keine Barrierenwirkung zukommen zu lassen.

### **Die Zircaloyhülle als Quelle für Radionuklidfreisetzung**

Nichtsdestoweniger ist Zircaloy ein reaktionsträges Material, und die in seiner Struktur eingebunden Aktivierungsprodukte und rückgestreute Actiniden werden nicht sofort freigesetzt. Ein wichtiges Aktivierungsprodukt ist Tritium, was zu etwa 0.01-0.1 ppm [5] in der Hülle vorliegt. Aus dem Legierungsbestandteil Ni (0.03-0.08 Gew.%) des Zircaloy

2 (für SWR) [5], entsteht im Neutronenfluß relativ langlebiges Ni59. Der Ni-Gehalt des Zircaloy 2 Hüllrohrs ist jedoch nur etwa 0.5% des im Mittel sowieso in Strukturteilen (Endstücke, Abstandshalter etc.) des Brennelements vorhandenen Ni-Gehalts (ca. 25 kg/to Uran [6], e.g. Abstandshalter aus Inconel, etc.), sodaß der Beitrag aus der Brennstoffhülle nur dann von Bedeutung wäre, wenn ihre Korrosionsrate etwa 200 mal höher als die der Strukturteile wäre, oder wenn nur Abstandshalter aus Zirkon verwendet würden. Es gibt Unsicherheiten über die Inventare von C14 und vor allem von Cl36 in der Hülle. Cl36 ist ein Aktivierungsprodukt von Spuren von inaktivem Cl im Zircaloy. Maximalwerte für Cl-Verunreinigungen liegen bei 15 ppm [5]. Es kann wahrscheinlich von einer homogenen Verteilung dieser Verunreinigung im Material ausgegangen werden.

Bei Freisetzungsmodellen für Radionuklide aus dem Material der Brennstoffhülle muß zwischen einer bereits im Reaktorbetrieb entstandenen bis zu max. 100 µm dicken kühlwasserseitigen Oberflächenschicht von  $ZrO_2$ , dem nichtkorrodierten metallischen Zircaloy und einer wenige µm dünnen inneren Oxidschicht unterschieden werden. Beim DWR-Brennstab ist die äußere Oxidschicht sehr gleichförmig auf dem Zircaloy 4 verteilt, während sich am SWR auf Zircaloy 2 nur eine sehr dünne Oxidschicht gleichmäßig ausbildet und vor allem lokale Korrosionserscheinungen wichtig werden. Im allgemeinen bleiben die Korrosionstiefen unter 25 µm. Drei Prozesse müssen betrachtet werden:

(a) Auflösung der  $ZrO_2$  Schicht. Einige der in dieser Schicht enthaltenen Radionuklide sind bereits im Reaktor freigesetzt worden und brauchen hier nicht weiter betrachtet werden, andere Radionuklide werden aus dem Kühlwasser des Reaktors in der Hülle aufgenommen. So haben Untersuchungen in den USA gezeigt, daß bis zu 80% des im Hüllrohr enthaltenen C14 in der äußeren Oxidschicht gebunden ist und in Ätzversuchen freigesetzt werden kann [7]. In Kontakt mit Grundwasser wurde aber nur 0.1 % pro Jahr des C14-Inventars der Oxidschicht freigesetzt. Angesichts dieser geringen Mobilität wird konservativ unterstellt, daß C14 mit der Rate der Korrosion der Hülle freigesetzt wird.

(b) Für die anderen in der Zircaloyhülle enthaltenen Radionuklide (Cl36..) wird ebenfalls unterstellt, daß sie mit der Rate der Korrosion der Hülle freigesetzt werden. Auflösung von Zr und/oder Oxidation zu  $ZrO_2$ .  $ZrO_2$  bildet eine Schutzschicht auf Zr-Metall (wie  $TiO_2$  auf Ti). Dann ist die Rate der Zr Auflösung gleich der Rate der Bildung von

Oberflächenfilmen. Basierend auf elektrochemischen Untersuchungen an der FU-Berlin kann man von einer anfänglichen Korrosionsrate (in der Abwesenheit von Oberflächenschichten) von  $<0.3 \mu\text{m}/\text{Jahr}$  in Salzlösungen ausgehen. Korrosionsraten liegen etwas höher in Gegenwart von Radiolysespezies wie  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Diese Raten sind wesentlich höher als in Grundwässern niedriger Ionenstärke, wo Zeiten zur vollständigen Korrosion der Brennstoffhülle von 1000/10000 Jahren erwartet werden. Dieser Unterschied kann vielleicht auf die Bildung von Zr-Chlorokomplexen zurückgeführt werden.

- (c) Wäre die Oberflächenschicht eine absolute Schutzschicht, dann wäre die Rate der Radionuklidfreisetzung aus der Brennstoffhülle nicht durch die Rate der Korrosion des Zr-Metalls, sondern durch die Auflösung des  $\text{ZrO}_2$  bestimmt. Dies würde natürlich voraussetzen, wie allgemein angenommen, daß sich  $\text{ZrO}_2$  durch eine Feststoffumwandlungsreaktion auf der Oberfläche des Zr-Metalls bildet, und nicht etwa durch einen kombinierten Auflösungs-/Ausscheidungsprozess aus wässriger Lösung bilden würde, denn im letzteren Fall wäre ja nicht gesichert, daß die zunächst freigesetzten Radionuklide auch wieder in die Sekundärphase ( $\text{ZrO}_2$ ) eingebaut würden. Eine Feststoffoxidation vorausgesetzt könnte die Auflösung von  $\text{ZrO}_2$  durch die sehr kleine Löslichkeit von  $\text{ZrO}_2$  bestimmt sein. In Granitwässern ergäben sich dann Zeiten zur vollständigen Korrosion von ca. 100000 Jahren. In Korrosionsversuchen mit hochabgebrannten Brennstoffsegmenten in Salzlösungen (5 M NaCl) wurde nach 1600 Tagen Zr-Konzentrationen von maximal 100 ppb gefunden [8]. Hieraus ergäbe sich in Laugenvolumina von  $100 \text{ m}^3$  eine Auflösung von ca. 10g, was einer mittleren Korrosionstiefe von 50 nm entspräche. Andererseits ist  $\text{ZrO}_2$  kein Einkristall sondern enthält viele Korngrenzen und damit auch eine gewisse Permeabilität. Hier könnten sich Wasserwegsamkeiten für Radionuklide ergeben. Da sich alle diese Prozesse derzeit konservativ nicht abschätzen lassen wird vorgeschlagen, in einem pessimistischen Ansatz die **Schutzwirkung der  $\text{ZrO}_2$  Schicht in der Sicherheitsanalyse zu ignorieren** und die experimentell beobachtete Schutzwirkung ebenso wie die geringe Löslichkeit als Hinweis auf die Konservativität des gewählten Ansatzes zu interpretieren.

## Die Brennstofftablette als Quelle der Radionuklidfreisetzung

### **Freisetzung von Rissen und freien Oberflächen**

Risse sind ein unvermeidliches Charakteristikum von abgebranntem Kernbrennstoff. Sie entstehen in den einzelnen Pellets schon in der ersten Phase des Hochfahrens im Reaktor. Radionuklide, die bei der Temperatur von ca. 1000 °C Zentraltemperatur im Brennstoff flüchtig sind, schlagen sich beim Abkühlen oder im Gradienten zur kälteren Außenwand des Brennstabs auf diesen freien Oberflächen nieder und können im Falle des Kontakts mit wäßrigen Lösungen in kürzester Zeit freigesetzt werden. Zur Quantifizierung des Quellterms muß bekannt sein, welcher Anteil an Radionukliden auf diese Weise schnell mobilisiert werden kann. Dieser Anteil kann experimentell leicht ermittelt werden. Es handelt sich um den Radionuklidanteil, der im Experiment mit pulverisierten Brennstoffproben innerhalb von etwa einem Jahr oder schneller vollständig ausgewaschen werden kann. Da diese Menge unabhängig von der Art der Endlagerformation ist und nur von den Abbrandbedingungen im Reaktor abhängt, können die zur Quantifizierung relevanten Daten aus den verschiedenen internationalen Forschungsprogrammen verwendet werden. Im internationalen Sprachgebrauch wird dieser Radionuklidanteil als "instant release Fraction IRF" bezeichnet. IRF Werte hängen hauptsächlich vom Abbrand und von der Zentraltemperatur, d.h. der Stabileistung ab [9]. Statistische Werte über durchschnittliche Stabileistungen für deutsche Reaktoren sind bis zum Jahre 1990 zusammengestellt und in Abbildung 1 zusammengefaßt. Da aber eindeutige funktionale Beziehungen noch nicht parametrisiert sind, wird für den hier vorgestellten Quellterm die äußerst hohen IRF-Werte von hochabgebranntem Hochleistungsbrennstoff unterstellt (50 GWd/t und 240 W/m), Durchschnittswerte des zu erwartenden Inventars an direkt zu lagerndem Brennstoff für das Endlager Gorleben liegen wohl eher bei 40 GWd/t und 180 W/m.

### **Korngrenzen**

Spaltprodukte, die in der Brennstoffmatrix unlöslich sind, sind zu einem gewissen Grade an den Korngrenzen ausgeschieden. Es handelt sich um Gasblasen (Spaltgase Xe und

Kr), um metallische Ausscheidungen und, insbesondere bei Hochtemperaturbrennstoff (z. CANDU) auch um Perovskitphasen. Radionuklidinventare auf Korngrenzen wurden experimentell durch Zerpulvern von Brennstoffproben und anschließende Auslaugung des Pulvers in relevanten Wässern untersucht. Durch diesen Prozeß können bei genügend kleiner Korngröße alle Korngrenzen freigelegt werden. Die dann instantan freisetzbaren Mengen an Radionukliden stammen aus Ausscheidungen auf Rißoberflächen und auf Korngrenzen. Da erst relativ wenige Brennstoffproben in dieser Weise untersucht wurden (Untersuchungen bisher nur im Pacific Northwest National Laboratory in den USA, bei AECL in Canada und im INE in Karlsruhe) sind genaue Angaben über Durchschnittswerte mit größeren Unsicherheiten behaftet. Auch hier sollen deshalb die äußerst **hohen Werte des im INE untersuchten hochabgebrannten Hochleistungsbrennstoffs der Quelltermquantifizierung zugrundegelegt** werden. Die Mechanismen der Freisetzung von Radionukliden aus Korngrenzen sind weitgehend unbekannt. Oft geht man deshalb von instantaner Freisetzung aus. In Sicherheitsanalysen einiger Länder wurde hingegen angenommen, daß für die vollständige Freisetzung von Radionukliden aus Korngrenzen zwischen 500 und 10000 Jahre nötig wären, aber Daten aus dem INE zeigen, daß der Prozeß bereits in wenigen Jahren abgeschlossen worden sein kann.

### **Gemeinsame Erfassung der Freisetzung aus Korngrenzen und von Rißoberflächen**

Da die Korngrenzenfreisetzung schwierig von Matrixauflösung und von Rißfreisetzung zu unterscheiden ist, wird **vorgeschlagen, die Freisetzung aus Korngrenzen und von Rißoberflächen gemeinsam zu erfassen**. Dies bedeutet, daß die experimentell in den Pulversuchen freigesetzten Inventaranteile direkt zur Quelltermquantifizierung eingesetzt werden können. Typische Summenwerte, die auch im Rahmen des laufenden europäischen Projekts SPA in "performance assessment" verwendet werden sind 5% der Inventare von Cs135 und J129, 1 bis 5% C14. Andere wichtige IRF Inventare betreffen Tc99, Pd107, Cl36, Se79 und Sn126. Die Quantifizierung für Gorleben erfolgt weiter unten.

### Radionuklidfreisetzung aus der Brennstoffmatrix

Die in der Brennstoffmatrix eingebunden Radionuklide können beim Zutritt von Salzlaugen nur freigesetzt werden, wenn diese Matrix vorher aufgelöst, oder anderweitig alteriert worden ist. Zur Bewertung des Verhaltens der Brennstoffmatrix muß die langsame Reaktion unter reduzierenden Bedingungen ( $\text{UO}_2(\text{Brennstoff}) \rightarrow \text{U}^{\text{IV}}(\text{aq})$ ) von der schnellen Reaktion ( $\text{UO}_2(\text{Brennstoff}) \rightarrow \text{U}^{\text{VI}}(\text{aq})$ ) unter oxidierenden Bedingungen unterschieden werden. Es wird oft angenommen, daß die oxidative Auflösung dann beginnt, wenn das O/U Verhältnis an der Oberfläche  $\text{UO}_{2+x}$  größer als 2.33 ( $\text{U}_3\text{O}_7$ ) ist. Eine weitere Oxidation ist kinetisch gehindert, da sie die Fluoritstruktur von  $\text{UO}_2$  zerstören würde. Der Oxidationszustand der Oberfläche ist durch die geochemische Umgebung des Brennstoffs im Falle des Kontakts mit zutretenden Wässern und durch Radiolyse bestimmt.

Radiolyseeffekte wurden auch dafür verantwortlich gemacht, die experimentell beobachteten höheren Korrosionsraten von abgebranntem Kernbrennstoff im Vergleich mit  $\text{UO}_2$  zu erklären [10]. Im Einklang mit dieser Erklärung steht, daß die Korrosionsraten von abgebranntem Kernbrennstoff denen von  $\text{UO}_2$  bei hohen  $\text{O}_2$  Drücken ähneln [21], ebenso wie bei hohen Karbonatkonzentrationen [10]. Auch die Abwesenheit einer deutlichen Temperaturabhängigkeit der Brennstoffkorrosion könnte auf Radiolyse zurückgeführt werden. Jedoch ist die Radiolyse nicht die einzige Erklärung für die erhöhten Korrosionsraten. Andere Möglichkeiten zur Erklärung sind die vergrößerte Oberfläche, die Defektstruktur, die Akkumulation von Spaltprodukten an Korngrenzen etc..

### **Validität von Modellen zur Korrosion der Brennstoffmatrix**

Die international mit verschiedenen Quelltermen errechneten Zeiträume zur vollständigen Korrosion von abgebranntem Kernbrennstoff reichen von 625 Jahren bis zu vielen Millionen Jahren. In dem bisher in Deutschland verwendeten Quellterm geht man von 625 Jahren aus [11], die längeren Zeiten stammen aus Quelltermen im



wesentlichen für Granitformationen. Der Unterschied resultiert nicht aus den unterschiedlichen geologischen Randbedingungen sondern aus unterschiedlichen Annahmen der Modelle.

Modelle zur oxidativen Brennstoffauflösung können durch eine relativ große Datenbasis sowohl für unbestrahltes  $\text{UO}_2$  wie für abgebrannten Brennstoff teilweise validiert werden. Zwei Fälle können unterschieden werden: Unbegrenzter Zutritt von Oxidanten in Endlagern oberhalb des Grundwasserspiegels (z.B. in Yucca Mountain) und begrenzter Zutritt von gelöstem Sauerstoff in langsam fließendem Grundwasser. Nur im ersten Fall können die im Labor unter oxidierenden Bedingungen gemessenen hohen Raten direkt zur Abschätzung des Brennstoffverhaltens verwendet werden. Im zweiten Fall muß geprüft werden, ob überhaupt genügend Sauerstoff durch das Grundwasser angeliefert wird, um derartig hohe Raten aufrechtzuerhalten. Ist dies nicht der Fall, dann kann die Korrosionsrate des Brennstoffs proportional zur Rate des Zuflusses von Oxidanten werden. Beide Fälle sind jedoch für das Endlager Gorleben irrelevant, da die nach Verschuß des Endlagers verbleibenden Sauerstoffmengen bereits durch Korrosion von Behälterwerkstoffen verbraucht werden, bevor es zu Kontakt von Salzlaugen mit dem Brennstoff kommen könnte.

Modelle für anoxische oder gar reduzierende Umgebungsbedingungen sind schwieriger zu validieren, (1) weil viel weniger Daten vorhanden sind und (2) weil auch der Effekt der Radiolyse mit berücksichtigt werden muß. Die meisten Modelle basieren auf der radiolytischen Selbstoxidation des Brennstoffs [12] entweder durch  $\alpha$ ,  $\beta$  oder  $\gamma$  Strahlung. Eigentlich werden bei der radiolytischen Zersetzung von Salzlaugen, wie im übrigen auch von reinem Wasser, genauso viele oxidierende wie reduzierende Radiolyseprodukte (Gase, ionische und molekulare Spezies und Radikale) gebildet, so daß sich oxidierende und reduzierende Effekte aufheben sollten. Die  $\text{UO}_2$  Matrix hat aber eine wesentlich höhere Affinität für oxidierend als für reduzierende Spezies, so daß aus kinetischen Gründen der oxidative Effekt dominiert. Dies würde in einem geschlossenen System natürlich wegen des „Verbrauchs“ an oxidierenden Radiolyseprodukten durch Brennstoffauflösung zu einer erhöhten Konzentration von reduzierenden Spezies in der wäßrigen Phase und damit zu erhöhten Reduktionsraten

des zunächst oxidierten Brennstoffs führen, wobei nach einiger Zeit ein stationärer Zustand erreicht würde, bei dem die Rate der Brennstoffoxidation gleich der Rate der Brennstoffreduktion ist, so daß der Nettoeffekt Reaktionsstillstand wäre. Das Endlagersystem ist aber ein offenes natürliches System, d.h. es findet Stoffaustausch mit der ferneren Umgebung statt. Die Mobilität des wesentlichen reduzierenden Radiolyseprodukts,  $H_2$ (Gas), ist wesentlich höher als die der oxidierenden Spezies, d.h. daß  $H_2$ (Gas) schneller aus dem Endlagernahfeld entweicht als die oxidativen Spezies. Auf diese Weise entsteht ein lokales oxidatives Feld an der Brennstoffoberfläche. In einem Abstand vom Brennstoff überwiegt dann der reduzierende Effekt. Der Übergangsbereich wird als Redoxfront bezeichnet. Das oxidative Feld an der Brennstoffoberfläche bleibt im Prinzip in dem Maße erhalten wie die Strahlung erhalten bleibt. Das Problem besteht in der Quantifizierung des Effekts. Zum einen muß der radioaktive Zerfall berücksichtigt werden, dann muß zwischen den Strahlenarten unterschieden werden, dann müssen die verschiedenen durch Transportprozesse im porösen Nahfeld und in Korrosionsprodukten beeinflussten transienten und stationären Konzentrationen der verschiedenen gelösten und gasförmigen Radiolyseprodukte bestimmt werden, und letztendlich müßte für jedes radiolytisch erzeugte Spezies eine Reaktionsrate mit dem Brennstoff ermittelt werden. Letztere ist insbesondere bei radikalischen Spezies schwierig zu bestimmen. Ansätze für ein derartiges Brennstoffkorrosionsmodell sind im internationalen Rahmen in der Entwicklung, es lassen sich jedoch aus diesen Modellen wegen der vielen Unsicherheiten in naher Zukunft keine belastbaren Aussagen über das zu erwartende Brennstoffkorrosionsverhalten im Endlager gewinnen.

Um trotzdem Aussagen über das Langzeitverhalten der Brennstoffmatrix machen zu können wurden entweder (1) empirische Beziehungen zwischen der Korrosionsrate von  $UO_2$  und der Größe und Art eines Strahlenfeldes oder (2) Proportionalität zwischen Dosis (Aktivität) und Korrosionsrate vorgeschlagen. Die empirischen Beziehungen basieren im Wesentlichen auf Experimenten mit unbestrahltem Brennstoff (meist elektrochemische Untersuchungen), für abgebrannten Kernbrennstoff gibt es noch keinen klaren empirischen Zusammenhang zwischen der Korrosionsrate  $r$  der Brennstoffmatrix und der  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Aktivität (oder Dosisleistung DL). Die für  $UO_2$

ermittelten Beziehungen haben die Form  $r=A \cdot DL^f$  (s. Tabelle 3), wobei A ein Proportionalitätsfaktor und der Exponent f für  $\alpha$ -Strahlung 2.7 ist und für  $\gamma$  Strahlung zwischen 1 und 1.4 liegt [12]. Es liegt noch kein Beweis dafür vor, ob dies auch bei der Korrosion der abgebrannten Brennstoffmatrix gültig bleibt. Insbesondere ist die Beziehung für den Effekt der  $\alpha$ -Strahlung selbst für  $UO_2$  nicht abgesichert, weil es wegen der geometrischen Randbedingungen und der kurzen Reichweite der  $\alpha$ -Strahlung sehr schwierig ist, den Effekt an nicht bestrahltem  $UO_2$  zu simulieren.

### **Langzeitextrapolation: das Problem der Radiolyse**

Die im Labor gemessenen Korrosionsraten der Brennstoffmatrix würden als Obergrenzen auf Endlagerbedingungen übertragbar sein, wenn das Strahlenfeld ähnlich wäre. Im Hinblick auf die Zusammensetzung der Salzlauge sind die Korrosionsraten in jedem Fall übertragbar, weil sie ihr gegenüber relativ unempfindlich sind. Anders ist es mit dem Strahlenfeld von dem direkt das lokale Redoxpotential abhängt. Da jedoch das Strahlenfeld und das Verhältnis der Dosisbeiträge der  $\alpha/\beta/\gamma$  Strahlenarten sich im Endlager nach langen Zeiten wesentlich von dem im Labor unterscheidet, können die im Labor gemessenen Korrosionsraten nicht direkt zur Langzeitextrapolation eingesetzt für die Sicherheitsanalyse werden.

Würden die obengenannten empirischen Beziehungen zwischen Dosisleistung und Korrosionsrate gültig sein, dann wäre die Korrosionsrate von abgebranntem Brennstoff im Laborexperiment durch  $\gamma$ - und nicht durch  $\alpha$ -Strahlung bestimmt. Wegen der gegenüber  $\alpha$ -Strahlung schnelleren zeitlichen Abnahme der  $\gamma$ -Dosisleistung wäre damit eine schnellere Abnahme der Korrosionsrate zu erwarten, sofern nicht-radiolytische Oxidanten abwesend sind. Andererseits zeigen Berechnungen der Ortsdosis als Funktion des Abstandes von der Brennstoffoberfläche, daß in den ersten 50  $\mu m$  im Abstand der Effekt der  $\alpha,\beta$ -Strahlung um mehr als einen Faktor 100 höher ist als die  $\gamma$ -Dosisleistung am gleichen Ort.

Ein Vergleich der berechneten [13] zeit- und ortsabhängigen Dosisleistung für einen Polluxbehälter mit 4 to Brennstoff und für Laborexperimente (1 g Brennstoff in 100 mL Salzlösung) ist in Abbildung 2 gegeben. Typische Dosis-Werte für Laborexperimente mit abgebranntem Kernbrennstoff (Abbrand 50 GWd/t Schwermetall; ca. 8 Jahre nach Reaktorentnahme) sind 10000 Gy/h ( $\alpha, \beta$ ) in den ersten 50  $\mu\text{m}$ , 2500 Gy/h ( $\beta, \gamma$ ) in den nächsten 3 mm Abstand und 90 Gy/h ( $\gamma$ ) in weiterem Abstand. Im Endlager wird die Dosis bei gleichen Zerfallszeiten im Abstand bis 3 mm nicht wesentlich höher sein als im Labor, allerdings wird die  $\gamma$ -Strahlung in weiterem Abstand wegen des Einflusses der vielen anderen Brennstäbe in unmittelbarer Nachbarschaft etwa 100 mal höher sein. In Konsequenz wird zumindest bei sehr frischem Brennstoff die  $\gamma$ -Dosisleistung ähnlich sein wie die  $\alpha/\beta$ -Dosisleistung, die zeitliche Abnahme der Dosisleistung wird aber der Dosisleistung der  $\alpha$ -Strahlung und nicht der  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Strahlung folgen.

Obwohl die Gesamtdosis zumindest am Anfang der Einlagerung im Endlager wesentlich höher ist als im Laborexperiment (Fig. 2) (sowohl für  $\alpha$  und für  $\beta, \gamma$ ) sollte bedacht sein, daß infolge der kleinen Reichweite in der Brennstoffmatrix von 10  $\mu\text{m}$  nur ein kleiner Anteil der  $\alpha$ -Teilchen den Brennstoff überhaupt verlassen kann (19% der Teilchen innerhalb von 10  $\mu\text{m}$  von der Oberfläche). In der anstehenden Salzlauge liegt die Reichweite bei etwa 30-50  $\mu\text{m}$ . Hier ist die  $\alpha$  Dosisleistung in dieser Wasserschicht von 30-50  $\mu\text{m}$  im Endlager ähnlich wie im Labor. Die  $\beta, \gamma$  Dosisleistung im Experiment entspricht der Dosisleistung, die nach 200 Jahren zu erwarten wäre. Nach 200 Jahren wäre also das Strahlenfeld im Endlager ähnlich dem im Laborexperiment.

Angesichts der Unsicherheiten in der Quantifizierung des Selbstoxidationsmodell wurden für die Anwendung der Modelle in der Sicherheitsanalyse einige Vereinfachungen vorgeschlagen und konservative Annahmen gemacht. Die Modelle sollten auf Labor- wie Endlagerbedingungen gleichermaßen anwendbar sein [e.g. 14]. Dazu werden die Labordaten zur Kalibrierung der oben angesprochen Beziehungen zwischen Dosis und Rate verwendet. Wenn man Proportionalität zwischen  $\alpha$ -Aktivität und Korrosionsrate unterstellt, kann die Proportionalitätskonstante entweder konservativ

aus Experimenten unter oxidierenden oder realistischer unter reduzierenden Bedingungen ermittelt werden. Bei AECL wird die  $\gamma$  und nicht die  $\alpha$  Strahlung als geschwindigkeitsbestimmend angesehen [12] und hier wird der empirische Zusammenhang  $r=A \cdot DL^f$  verwendet. Die Wahl von  $\alpha$  statt  $\beta$  oder  $\gamma$  Strahlung ist konservativ wegen des langsameren zeitlichen Abfalls der Korrosionsrate, aber bei der Verwendung der empirischen Beziehungen  $r=A \cdot DL^f$  führt die Annahme von  $\gamma$  Strahlung zu höheren Langzeitraten. Gemeinsam in beiden Ansätzen ist jedoch, daß für die Langzeitkorrosion im Endlager bei Zeiten >500-1000 Jahren Korrosionsraten errechnet werden, die wesentlich kleiner sind als alles, was man jemals im Labor unter reduzierenden Bedingungen gemessen hat. Da die empirische Basis jeder dieser Beziehungen dünn ist, ist es nicht einfach möglich die Konservativität des einen oder des anderen Ansatzes wirklich zu belegen. Oft wird in diesem Zusammenhang auf die Langzeitstabilität der Uranminerale des natürlichen Oklo-Reaktors in Gabun oder von anderen Uranlagerstätten weltweit verwiesen, aber die  $UO_2$ -Matrix des abgebrannten Kernbrennstoffs ist in vielerlei Hinsicht (Gefüge, Spaltproduktgehalt, Strahlung, Korngrenzen, Strahlenschäden...) unterschiedlich zu natürlichem Uraninit, so daß eine Bestätigung der Konservativität der gewählten Ansätze zumindest in naher Zukunft kaum möglich erscheint.

Andererseits ist klar, daß die Korrosionsraten in Abwesenheit externer Sauerstoffquellen, d.h. unter anoxischen bzw. reduzierenden Bedingungen, wie im Salzstock Gorleben, mit der Zeit wesentlich kleiner werden. Ein zur Beschreibung des Effekts der  $\alpha$ -Strahlung sicherlich konservativer Ansatz wäre die Annahme, daß die radiolytischen oxidativen Reaktionsprodukte vollständig zur Brennstoffoxidation/-korrosion zur Verfügung stehen, während die reduktiven Produkte ohne Rückreaktion wegtransportiert werden. Dies ist jedoch überkonservativ, da nur ein kleiner Teil der  $\alpha$ -Teilchen das Brennstoffgefüge wirklich verlassen kann um damit für die radiolytische Zersetzung des Wassers/Lauge zur Verfügung zu stehen, und viele Rekombinationen zwischen oxidativen und reduktiven Spezies auftreten. Welcher Anteil der im Brennstoff erzeugten  $\alpha$ -Teilchen den Brennstoff verlassen kann hängt im wesentlichen von der spezifischen Oberfläche des Brennstoffs ab. Für einen Brennstab ist das etwa 1/1000tel der gesamten  $\alpha$ -Zerfälle (19% der  $\alpha$ -Teilchen, die innerhalb einer 10  $\mu m$  dicken

Oberflächenzone generiert werden, treten vom Brennstoff in die Lösung über). Wenn man mit diesem Anteil rechnet und annimmt, daß nur etwa 20% der oxidativen Radiolyseprodukte aus der Lösung zurück an die Brennstoffoberfläche diffundieren können, dann ergibt sich die experimentell ermittelte Korrosionsrate von etwa  $2 \text{ mg/m}^2\text{d}$ . Eine Extrapolation auf lange Lagerzeiten im Endlager bewirkt eine wesentlich schnellere Alteration (50% Alteration nach 100.000 Jahren) als mit den oben angeführten Selbstoxidationsmodellen berechnet (ca. 1% Alteration nach 100.000 Jahren).

Da die Oberflächengröße jedoch mit der Zeit zunehmen könnte (s.u.), wäre dies noch kein konservativer Ansatz. In Abwesenheit eines abgesicherten Modells zur zeitlichen Entwicklung der Oberflächengröße könnte man vielleicht konservativ von vollständiger von Desintegration in ein beliebig feines Pulver ausgehen. Dann wäre der Anteil an  $\alpha$ -Teilchen, der in Lösung zur Radiolyse führt durch das Verhältnis von Lösungs- zu Festkörpervolumen gegeben. Das freie Volumen ist innerhalb eines Brennstoffpellets etwa 0.5 %, d.h. 0.5% der  $\alpha$ -Teilchen führen zur radiolytischen Wasserzersetzung. Der Anteil wäre auch nicht wesentlich größer, wenn die Zircaloyhüllen bersten oder sich auflösen würden, weil feste Korrosionsprodukte dem Effekt einer potentiellen Oberflächenvergrößerung entgegenwirken. Eine Bewertung der gegenläufigen Effekte im Hinblick auf die Quelltermquantifizierung wird weiter unten vorgenommen.

Die Extrapolation der Effekte des radioaktiven Zerfalls auf immer kleiner werdende Raten ist jedoch weder konservativ noch realistisch. Die Korrosionsrate kann nicht Null werden. Wie hoch ist die kritische Rate bei der ein anderer (nicht oxidativer) geschwindigkeitsbestimmender Schritt zu dominieren beginnt. Verschiedene Grenzfälle können unterschieden werden:

(1) Die Rate der Brennstoffkorrosion kann nicht kleiner werden als ein Grenzwert, der sich aus dem Produkt von thermodynamischer Löslichkeit der  $\text{UO}_2$ -Matrix unter reduzierenden Bedingungen und der volumetrischen Fließrate der Salzlauge im Nahfeld ergibt. Je kleiner die Referenzlöslichkeit, desto später wird dieser Grenzwert für das Selbstoxidationsmodell erreicht. Es ist bekannt daß die Löslichkeit von tetravalentem (reduziertem) Uran von Kolloidbildung beeinflusst ist. Ein realistischer Löslichkeitswert

für Salzlösungen liegt zwischen  $10^{-7}$  und  $10^{-8}$  mol/l. In manchen internationalen Quelltermbewertungen wird ein Unterschied gemacht zwischen der Löslichkeit von  $\text{UO}_2$ (abgebrannter Brennstoff) mit  $2 \cdot 10^{-7}$  mol/l und  $\text{UO}_2$ (pur) mit  $10^{-9}$  mol/l [15].

(2) Die Löslichkeit der  $\text{UO}_2$  –Matrix kann nur dann die Korrosionsrate bestimmen, wenn  $\text{UO}_2$  bzw. seine durch Festkörperreaktionen bildbaren Oxidationsprodukte  $\text{U}_4\text{O}_9$  und  $\text{U}_3\text{O}_7$  thermodynamisch stabil sind. Dies ist nur der Fall, sofern es keine andere U(IV)-Phase mit kleinerer Löslichkeit gibt. Bereits die kleine Differenz der thermodynamischen Löslichkeit zwischen “ $\text{UO}_2$ (abgebrannter Kernbrennstoff)” und “ $\text{UO}_2$ (pur)” könnte eine thermodynamische Triebkraft für Phasenumwandlungen sein (die Differenz der Löslichkeiten entspricht einer Affinität  $A^{\text{Produkt}}$  von 13.14 kJ/mol bei 25°C) sofern  $\text{UO}_2$ (pur) als Sekundärphase gebildet werden könnte. Auch die Sorption oder Kristallisation von Uran (IV) auf Behälterkorrosionsprodukten könnte eine Triebkraft für die Reaktion darstellen.  $\text{UO}_2$  Ausfällung auf metallischem Eisen wurde in  $\text{U}^{\text{VI}}$  haltigen Lösungen beobachtet [16], Sorption und Mitfällung [17] von  $\text{U}^{\text{VI}}$  und  $\text{U}^{\text{IV}}$  auf Behälterkorrosionsprodukten (Magnetit) wurde experimentell beobachtet. Die thermodynamische Triebkraft dieser Reaktionen wurde noch nicht quantifiziert.

(3) Zur Vermeidung der Notwendigkeit zur Quantifizierung eines löslichkeitskontrollierten Modells der Brennstoffkorrosion unter reduzierenden Bedingungen wurde eine empirische Grenzrate (ein kinetischer Ansatz) vorgeschlagen [12]. Als Obergrenze für diese Korrosionsrate wurden Daten von unbestrahltem  $\text{UO}_2$  von  $2 \cdot 10^{-7}$  mol<sub>J</sub>/(m<sup>2</sup>a) verwendet. Dies entspricht einer Korrosionsrate von etwa  $10^{-7}$ /a. Auch dies ist weniger als experimentell direkt an abgebranntem Brennstoff gemessen wurde.

## Quantifizierung des Quellterms

Der Quellterm für Brennelemente schließt zukünftig geochemische Randbedingungen zur Quantifizierung von Löslichkeiten für Radionuklide ein. In der gegenwärtigen Form wird jedoch nur ein kinetischer Ansatz formuliert. Er ist streng gültig für nicht-oxidierte WWER, LWR UOX und MOX-Brennstäbe und deckt hohe und normale Abbrände und Stableistungen und Temperaturen bis 200°C ab. Der Quellterm ist auch eingeschränkt gültig für oxidierten Brennstoff. Der Brennstoff könnte z.B. dann zumindest in einer dünnen Oberflächenschicht oxidiert vorliegen, wenn er während einer trockenen Zwischenlagerung defekt in Kontakt mit Sauerstoff in einer feuchten Umgebung gekommen wäre. Die Oxidation im trockenen Medium betrifft nur wenige Atomlagen von der Oberfläche. Anfängliche Korrosionsraten von oxidiertem Brennstoff sind höher als von nicht oxidiertem, weil Korngrenzen für Korrosionsprozesse leichter zugänglich sind [25]. Eine Quantifizierung der Wahrscheinlichkeit des Auftretens von oxidiertem Brennstoff ist nicht Gegenstand des vorliegenden Projektes.



Tabelle 4: Definition von Größen und Einheiten:

Name	Symbol	Einheit	Quantifizierung
Kumulativ freigesetzte Radionuklidmenge	Q	Bq/to	Storck, GRS
Korrosionsrate der Matrix	$r_{+(UO_2)}$	$F(UO_2)/a$	Seite 33
Korrosionsrate des Zircalloys	$r_{+(Zr)}$	$F(Zr)/a$	Seite 31
Korrosionsrate der Strukturteile des Brennelements	$r_{+(St)}$	$F(St)/a$	Seite 33
Instant-Freisetzungsmenge	IRF	$F(labil)$	Tabelle 6
Gesamtradionuklidinventar des Brennelements BE	$I_{BE}(t)$	Bq/to (BE)	Korrigieren***
Radionuklidinventar der UO <sub>2</sub> bzw. MOX-Matrix	$I_{UO_2}(t)$	Bq/to (BE)	Nur Summe der Inventare zugänglich: Korrigierenrechnung für Brennstab ohne Berücksichtigung der Hülle***
Radionuklidinventar auf Korngrenzen	$I_{KG}(t)$	Bq/to (BE)	
Radionuklidinventar im Brennstabplenum, auf RiBoberflächen und im Ringspalt zwischen Zircaloyhülle und Brennstofftablette	$I_R(t)$	Bq/to(BE)	
Inventar des Zircalloys an Aktivierungsprodukten	$I_{Zr}(t)$	Bq/to(BE)	Korrigieren***
Inventar des Zircalloys an rückgestreuten Actiniden	$I_{An}(t)$	Bq/to(BE)	0.5% $I_{BE}$
Fraktion instantan aus Zircaloy mobilisierbarer Actiniden	$f_{An}$		
Inventar der Strukturteile an Aktivierungsprodukten	$I_{st}(t)$	Bq/to(BE)	Korrigieren***
<p>*<math>F(UO_2,Zr,St,labil\dots)</math> = freigesetzter Anteil des durchschnittlichen Radionuklidinventars der Brennstabmatrix (UO<sub>2</sub> und MOX), des Zircalloys (Zr), der Strukturteile und der Korngrenzen und RiBoberflächen (labil).</p> <p>**Radionuklidinventare beziehen sich auf das Brennelement zu Zeitpunkt t, ohne Berücksichtigung bereits erfolgter Auslaugung bei t</p> <p>*** Korrigieren Rechnung nicht Bestandteil des Projekts</p>			

Das Inventar eines Brennelements zum Zeitpunkt t kann durch die Gleichung

$$I_{BE} = I_{UO_2} + I_{KG} + I_{Zr} + I_{st} + I_{An} + I_R$$

angegeben werden (Größen s. Tabelle 4). Die zur Bestimmung der zeitabhängigen Radionuklidinventare nötigen Korrigierenrechnungen für die in Gorleben einzulagernden Brennstoffarten einschließlich der Materialverunreinigungen für Aktivierungsprodukte sind nicht Bestandteil des vorliegenden Auftrages. Korrosionsraten und Freisetzungsmengen werden hier immer relativ auf das Inventar bezogen, was auch immer das Inventar sei. Die Gleichungen gelten natürlich auch dann, wenn sich das Inventar durch radioaktiven Zerfall mit der Zeit ändert.

Der zum Zeitpunkt  $t$  insgesamt freigesetzte Menge des Radionuklids  $i$  setzt sich aus vier additiven Bestandteilen zusammen, deren relative Bedeutung mit der Zeit in nuklidspezifischer Weise variiert.

$$Q_i = I_{BE,i} \cdot IRF_i + \int_{t_0}^t r_{+(UO_2)} I_{UO_2,i}(t) dt + \int_{t_0}^t r_{+(Zr)} I_{Zr,i}(t) dt + \int_{t_0}^t r_{+(Sr)} I_{Sr,i}(t) dt$$

wobei das labile Radionuklidinventar mit IRF (=Instant Release Fraction) bezeichnet wird (Größen s. Tabelle 4). Die einzelnen Terme werden im folgenden quantifiziert.

### Quantifizierung des labilen Radionuklidinventars

Erfahrungen mit Quelltermen in Sicherheitsanalysen weltweit haben gezeigt, daß die instantan freisetzbare Radionuklidmenge (vor allem J129 und Cs135) über viele Tausend Jahre die Radiotoxizität potentieller Radionuklidfreisetzungen bei der Direkten Endlagerung bestimmt. Das labile Radionuklidinventar (IRF), das instantan bei Wasserkontakt freigesetzt werden kann, ist durch die Beziehung

$$IRF = (I_{An} \cdot f_{An} + I_{KG} + I_R) / I_{BE}$$

gegeben (Symbole s. Tabelle 4). Das gasförmige Kr85 ebenso wie ein gewisser gasförmiger C14-Anteil aus bestrahlten Füllgasverunreinigungen, kann aus dem Brennstoffplenum auch ohne Zutritt von Wasser freigesetzt werden, lediglich das an Korngrenzen gebundene Kr wird erst bei Wasserkontakt freigesetzt. Die Einzelwerte der

Inventarbeiträge  $I_{kg}$ ... sind bei dem vorliegenden Quelltermansatz bis auf die Werte für das Spaltgas Kr85 ohne Bedeutung, weil die **Definition von IRF operativ verstanden** wird: Der IRF-Wert ergibt sich direkt aus den Experimenten und bezeichnet alles, was schneller als die Brennstoffmatrix aufgelöst werden kann. Die operative Definition ist wichtig, weil es in vielen Fällen nicht möglich ist, aus den gemessenen experimentellen Daten Einzelbeiträge zu ermitteln. Beispielsweise ist ein Teil der Actiniden durch Rückstreuereffekte in einem Bereich von wenigen  $\mu\text{m}$  in der Innenseite der Zircaloyhülle enthalten. Es ist nicht genau bekannt, welcher Anteil hiervon freisetzbar ist. Andererseits ist die Gesamtsumme der instantan aus dem Brennstoff freisetzbaren Actiniden aus Experimenten bekannt. Gemäß der operativen Definition gehören z.B. auch die metallischen Ausscheidungen an den Korngrenzen (Pd, Ru, Rh, Tc, Mo) zu den IRF-Werten, sofern sie schneller ausgelaugt werden. Bisherige Untersuchungen an hochabgebranntem Kernbrennstoff haben für Salzlösungen ergeben [26], daß Ru und damit die anderen Metalle z.B. auch Pd107 mit der Rate der Brennstoffmatrix freigesetzt werden können. Die Abbildung 3 zeigt wie die IRF-Werte für Cs ermittelt wurden. In Auslaugexperimenten mit gemahlenem Brennstoffpulver (Korngröße  $<3\mu\text{m}$ ) waren alle Korngrenzen dem wäßrigen Medium ausgesetzt. Auch die Brennstoffhülle war in den Experimenten zugegen. Der IRF-Wert für Cs von etwa 4% kann direkt aus der Lösungskonzentration von Cs und dem bekannten Cs Inventar der Brennstoffprobe abgelesen werden. Nach längerer Zeit (Jahre) nimmt dann die Freisetzung von Cs über den IRF-Wert hinaus weiter zu. Dies konnte auf die simultan stattfindende Auflösung der Brennstoffmatrix zurückgeführt werden, hat also mit IRF-Werten nichts zu tun.. In Vergleichsexperimenten mit unzerstörten Brennstofftabletten dauert es hingegen einige Zeit, bis dieser Wert von etwa 4% erreicht wird. Dies liegt daran, daß die Korngrenzen nur langsam ihr Cs-Inventar freigeben, bei  $150^\circ\text{C}$  schneller als bei  $25^\circ\text{C}$ . Jedoch sind auch bei  $25^\circ\text{C}$  bereits nach etwa 4 Jahren alle Korngrenzen ausgewaschen. Dies Resultat ist zunächst überraschend, weil bekannt ist, daß die Korngrenzen im trockenen Zustand über viele Jahre einen großen Anteil an unter hohem Druck stehende Edelgasblasen fixieren können. Offensichtlich herrscht in wäßrigen Lösungen (Salzlösungen) ein anderer Mechanismus der Korngrenzenauslaugung vor. Wie lange es bei verschiedenen Brennstoffarten dauern wird, bis alle Korngrenzen ausgewaschen sind, ist nicht bekannt. Eine mögliche Einflußgröße könnte die Temperatur sein, der der

Brennstoff im Reaktor ausgesetzt war, denn je höher diese Temperatur, desto mehr Nuklide segregieren hin zu den Korngrenzen. Die kritische Einflußgröße wäre also die Stableistung. Der in den Experimenten verwendete Brennstoff (Gösgen Reaktor, 50 GWd/toHM) hatte eine unüblich hohe lineare Stableistung von 260 W/cm. Eine Zusammenstellung von Auslaugdaten an einem anderen Brennstoff (Biblis) gleichen Abbrands aber kleinerer Stableistung zeigt aber ähnliche Resultate (Abbildung 4). Die in diesen Experimenten meist verwendete höhere Auslaugtemperatur bewirkt, daß Korngrenzen immer schnell ausgelaugt werden, obwohl in diesen Tests nur fragmentierte Brennstofftabletten ausgelaugt wurden. Da der Mechanismus des Auswaschens der Korngrenzen nicht verstanden ist, und der Prozeß sowieso schnell geht, ist es realistisch und konservativ, Korngrenzeninventare zu den IRF-Werten zuzuzählen. Die hier auftretenden IRF-Werte von bis zu 4% sind sehr hoch, verglichen mit Auslaugwerten z.B. aus dem Schwedischen Forschungsprogramm, sie sind aber klein im Vergleich zu den Werten im kanadischen Programm. Das kanadischen Programm zur Direkten Endlagerung bezieht sich auf CANDU-Reaktoren, wo die Temperaturen denen der Brennstab im Reaktor ausgesetzt ist etwa 600-800°C höher sind als bei LWR-Brennstoff. Hierbei bilden sich an den Korngrenzen Phasenausscheidungen (z.B. Perovskitphasen) die für LWR-Brennstoff nicht relevant sind. Die Daten aus dem schwedischen Untersuchungsprogramm stammen zu großem Teil von Brennstoff mit niedrigerem Abbrand (33 GWd/toHM). Auch wenn in Gorleben Brennstoff mit einem niedrigeren Durchschnittsabbrand eingelagert werden wird, wird ein Wert von 4% für LWR-UOX-Brennstoff vorgeschlagen, da dies zumindest konservativ ist. Die inherente Überkonservativität könnte nur dann abgebaut werden, wenn ein größeres Forschungsprogramm über den Zusammenhang von Stableistung, Abbrand und IRF-Werten durchgeführt werden würde. (IRF-Werte sind nicht spezifisch für ein bestimmtes Endlagerprojekt, sondern sind eine inherente Eigenschaft eines gegebenen Brennstabs und seiner Bestrahlungsgeschichte im Reaktor).

Tabelle 5: Experimentelle IRF-Werte basierend auf Versuchen mit UOX Brennstoffpulver (Gösgen Reaktor, 50 GWd/tHM, 260 W/m). Werte für den Quellterm s. Tabelle 6.

Element	IRF [%]	Element	[IRF]
Cs134/137	3-4	Ce144	0.006
Sr90	0.07	Eu154/155	0.01
Tc99	0.003	U	0.02
Ru106	0.01	Sb125	0.1
Am241	0.006	Ag110m	0.3
Pu238/239	0.005		

IRF-Werte für oft nicht oder nie experimentell gemessene Radionuklide können z.T. aus den Werten für Cs abgelesen werden: Es ist in der Literatur beschrieben, daß die Freisetzungen von J129, Xe, Kr85 und Cs ähnlich sind. Die wenigen zur Verfügung stehenden Daten aus dem deutschen Forschungsprogramm zur Direkten Endlagerung (Abbildung 5) zeigen, daß J129 deutlich langsamer ausgelaugt wird als Cs. Da jedoch eine detaillierte Quantifizierung mit diesen Daten nicht möglich ist wird für IRF(J129) in Anlehnung an Literaturdaten der konservative Wert von 3% vorgeschlagen und die kleineren realen Werte werden als Hinweis auf die Konservativität des Ansatzes angesehen.

Die vorgeschlagene Liste von IRF-Werten für LWR-UOX-Brennstoff ist 20%(Kr, davon die 2/3 auf Krongrenzen, 1/3 im Plenum des Brennstabes und dieser Anteil kann auch ohne Kontakt mit Wasser freigesetzt werden), 4%(Cs), 3% (J), <0.1% (Sr), <0.01(Aktiniden, Tc, Ru, Pd). Gasförmige C14-Anteile am Brennstoffinventar basieren auf Untersuchungen von Günther et al. [19]. Für MOX-Brennstoff liegen bisher nur wenige Daten vor. Diese deuten an, daß auch hier der weitaus größte Anteil der IRF-Elemente in der Brennstoffmatrix gebunden vorliegt, daß aber die IRF-Werte etwa um den Faktor 5 größer sein könnten als bei UOX-Brennstoff. Daraus ergibt sich also z.B. ein Wert von 20% für Cs,J. IRF-Werte für oxidierten und nicht oxidierten Brennstoff

sollten sich nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Die vorgeschlagenen IRF-Werte zeigen keine Temperaturabhängigkeit und keine Abhängigkeit von der Laugenzusammensetzung. IRF-Werte sind unter reduzierenden und oxidierenden Bedingungen identisch.

Eine zusammenstellende Bewertung der IRF-Werte (Korngrenzen und Rißinventare) für Brennelemente aus Siedewasserreaktoren liegt von Johnson et al vor [18]. Insbesondere wird auch den Aktivierungsprodukten C14 und Cl36 Rechnung getragen. Eine konservative Inventarabschätzungen für diese beiden Nuklide kann aus maximalen Verunreinigungen von Hüllrohr und Brennstoff von etwa 10 ppm an Cl35 und 100 ppm für N14 berechnet werden können. Es konnte ein Zusammenhang zwischen der Gasfreisetzung und der Cl36 Freisetzung aufgezeigt werden.

Vorgeschlagene IRF-Werte für Se79 und Sn126 basieren auf keinerlei Meßwerten, sondern ausschließlich auf Annahmen über eine mögliche Flüchtigkeit im Brennstab im Reaktorbetrieb. Ein experimenteller Hinweis auf die Flüchtigkeit von Se79 ergibt sich aus der beobachteten Ausscheidung von chemisch ähnlichen Te-reichen Phasen an der Innenseite der Brennstabhülle [19]. Es wird vorgeschlagen, die Werte von Johnson für C14, Cl36, Sn79, und Se79 für den Quellterm zu übernehmen. Gemäß der Bewertung von Johnson et al. [18] lassen sich aus den bekannten Daten über IRF-Werte keine statistischen Verteilungsfunktionen ermitteln. Die Autoren schlugen vor, von zwei Werten auszugehen, von „best estimate“ Werten und von pessimistischen Überschätzungen. Es wird für den Quellterm für Gorleben vorgeschlagen diesem Weg zu folgen, wobei der „best estimate“-Wert für ein Szenario des Kontakts einer großen Gesamtheit von Abfallbinden mit Salzlaugen vorgeschlagen wird, während der pessimistische Wert für Laugenkontakt mit nur einem einzelnen Abfallbinde wichtig werden könne. Ein Vergleich der Daten von Johnson et al. mit dem hier vorgeschlagenen Quellterm findet sich in folgender Tabelle. Hier vorgeschlagene höhere Werte für Kr85 resultieren daraus, daß in der Arbeit von Johnson et al. der Kr85 Anteil der Korngrenzen offensichtlich vergessen wurde. Actiniden wurden bei Johnson mit einigem Recht nicht berücksichtigt, weil die Lösungskonzentration sowieso schnell durch Löslichkeitseffekte begrenzt werden. Im vorliegenden Quellterm sollen jedoch

kinetische und Löslichkeitseffekte in zwei Schritten behandelt werden. Aus diesem Grunde wird der experimentelle Wert (aufgerundet) verwendet. Kleinere Werte als bei Johnson werden für Sr, Tc und Pd vorgeschlagen, basierend auf experimentellen Ergebnissen für Salzlaugen.

**Tabelle 6:** Quantifizierung der instantanen Freisetzunganteile (IRF) in [%] des Gesamtinventars des Brennstoffs (mit Hülle, aber ohne Berücksichtigung von Aktivierungsprodukte in Endstücken, Abstandshalter etc.) für verschiedene Radionuklide für UOX und MOX-Brennstoff und Vergleich mit Literaturangaben [18]. Pessimistische Angaben sollen für einzelne Abfallbehälter verwendet werden, „best estimate-Werte“ für große Mengen an Behältern. Für MOX werden infolge der geringen Datendichte nur pessimistische Werte angegeben. Werte sind sowohl für Polluxbehälter wie für Endlagerbüchsen gültig.

	Vorliegender Quellterm UOX		Johnson et al. [18] UOX		Quellterm MOX Abschätzung
	wahrscheinl. Wert	minimal/ maximal.	best estimate	pessim.	
Cs135 Cs137	4	0.1 6	3	6	20
Rb	4	0.1 6			
I129	s. Johnson	0.1 6	3	6	15
Kr85	4	0.1 20	2	4	20
Kr85 (Freisetzung ohne Lauge)	2	0.1 7			10
C14	s. Johnson	3 10	5	10	25
C14 (Freisetzung ohne Lauge)	0.001				
Cl36	s. Johnson	3 12	6	12	30
Sn126	s. Johnson	0 6	2	4	10
Se79	s. Johnson	0 6	3	6	15
Sr90	0.1	0 0.3	0.25	1	0.5
Sb125	0.1	0 1			
Tc99	0.01	0.001	0.2	1	0.05

	Vorliegender Quellterm UOX		Johnson et al. [18] UOX		Quellterm MOX Abschätzung
	wahrscheinl. Wert	minimal/ maximal.	best estimate	pessim.	
		0.1			
Pd107, Ru	0.01	0.001 0.1	0.2	1	0.05
Eu, Ho, Sm, Pm, Ce, Ra	0.01	0 0.03			0.05
Actiniden	0.01	0 0.03	--	---	0.05

Aus Tabelle 6 ergibt sich, daß die jeweilige Differenz zu 100 % der Inventare nicht instantan, sondern durch die weiter unten angegebenen Raten freigesetzt wird. Bei den Actiniden befinden sich z.B. etwa 0.5% in der Hülle (s. Tab. 4), und werden somit mit der Rate der Hüllauflösung freigesetzt, wobei die Tatsache berücksichtigt werden muß, daß sie nur in einer dünnen Oberflächenschicht von  $x \mu\text{m}$  konzentriert sind,  $100 - 0.5 - 0.01 = 99.49\%$  befinden sich in der Brennstoffmatrix und werden mit der Rate der Auflösung der Matrix aufgelöst. Für die Spaltprodukte wird unterstellt, daß der nach Abzug der IRF-Werte verbleibende Rest vollständig in der Brennstoffmatrix vorhanden ist. Für die Aktivierungsprodukte kann erst dann eine Verteilung zwischen Hülle und Brennstoffmatrix (und Endstücken...) angegeben werden, wenn genaue Korrigin Rechnungen auf der Basis von Spurenstoffgehalten der verschiedenen Lokalitäten durchgeführt werden.



### Korrosionsrate für Zircaloy

Bei dem bisher in Deutschland verwendeten Quellterm geht man davon aus, daß bis zur vollständigen Korrosion etwa 50 Jahre nötig wären, während die Korrosionszeiten bei Endlagern in Hartgestein in international durchgeführten Sicherheitsanalysen bei 1000 bis 10000 Jahren liegen. Ergebnisse des laufenden EU-Vorhabens zum Vergleich des Brennstoffverhaltens in Salz, Ton und Granitformationen zeigen, daß diese Differenz auf die höheren Korrosionsraten des Zircaloy in Salzlaugen zurückzuführen sind [20]. Die elektrochemisch nach Entfernung der  $ZrO_2$  Schicht gemessene Korrosionsraten lagen in Q-Lauge und NaCl-Laugen bei  $<0.3 \mu\text{m/a}$ , wobei die Raten durch Radiolyseprodukte erhöht werden könnten. **Es wird vorgeschlagen mit einer Rate von  $1 \mu\text{m/a}$  zu rechnen.** Bei beidseitiger linear angenommener Korrosion läßt sich ein Zeitraum von 275 Jahren zur vollständigen Korrosion abschätzen, wobei eine typische Hüllrohrmaterialdicke von 0.65 mm und Abzug der Dicke der kühlwasserseitig im Reaktorbetrieb entstandenen Korrosionsschichten von max. 100  $\mu\text{m}$  unterstellt wurde. Somit ist  $r_{+(Zr)} = 0.0036 \text{ a}^{-1}$ . Dies ist konservativ, weil der schützende Effekt der Oberflächenschicht aus  $ZrO_2$  nicht berücksichtigt wurde (s.o.).

### Korrosionsrate der Strukturteile

Da eine Endlagerung von Strukturteilen (Abstandshalter, Endstücke) in Polluxbehältern zunächst nur optional vorgesehen ist, wird an dieser Stelle keine ins Detail gehende Quelltermquantifizierung vorgenommen. Leitfaden einer vorläufigen Quantifizierung ist das Konzept des laufenden EU-Projekts "Spent fuel performance assessment – SPA": Es wird unterstellt, daß die Radionuklidinventare (Aktivierungsprodukte) homogen verteilt sind, die Materialdicke grundsätzlich mindestens 1 mm dick ist und die Korrosionsrate höchstens 10 µm/a beträgt. Diese Korrosionsrate ist auch für Edelstähle in Salzlösungen sehr pessimistisch. Damit beträgt unter die maximale Korrosionsrate der Strukturteile bei allseitiger Korrosion **pessimistisch**  $r_{+(St)} = 0.02 \text{ a}^{-1}$ . Eine **realistischere Korrosionsrate wird bei 1 µm/a und**  $r_{+(St)} = 0.002 \text{ a}^{-1}$  liegen. Diese Quantifizierung ist nur vorläufiger Natur und muß durch Berücksichtigung der genauen Materialien und Geometrien in Zukunft verbessert werden.

### Korrosionsrate der Brennstoffmatrix

Die Brennstoffmatrix enthält 99.5 % und mehr der Actiniden und Seltenen Erden Elemente. Die Korrosionsrate der Brennstoffmatrix hängt vor allem von der Frage ab, ob die zutretende Salzlösung oxidierend, anoxisch oder reduzierend ist. Andere geochemische Parameter der Lösungszusammensetzung wie der pH oder der CO<sub>2</sub>-Gehalt sind unter oxidierenden und anoxischen Bedingungen von untergeordneter Bedeutung. Eine Zusammenstellung der experimentell in verschiedenen Salzlösungen bestimmten Korrosionsraten ist in Abbildung 6 gegeben. Es werden keine Einzelergebnisse dargestellt, die Methoden zur Bestimmung der Korrosionsrate der Brennstoffmatrix ebenso wie eine darstellende Zusammenfassung der wesentlichen nuklidspezifischen Auslaugdaten findet sich im Statusbericht Brennstoff (1997) dieses Projektes.

Unter anfänglich anoxischen Bedingungen wurde eine in relevanten pH-Bereich von 4-10 eine durchschnittliche Rate von 10<sup>-4</sup>/a gefunden, unter reduzierenden Bedingungen

$10^{-5}/a$  bis  $10^{-7}/a$ . Der kleinere Wert für reduzierende Bedingungen wurde im INE in Gegenwart von Eisen bei sich einstellenden hohen Wasserstoffdrücken (2.7 bar) und Verbrauch des radiolytischen Sauerstoffs durch Eisenkorrosion ermittelt. Statistisch ist dieser Effekt wegen der geringen Datendichte jedoch noch wenig belastbar, obwohl es sich um relevantere Langzeitkorrosionsergebnisse handelt (>1000 d Laugenkontakt) und die in den häufiger durchgeführten kürzeren Tests unter reduzierenden Bedingungen gemessenen höheren Raten weniger relevant sind. Eine statistische Verteilungsfunktion kann für den angegebenen Bereich der Korrosionsgeschwindigkeiten unter reduzierenden Bedingungen nicht angegeben werden, **und es wird vorgeschlagen im reduzierenden Milieu mit einem 10 fach höheren Wert von  $r_{+(UO_2)} = 10^{-6} a^{-1}$  als „best estimate“ und mit  $10^{-5} a^{-1}$  als pessimistischer Obergrenze zu rechnen.** Zwar sollte eine Rate von  $10^{-5}/a$  für reduzierende Bedingungen mit der Zeit weiter abnehmen, wegen der Abnahme des oxidierenden Beitrags der Radiolyse. Dies ist aber gegenwärtig mangels detaillierten Verständnisses der Radiolyseeffekte nicht zu quantifizieren. Unter anfänglich **anoxischen Bedingungen wird vorgeschlagen mit der gemessenen Korrosionsrate von  $r_{+(UO_2)} = 10^{-4} a^{-1}$  zu rechnen.** Die Korrosionsraten sind wenig temperaturabhängig, und **es wird vorgeschlagen, bei allen Temperaturen mit gleichen Raten zu rechnen.**

### **Effekt der Oberflächenentwicklung**

Die Korrosionsraten der Brennstoffmatrix werden im Quellterm in fraktionellen Einheiten angegeben, d.h. die Radionuklidfreisetzung ist nur auf das Inventar im Brennstoff, nicht aber auf die geometrische Form oder die effektive Oberfläche der Brennstofftabletten bezogen. In Wirklichkeit ist die Brennstoffkorrosion aber eine Oberflächenreaktion, d.h. daß die Radionuklidfreisetzung proportional zur Kontaktfläche zwischen Lösung und Brennstoff ist. Die Angabe in fraktionellen Einheiten ist nur deshalb zulässig, weil die spezifische Oberfläche bei allen LWR-Brennstoffen sehr ähnlich sind, und vor allem, weil auch in Laborexperiment mit Brennstoffsegmenten nur fraktionelle Raten gemessen werden können.

Die effektive Brennstoffoberfläche ist nicht genau bekannt und ihre Kenntnis ist auch nicht unbedingte Voraussetzung zur Quelltermquantifizierung. So wäre zwischen der geometrischen Oberfläche einzelner ideal unzerbrochener und den real gebrochenen Tabletten zu unterscheiden, es müßte quantifiziert werden, inwieweit der Schwellprozeß des Brennstoffs mit zunehmendem Abbrand zum Verschließen des Einfüllspiels (Ringspalt) zwischen Pellet und Hüllrohr geführt hat, dann müßte die Oberflächenrauigkeit von Bruchflächen berücksichtigt werden und auch stehen die Korngrenzen bis zu einem gewissen Grade für Auslaugprozesse zur Verfügung.

Die Oberflächengröße wurde z.B. durch Gasadsorption mit der BET Methode bestimmt. Dabei war die ermittelte Oberfläche wesentlich größer als die geometrische Oberfläche. Diese Oberflächenvergrößerung wurde darauf zurückgeführt, daß Korngrößen z.T. für Gasadsorption zur Verfügung stehen. Mit dieser Annahme ergab sich, daß Korngrenzen etwa bis zu einer Tiefe von 6-8 Kornreihen offen sind [21,22]. Eine Frage ist, ob diese Korngrenzen auch für den Angriff wäßriger Lösungen offen stehen. In einer Vergleichsuntersuchung von abgebranntem Kernbrennstoff, nicht bestrahltem  $\text{UO}_2$  und SIMFUEL ergaben sich ähnliche oberflächenbezogenen Korrosionsraten wenn man die vergrößerte Oberfläche des abgebrannten Kernbrennstoffs mit berücksichtigt [23]. Es gibt deutliche Hinweise darauf, daß die Brennstoffoberfläche mit der Zeit zunimmt. So wurde das Herausbrechen einzelner Brennstoffkörner beobachtet, ebenso wie in Tests mit auf die Brennstoffprobe tropfendem Wasser [24]. Dieser Effekt ähnelt dem Zerfall abgebrannter Kernbrennstoffe in Gegenwart von Sauerstoff (Oxidation zu  $\text{U}_3\text{O}_8$ ) zu Pulver. Die minimal zu unterstellende Brennstoffoberfläche liegt bei  $7 \text{ cm}^2/\text{g}$  die sich zusammensetzt aus der geometrischen Oberfläche des durch Risse fragmentierten Brennstabes von  $2.3 \text{ cm}^2/\text{g}$  unter Berücksichtigung einer durch einen Faktor 3 beschriebenen Oberflächenrauigkeit Die maximal anzunehmende Oberfläche könnte jedoch bis zu einem Faktor 200 höher sein, sollte der Brennstoff vollständig in die einzelnen Körner zerfallen [21].

Wie oben gezeigt können Korngrenzensegregationen von Radionukliden in wenigen Jahren aus Brennstofftabletten ausgewaschen werden. In den USA wurde gezeigt [25], daß im Bezug auf die jeweilige geometrische Oberfläche die

Korrosionsrate einzelner Brennstoffkörner (Durchmesser 12  $\mu\text{m}$ ) um einen Faktor 10 und mehr kleiner sein kann, als die von mm-großen Brennstoffpartikeln, in denen viele Korngrenzen zur Auslaugung zur Verfügung stehen (Die geometrische Oberfläche wird nur auf der Basis der äußeren Geometrie der Brennstoffpartikel errechnet und schließt Korngrenzen nicht mit ein). Auch dieser Vergleich des Verhaltens von Partikeln und Körnern zeigte, daß bei den Brennstoffpartikeln etwa 5-6 Ebenen an Kornverbänden zur Auslaugung beitragen. Im Falle von oxidiertem Brennstoff könnten sogar alle Korngrenzen für Auslaugung zur Verfügung stehen. Durch fortschreitende Korngrenzenauslaugung könnte die effektive Oberfläche mit der Zeit zunehmen. In der Realität wird dies nicht beobachtet. Experimentell wurde bisher nur in einem Experiment eine deutliche Oberflächenzunahme d.h. ein vollständiger Zerfall der Brennstoffproben unter beschleunigenden sauren, stark oxidierenden Bedingungen beobachtet [26]. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7 dargestellt. Hierbei handelt es sich um Experimente die in salzsauren Lösungen durchgeführt wurden, welche für die Endlagerung nicht unmittelbar relevant sind, aber vielleicht die zu erwartenden Phänomene im Zeitraffer simulieren. Maximal wurde trotz des Zerfalls des Brennstoffgefüges eine Zunahme der Korrosionsrate gegenüber dem Anfangswert nur um den Faktor 2 beobachtet. Dies entspricht dem generellen Trend zu konstanten, in den meisten Fällen aber zeitlich abnehmenden Raten. So bleibt die theoretische Möglichkeit einer Oberflächenvergrößerung mit der Zeit zwar bestehen, ihr Effekt auf die Langzeitkorrosionsrate ist aber offensichtlich gering, zumindest, was den im Labor erfaßbaren experimentellen Zeitraum von etwa 5 Jahren betrifft. Im kanadischen Forschungsprogramm zu Brennstoffkorrosion wurden sogar Versuche über 19 Jahre unter oxidierenden Bedingungen durchgeführt [27], wo die Korrosionsrate bereits nach etwa 2 Jahren auf einen konstanten Mittelwert von etwa  $r_+ = 10^{-4} \text{ a}^{-1}$  verblieb, ohne daß eine bleibende Erhöhung der Korrosionsrate beobachtet wurde. Gemäß der Analyse von Forsyth [29] scheint die zeitliche Abnahme der Korrosionsrate abgebrannter Kernbrennstoffsegmente, auf die zeitlich abnehmende Zugänglichkeit der inneren Räume des Brennstoffgefüges infolge ausfallender Korrosionsprodukte zurückzuführen zu sein. Es findet somit eine gewisse Zementierung des Brennstoffgefüges statt, die dem Effekt einer potentiell zeitlichen Zunahme der Oberfläche entgegenwirkt. Bei Bildung fester Reaktionsprodukte direkt auf der Brennstoffoberfläche und im Porenraum

müssen oxidative Radiolyseprodukte durch diese Korrosionsprodukte hindurchdiffundieren und Korrosionsraten könnten mit der Zeit sinken. In der Tat wurde eine Abnahme der Korrosionsrate mit der Quadratwurzel der Zeit beobachtet [28]. Es gibt Hinweise darauf, daß nach einigen Jahren Korrosion nur frei der Lösung zugewandte offene Flächen zur Korrosion beitragen, während innere Oberflächen (Rißflächen etc.) langfristig keine Rolle mehr spielen [29]. Dies könnte daran liegen, daß die Rißflächen durch Reaktionsprodukte geschützt werden.

**Angesichts dieser Beobachtungen wird vorgeschlagen, von einer zeitlich konstanten Korrosionsrate auszugehen, solange die geochemischen Randbedingungen ("anoxisch" bzw. "reduzierend") erhalten bleiben.** Die Konservativität des pessimistischen Ansatzes ergibt sich daraus, daß im Experiment im allgemeinen zeitlich abnehmende Korrosionsraten beobachtet werden.

### Langfristige Entwicklung des Laugenvolumens im Behälter

Wichtig für Korrosionsprozesse, Löslichkeiten etc. sind die zur Verfügung stehenden freien Volumina. Beim Quellterm wird unterstellt, daß der Behälter ab einem bestimmten Zeitraum keine Barriere mehr gegen den Wasserzutritt zu seinem radioaktiven Inhalt ist. Im gegenwärtigen Quellterm ist der Zeitpunkt des Laugenzutritts ohne Belang, weil Korrosionsraten nicht von der Zeit oder der Radiolyse abhängig behandelt werden, sondern konservativ als konstant angesehen werden. Nach Laugenzutritt über Schweißnähte etc. wird der Behälter jedoch seine mechanische Stabilität gegen Gebirgsdruck für eine längere Zeit aufrechterhalten, sodaß damit zu rechnen wäre, daß ein mit Salzlauge gefluteter Innenraum des Behälters für Langzeitkorrosionsprozesse zur Verfügung steht. Verschiedenen Prozesse verändern das anfänglich vorhandene freie Volumen im Behälter. So führt die Zerstrahlung des Wassers und die reduktive Wasserersetzung bei der Eisenkorrosion (Behältermaterial 15 MnNi 6.3) in Salzlauge zur Kristallisation von Salz. Darüberhinaus führt die Behälterkorrosion zu voluminösen Korrosionsprodukten. Bei der experimentell gemessenen Produktionsrate von radiolytischem Wasserstoff von  $2.5 \cdot 10^{-7}$  mol/g(Brennstoffschwermetall)/d [10] und der aus linearen Behälterkorrosionsraten (ca. 100 µm/a bei 150°C in Lauge 1) errechneten

Produktionsrate von Korrosionswasserstoff von  $0.038 \text{ mol/m}^2(\text{Behälterinnenwand})/\text{d}$  würde in einem Polluxbehälter (5 t Brennstoff, Innenoberfläche  $10 \text{ m}^2$ ) pro Jahr 4 kg Wasser radiolytisch zerstrahlt und 3.3 kg reduktiv zersetzt. Dabei würde der entsprechende Salzgehalt der Lauge ausfallen. Bei der vom HAW-Arbeitskreis definierten Lauge 3 wären das 2.6 kg/a oder 1.2 l/a an NaCl. Bei hypothetisch konstanter Dosisleistung und konstanter Korrosionsrate des Behälters wäre in ca. 100 Jahren der ganze Wassergehalt des laugengefüllt angenommenen Polluxbehälters ( $0.87 \text{ m}^3$ , s. Tabelle 1) zersetzt. Bei der Endlagerbüchse (1.5 t Brennstoff,  $5 \text{ m}^2$  Innenoberfläche) läge der entsprechende Zeitraum bei nur ca. 50 Jahren. Dabei würden 260 kg NaCl (120 l) beim Polluxbehälter und 45 kg (20 l) in der Endlagerbüchse ausgefällt. Würde das Restvolumen durch nachfließende Salzlösung stetig gefüllt, ohne daß sich ein freier Gasraum ausbilden würde, so wäre der ganze Innenraum des Polluxbehälters nach etwa 870 Jahren und der der Endlagerbüchse nach hypothetischen 400 Jahren mit Salz ausgefüllt, wobei jedoch im Falle der Endlagerbüchse der Eisengehalt des Behälters bei den angenommenen Korrosionsraten und beidseitiger Korrosion schon nach 250 Jahren vollständig verbraucht wäre (vollständige Umwandlung des Behältereisens in Magnetit). In Wirklichkeit wird der Zeitraum von den Ergebnissen dieser abschätzenden Rechnung verschieden sein, da die zeitliche Abnahme der Dosisleistung und Rekombinationen von oxidativen und reduzierenden radiolytischen Spezies den Zeitraum verlängern und voluminöse Korrosionsprodukte des Behälters (den freien Lösungsraum im Behälter andererseits mit der Zeit reduzieren. Das wesentliche Korrosionsprodukt des Behältes unter anoxischen und reduzierenden Bedingungen ist Magnetit. Hämatit tritt bei oxidativer Korrosion auf und Mg-reiche Fe(II)-oxidhydrate unter reduzierenden Bedingungen in Mg-reichen Lösungen. Eine im Hinblick auf die sich bildenden Korrosionsprodukte konservative Abschätzung der Volumeneffekte kann auf der Bildung von Magnetit basieren. Andere Korrosionsprodukte haben ein größeres molekulares Volumen. Die durch Magnetitwachstum verursachte Verringerung des freien Behälterinnenvolumens errechnet sich aus der angenommenen Korrosionsrate von  $100 \mu\text{m/a}$  und der Differenz der molekularen Volumen von Eisen und Magnetit zu etwa  $0.11 \text{ l/a/m}^2$ , d.h. im Polluxbehälter 1.1 l/a und 0.5 l/a in der Endlagerbüchse. Darüberhinaus werden durch radiolytische Oxidanten basierend auf den gemessenen Radiolyseraten

maximal  $2.5 \cdot 10^{-7}$  mol/g(Brennstoffschwermetall)/d an Eisen oxidativ in Hämatit umgewandelt. Dem entspricht eine oxidative Korrosionsrate von 330  $\mu\text{m/a}$  bei Polluxbehältergeometrie und von 200  $\mu\text{m/a}$  bei der Einlagerungsgeometrie der Brennelementbüchse. Hieraus ergibt eine Volumenveringerung durch strahleninduzierte Hämatitbildung im Innenvolumen des Pulluxbehälters von 3.6 l/a und bei der Endlagerbüchse sind es 1.1 l/a. Bei gemeinsamer Berücksichtigung von Strahlung, Magnetitbildung und Salzausfällung wäre das Leervolumen im Polluxbehälter bei konstanter Dosisleistung und Korrosionsrate in ca. **150 Jahren** mit Magnetit (1.1 l/a), Hämatit (3.6 l/a) und Salz (1.2 l/a) gefüllt, in der Endlagerbüchse wären das mit 0.55 l/a Magnetit, 1.1 l/a Hematit und 0.4 l/a Salz nur ca. **75 Jahre**. Ohne Strahlung wären dazu etwa dreimal so lange Zeiten nötig.

Diese abschätzenden Berechnungen geben aber nur eine Tendenz an, und sind auch nicht konservativ. So könnten sich auf der Behälterinnenwand Schutzschichten bilden, die die Prozesse wesentlich verzögern. Strahleninduzierte Hämatitbildung könnte zum Teil auch durch Verbrauch an gelöstem  $\text{Fe}^{2+}$  erfolgen oder könnte im Falle der „Re“kombination von radiogenen Oxidanten mit Korrosionswasserstoff ganz unterbleiben, ohne daß dadurch die Korrosionsrate des Eisens zu erhöht würde. Dieser Prozeß würde auf Kosten der Magnetitbildung erfolgen. Für eine exakte Berechnung muß darüberhinaus die zeitliche Entwicklung der geometrische Randbedingungen berücksichtigt werden. So sind die höchsten Konzentrationen an Oxidanten in unmittelbarer Nachbarschaft der Brennstäbe zu erwarten, während die geochemischen Bedingungen an der Behälterwand am reduzierensten sind. Duch Verringerung des freien Innenvolumens der Behälter verringert sich mit der Zeit das bestrahlbare Laugenvolumen, und wenn das Volumen soweit verringert ist, daß nur noch eine Restporosität verbleibt, dann werden sich auch die Transportmechanismen für Lauge im Behälter ändern. Eine Quantifizierung dieser Prozesse setzt die Durchführung spezifischer Experimente voraus, die nicht Gegenstand des vorliegenden Projekts sind.



## Langfristige Entwicklung des Redoxzustandes an den Einlagerungsorten

Es ist nun die Frage zu klären, wie die Entwicklung des Redoxpotentials mit der Zeit für die verschiedenen Einlagerungskonzepte zu bewerten ist. Die in der Gorlebenbank gefundenen Laugen sind infolge eines Gehaltes von  $1 \text{ g Fe}^{2+} / \text{L}$  stark reduzierend, und auch die Redoxkapazität ist hoch. Auch das Auftreten von Methan in Gaseinschlüssen weist auf reduzierende Bedingungen hin. Unter diesen Bedingungen ist Radiolyse die einzige Quelle für Oxidanten. Unsicherheit besteht darin die Evolution des Redoxpotentials unter Radiolysebedingungen als Funktion von Zeit und Abstand von der Brennstoffoberfläche vorhersagen zu können. So ist es nicht auszuschließen, daß auch andere Laugen mit weniger  $\text{Fe}^{2+}$  und damit kleinerer Redoxkapazität zu den Abfällen zutreten. Unter diesen Bedingungen werden reduzierende Bedingungen unter Umständen nur aufrechterhalten, wenn genügende Mengen an metallischem Eisen vorhanden sind. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn der bei der Behälterkorrosion gebildete Wasserstoff leicht abgeführt werden kann. Zunächst werden jedoch alle zutretenden Laugen durch Kontakt mit dem Behälter und Korrosion des Behältergrundwerkstoffs stark reduziert werden. Eventuell gelöster Restsauerstoff (maximal  $0.1 \text{ Mol/m}^3$  Lauge) wird schnell verbraucht und führt selbst bei Zutritt von  $100 \text{ m}^3$  Lauge nur zu wenigen  $\mu\text{m}$  oxidativer Korrosion. Langfristig ergibt sich allerdings, zumindest potentiell, ein Unterschied im Korrosionsverhalten des Brennstoffs in den zwei Einlagerungskonzepten. Im dickwandigen Polluxbehältern würde es bei einer experimentell ermittelten Korrosionsrate von etwa  $100 \mu\text{m/a}$  selbst bei permanentem Laugenkontakt mehr als 2000 Jahre dauern, bis alles Eisen durch Korrosion in Korrosionsprodukte und Wasserstoffgas umgewandelt wäre. Von Innen kann der Behälter nur bis zu einer mittleren Korrosionstiefe von maximal 5-6 cm korrodieren, weil das freie Lösungsvolumen bei größeren Tiefen durch Korrosionsprodukte und ausgefälltes Salz vollständig ausgefüllt wäre. Auch über den Ringspalt zwischen innerem Endlagerbehälter und äußerem Abschirmbehälter kann eine Flächenkorrosion etwa bis zur halben Ringspaltbreite von wenigen mm erfolgen, da Korrosionsprodukte und Salzminerale den Ringspalt dann verschließen. Daraus folgt, daß der Rest des Eisen des Behälters nur durch Korrosion von außen verbraucht werden kann. Bei einer verbleibenden Gesamtwandstärke von Endlager- und Abschirmbehälter von  $16 + 26.5$

-0.5 -6 = 36 cm dauerte es bei einer Korrosionsrate von 100  $\mu\text{m/a}$  mindestens 3600 Jahre bis alles Eisen verbraucht wäre. In Wirklichkeit werden die entsprechenden Zeiträume bis zum vollständigen Eisenverbrauch noch viel länger sein, weil die Korrosionsrate mit der langfristig sinkenden Temperatur und vielleicht auch mit zunehmender Bildung von Schutzschichten deutlich abnimmt. Für den Polluxbehälter kann somit über einen sehr langen Zeitbereich mit reduzierenden Bedingungen gerechnet werden. Im Falle der Endlagerbüchse wäre Präsenz von Eisen und reduzierende Bedingungen wegen der geringeren Wandstärke des Behälters von 5 cm nur für wenige 100 Jahre gesichert. Bei längerem Laugenkontakt muß man also bei der Endlagerbüchse für die Zeit danach die unter anoxischen Bedingungen gemessenen Korrosionsraten zur Quelltermquantifizierung zugrundelegen, statt Daten der Korrosion unter reduzierende Bedingungen zu unterstellen. Im übrigen nimmt auch der Redoxcharakter des Strahlenfeldes mehr und mehr mit der Zeit eine reduzierende Tendenz an. Dies liegt daran, daß die oxidierenden Radiolyseprodukte durch Korrosion des Brennstoffs oder des Eisens verbraucht werden, während die reduzierenden zurückbleiben. Auch nimmt die Bedeutung des Strahleneffekts generell mit der Zeit ab. So ist die Dosisleistung nach 3600 Jahren, d.h. nach vollständigem Eisenverbrauch nur noch etwa 1/50 der Dosisleistung zum Zeitpunkt der Einlagerung (20 Jahre nach Reaktorentnahme). Eine Quantifizierung dieser Effekte würde aber Transportmodelle für Wasserstoff aus dem Nahfeld heraus voraussetzen. Deshalb wird diesem Effekt in der vorliegenden Quelltermformulierung keine Rechnung getragen. **Als Korrosionsrate der Brennstoffmatrix wird beim Polluxkonzept für alle Zeit der Ansatz für reduzierende Bedingungen verwendet, bei der Endlagerbüchse für die ersten 100 Jahre ebenfalls reduzierende Bedingungen, danach anoxische Bedingungen.**

## Schlußfolgerung

Der Quellterm setzt sich zusammen aus einem instantan bei Laugenkontakt aus Korngrenzen und von RiBoberflächen freigesetzten Anteil an Radionukliden und einer kinetisch kontrollierten langsameren Freisetzung aus der Brennstoffmatrix. Der instantane Freisetzungsteil ist leicht im Labor meßbar und beinhaltet bereits einen großen Anteil der insgesamt freigesetzten Radionuklide. Die größte Unsicherheit ist mit dem Langzeitkorrosionsmechanismus verbunden. Der wichtigste die Brennstoffkorrosion beeinflussende Parameter ist das Redoxpotential. Der Korrosionsmechanismus unter oxidierenden Bedingungen ist hinreichend genau quantifizierbar. Unter reduzierenden Bedingungen ist die Korrosionsrate wesentlich kleiner, aber durch die Radiolyse können an der Brennstoffoberfläche lokal oxidierenden Bedingungen unter Umständen über lange Zeiten erhalten bleiben. Unsicherheiten beziehen sich auf die mittel- bis langfristige Entwicklung des Redoxzustandes der Einlagerungsorte (insbesondere bei der Bohrlochlagerung) einschließlich des Oberflächenredoxzustands und auf die Korrosionsraten des Brennstoffs unter reduzierenden Bedingungen. Die bisherige Datenbasis erlaubt die Schlußfolgerung, daß die Korrosionsraten unter reduzierenden Bedingungen mit der Zeit immer kleiner werden. Dieser Effekt sollte langfristig an Bedeutung gewinnen, da die Radiolyse mit der Zeit abnimmt. Da jedoch bis heute unklar bleibt, bis zu welchem Grenzwert die Korrosionsrate abnehmen wird (die Rate wird niemals Null) wird vorgeschlagen, die kleinsten experimentell gemessenen Raten auf lange Zeit zu extrapolieren. Auf diese Weise vermeidet man die Extrapolation von Selbstoxidationsmodellen auf lange Zeiten und Werte der Korrosionsraten, die wesentlich kleiner sind als es experimentell gemessen wurde. Es ergeben sich immer noch Massenhalfwertzeiten der Brennstoffmatrix im Bereich von Zehntausend bis 1 Mio. Jahren. Würden die hier vorgeschlagenen Raten realistisch sein, dann würden die natürlichen Uranerzlagerstätten wie der Oklo-Reaktor mit seinem Alter von 2 Mrd Jahren nicht mehr existieren. Andererseits ist abgebrannter Brennstoff in vielerlei Hinsicht von natürlichem Uraninit verschieden. Nichtsdestoweniger zeigt uns der Oklo-Reaktor die Konservativität des gewählten Ansatzes auf.

## Bibliographie

---

- 1 K. Janberg, H. Spielker, "Stand der Endlagerbehälterentwicklung und Perspektiven" FZK-PTE Nr. 2 (1995) S. 95-130
- 2 "Specifications des déchets cimentés (coques et embouts) Produits par les usines UP2 800 et UP3 de la Hague" COGEMA Mars 1990
- 3 J. Barner, "Characterization of LWR-Spent Fuel MCC-Approved Testing Material – ATM101", PNL-5109 (1985)
- 4 L.Santaman et al. Zircaloy Cladding Degradation und Repository Conditions, UCRL 100212 (1990)
- 5 Würtz et al. "Charakterisierung hochabgebrannter Leichtwasserreaktorbrennstoffe (UO<sub>2</sub>, MOX, WAU) für die direkte Endlagerung" Siemens AG 1990
- 6 Fischer, Wiese, KfK 3014 (1983)
- 7 H.D. Smith, "Electrochemical Corrosion Scoping Experiments – An Evaluation of the Results"; Westinghouse Hanford Company, WHC-EP-0065 (1988)
- 8 H. Geckeis, persönliche Mitteilung, 5.6.1998
- 9 S. Stroes-Gascoyne, Journal of Nuclear Materials 190, 87-100 (1992)
- 10 B. Grambow et al., EUR 17111 EN, Europäische Kommission (1997)
- 11 J. Brenner, D. Buhmann, R. Storck, GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH, Neuherberg, GSF-Bericht 13/93 (1993)
- 12 L. H. Johnson et al. , AECL Report-11494-2, Vol. 2 (1996)
- 13 W.Hauser, calculation with programm PRODOSS / Version Hp-Vectra, ha 1989-03, KfK/INE (1994)
- 14 D.W. Shoosmith, Sunder, S., Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm (Sweden), SKB-TR--91-63 (1991)
- 15 SR 95, SKB technical report 96-05 (1995)
- 16 J. de Pablo et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (1998)
- 17 B. Grambow, E. Smailos, H. Geckeis, R. Müller, H. Hentschel, Radiochimica Acta **74**, 149-154 (1996)
- 18 L.H. Johnson, J.C. Tait, „Release of segregated nuclides from spent fuel“; SKB-technical report 97-18 (1997)
- 19 R.C. Günther et al., MCC – Characterization of Spent Fuel Approved Testing Material – ATM 104”, Pacific Northwest Laboratory, PNL 5109 – 104 (1991)
- 20 G. Marx, persönliche Mitteilung, basierend auf elektrochem. Messungen (1997)
- 21 W.J. Gray, C.N. Wilson, Pacific Northwest National Laboratory, PNL-10540 (1995)
- 22 R. Forsyth, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm, SKB-TR--95-23 (1995)
- 23 Quinones et al, 1997
- 24 P.A. Finn, J. C. Hoh, S. F. Wolf, M. T. Surchik, E. C. Buck, and J. K. Bates, presented at "Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX", Materials Research Society, Pittsburgh, PA. (1997)
- 25 W.J.Gray "Spent Fuel Dissolution Rates as a Function of Burnup and Water Chemistry"; Pacific Northwest National Laboratory, Richland, PNNL 11895 (1998)
- 26 A. Loida et al., Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 5674 (1995)
- 27 S. Stroes-Gascoyne, L.H. Johnson, J.C.Tait, J.L. McConnell and R.J. Porth "Leaching of used CANDU Fuel, Results from a 19-Year Leach Test Under Oxidizing Conditions", Mat. Res. Spoc. Symp. Proc. 465, p 551 (1997)
- 28 B. Grambow, SKB Technical Report 89-13 (1989)
- 29 Forsyth (1997) SKB-technical report

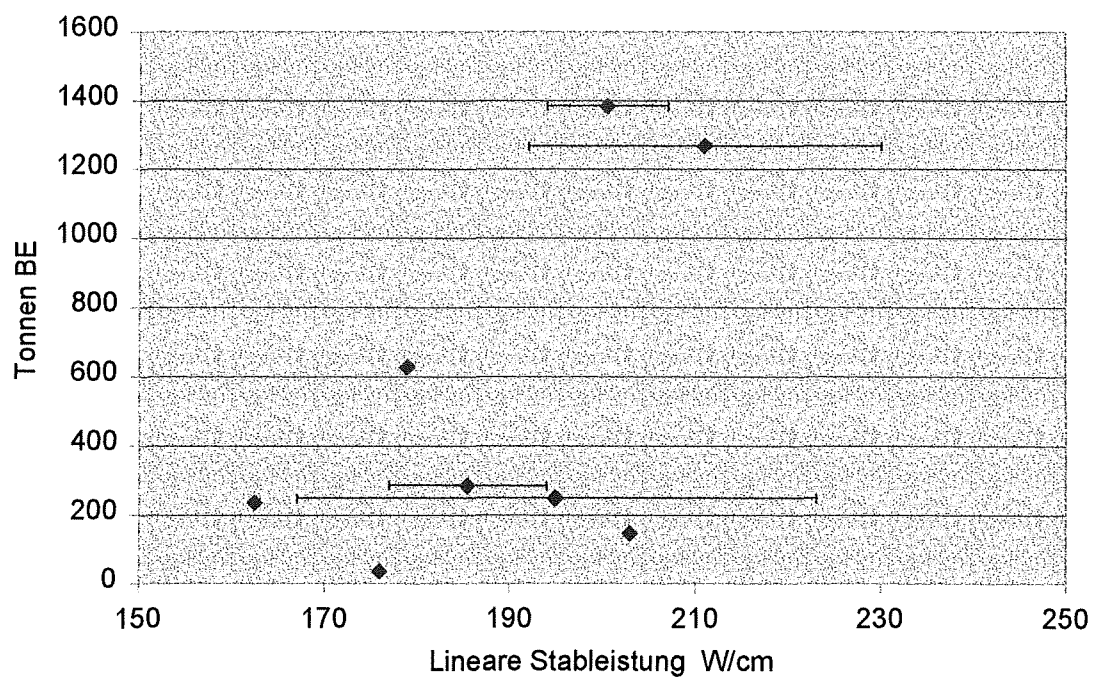


Abbildung 1: Statistische Verteilung der Stableistungen von Brennelementen, die bis zum Jahre 1990 aus deutschen Reaktoren entladen wurden (nach Angaben von SIEMENS [5])

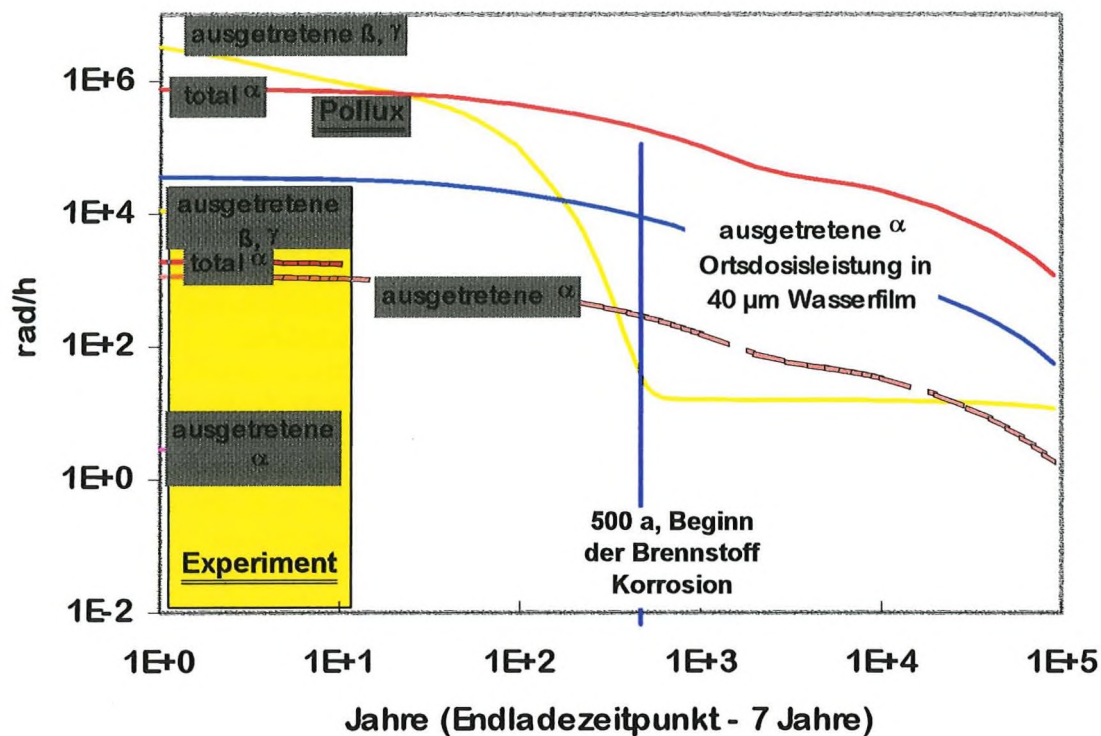


Abbildung 2: Vergleich der Dosisbeiträge der verschiedenen Strahlenarten im Experiment mit 1 g Brennstoff in 100 ml Salzlauge mit den erwarteten Dosisbeiträgen in einem Polluxbehälter mit 4 to Brennstoff. Abbrand jeweils 50 GWd/t(Schwermetall). Die Dosisbeiträge wurden zum einen unter der Annahme der vollständigen Wirksamkeit aller Zerfälle bei homogener Verteilung im Lösungsvolumen berechnet, zum anderen wurde berücksichtigt, daß alpha und beta-Teilchen nur zu einem kleinen Anteil den Brennstoff verlassen können, während der größte Teil im Brennstoff absorbiert bleibt. Im Fall der alpha-Zerfälle wird zusätzlich berücksichtigt, daß die gesamte Zerfallsenergie in einem kleinen Volumenelement von weniger als 40 μm von der Oberfläche dissipiert wird.

### Gap and grain boundary release

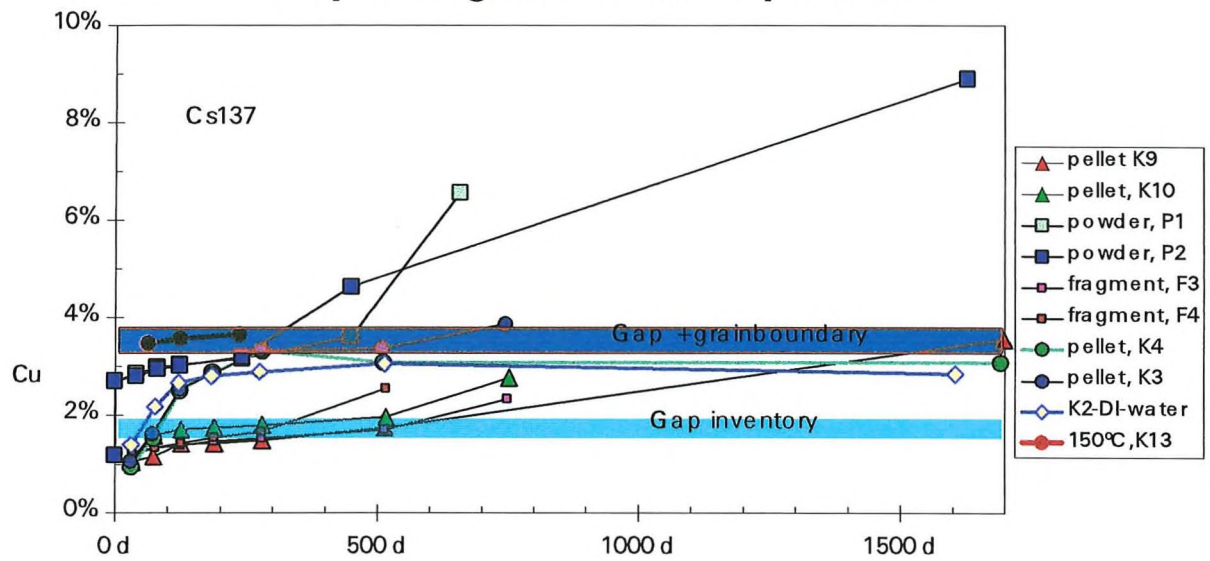


Abbildung 3: Auslaugung von der Inventare von Rißoberflächen und von Korngrenzen von hochabgebrannten LWR-Brennstoffproben des Gsgenreaktors (Probenbezeichnung und experimentelle Randbedingungen s. Statusbericht Brennstoff 1997 für dieses Projekt)

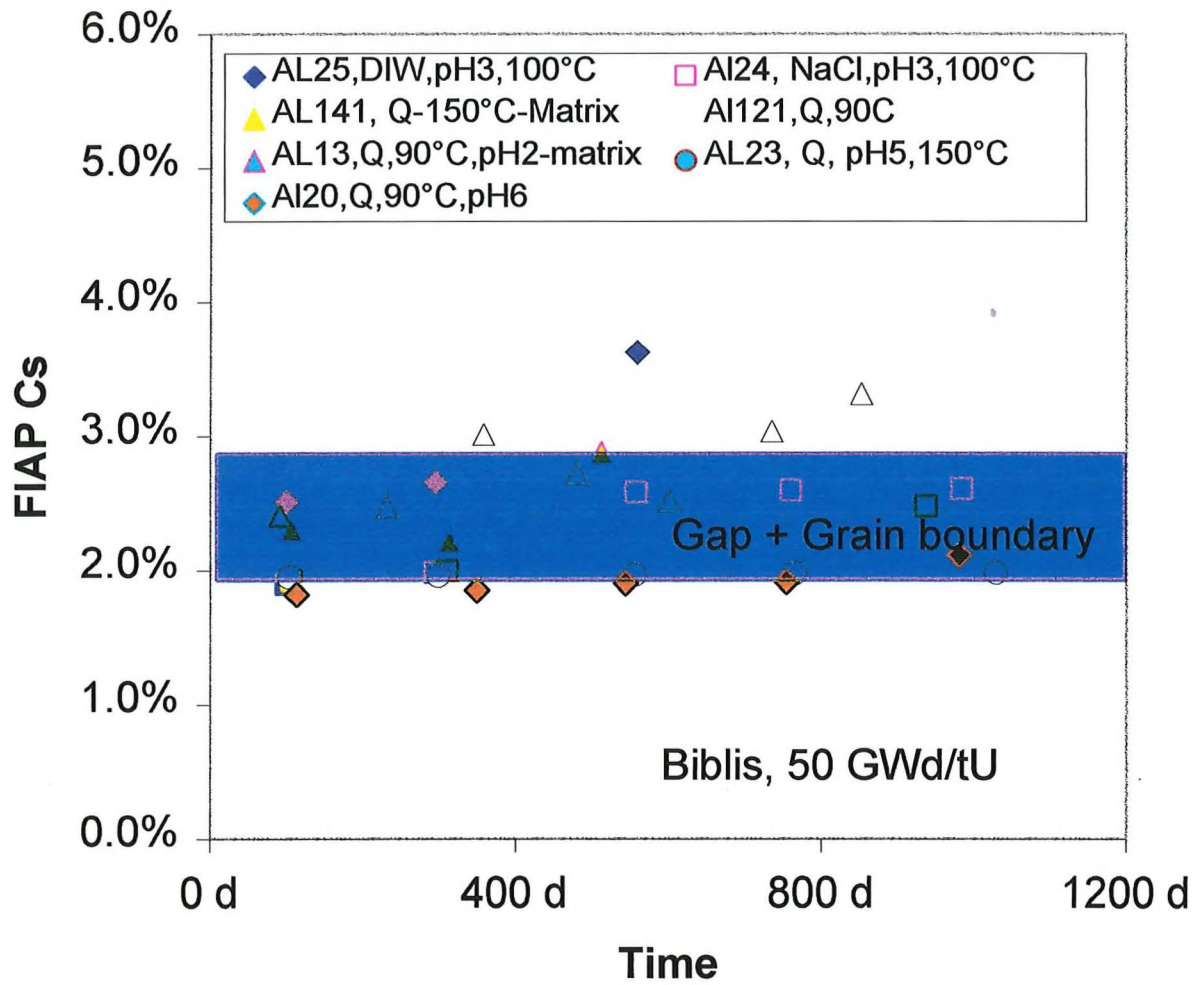


Abbildung 4: Auslaugung der Inventare von Korngrenzen und Rißoberflächen von Brennstofftabletten aus dem Biblisreaktor (50 GWd/t(Schwermetall)). (FIAP=Fraktion des Inventars in Lösung), Probenbezeichnungen und experimentelle Randbedingungen: s. Statusbericht Brennstoff 1997 für dieses Projekt.



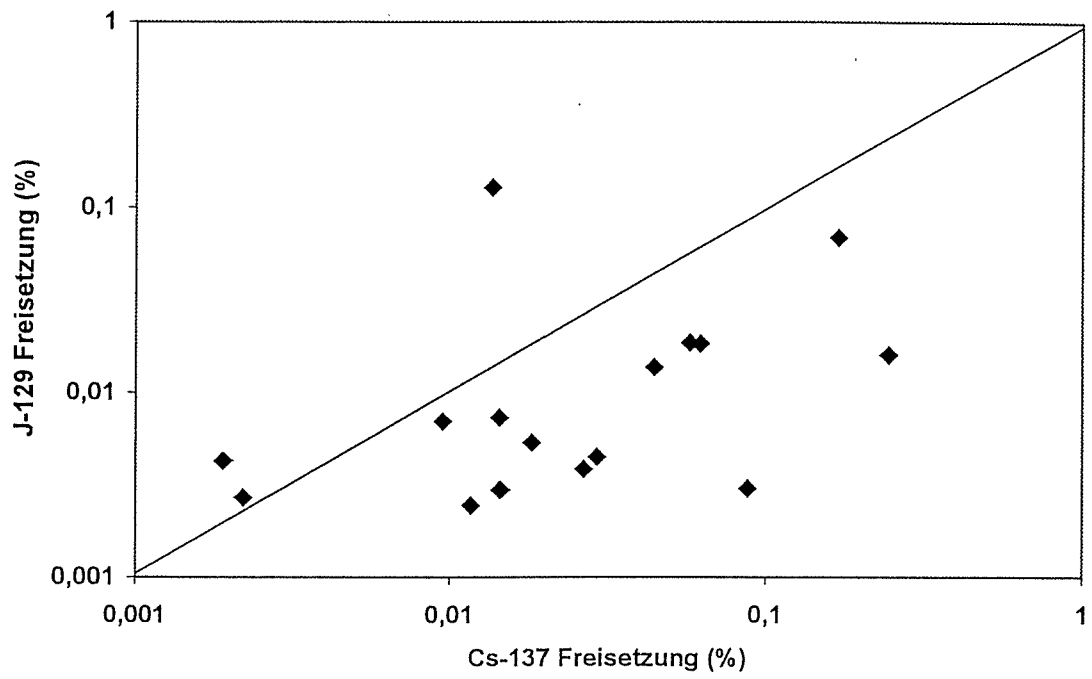


Abb.5: Vergleich der Freisetzunganteile von Jod mit denen von Cäsium aus Kernbrennstoffproben aus dem Biblisreaktor (36 MWd/t Schwermetall)

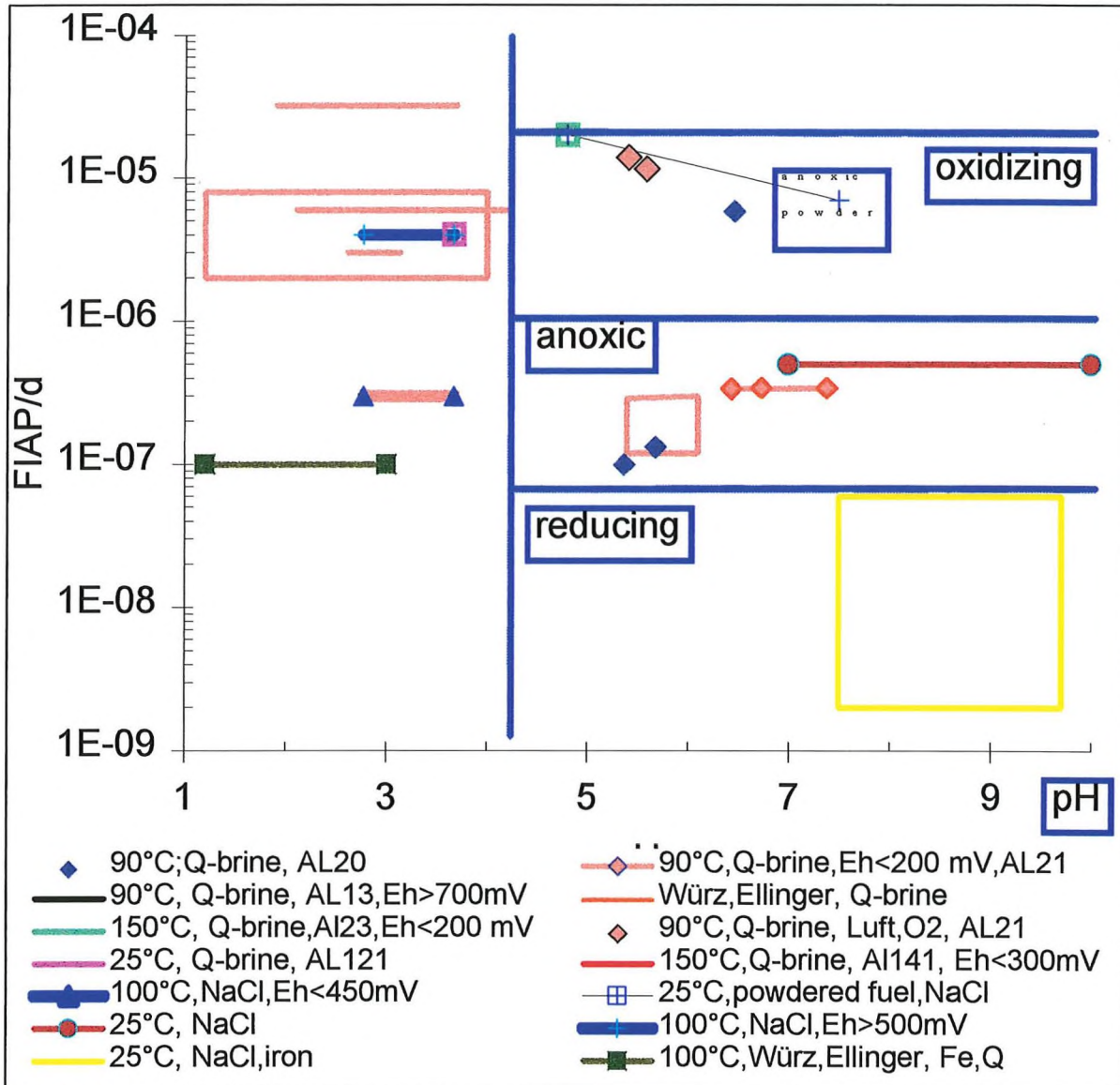


Abbildung 6: Zusammenstellung von Korrosionsraten von abgebrannten Kernbrennstoffen in Salzlauge. Experimentelle Randbedingungen, Einzelergebnisse und Probenbezeichnungen sind im Statusbericht Brennstoff 1997 dieses Projektes enthalten.

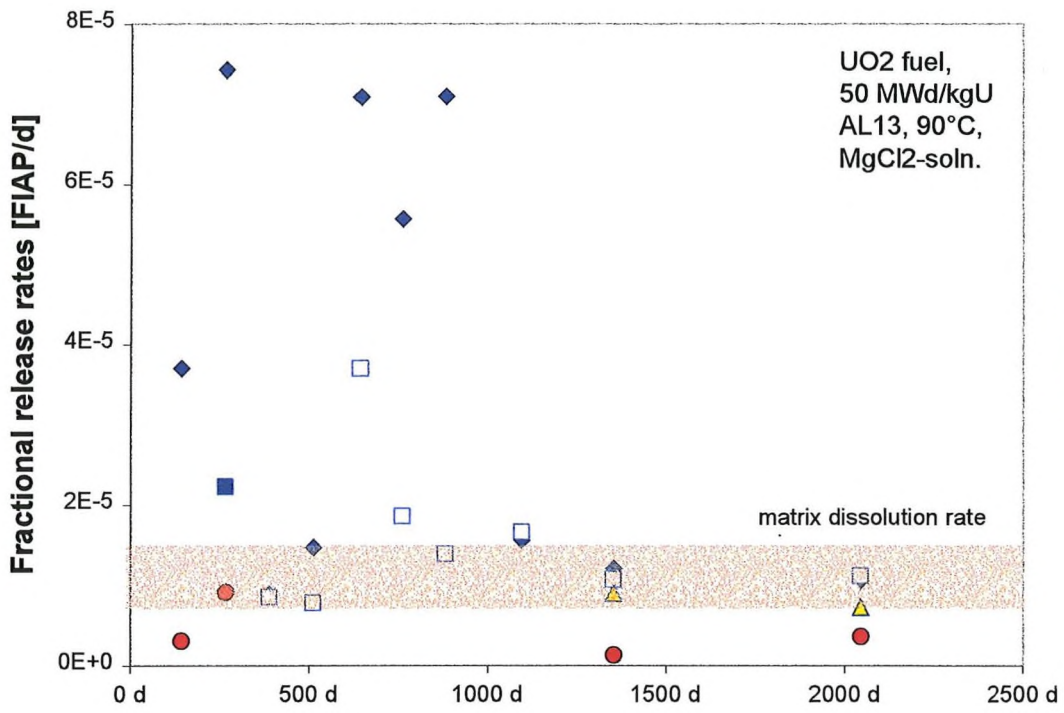


Abbildung 7: Korrosionsrate der Probe AL13 in MgCl<sub>2</sub>-reicher Lösung