

Geochemisches Verhalten der Radionuklide im Multibarrierensystem nuklearer Endlager

H. Geckeis, V. Metz, B. Kienzler, INE

Einleitung

Nach wie vor gibt es für die sichere Entsorgung hochradioaktiver Abfälle keine Alternative zur Endlagerung in tiefen geologischen Formationen [1]. Die Isolierung radioaktiver Abfälle von der Biosphäre in einer geologisch stabilen Umgebung über Zeiträume von mehreren hunderttausend Jahren bietet ein Höchstmaß an Sicherheit, wie es andere Konzepte – wie z.B. die Transmutation langlebiger Radionuklide in kurzlebige Spaltprodukte – derzeit nicht gewährleisten können. International wird die Entwicklung sogenannter Multibarrierensysteme verfolgt (Abb. 1): Ein aus mehreren unabhängigen Barrieren bestehendes System soll den Schadstoffaustrag aus dem Endlager wirkungsvoll verhindern. Es setzt sich zusammen aus:

- der technischen Barriere, die z.B. aus verglastem Abfall (HAW-Glas) bzw. abgebranntem Kernbrennstoff und ggf. aus einem dickwandigen Behälter besteht.
- der geotechnischen Barriere: sie besteht aus Materialien, die zur Erhöhung der mechanischen Stabilität die verbleibenden Hohlräume minimieren, das Eindringen von Lösungen verhindern und eventuell eingedrungene Lösungen chemisch beeinflussen sollen. Zusätzlich sollen diese Stoffe Radionuklide sorbieren und eine gute Wärmeabfuhr der hochradioaktiven Abfälle bewirken. Die Auswahl von geeigneten Stoffen hängt vom Wirtsgestein ab. Im Falle einer Endlagerung im Steinsalz wird hauptsächlich Salzgrus, im Falle anderer Wirtsgesteine

werden plastische Tone wie Bentonite diskutiert.

- der geologischen Barriere, die aus dem umgebenden Wirtsgestein und dem Deckgebirge besteht.

Um für das Endlager eine größtmögliche Sicherheit über lange Zeiträume erreichen zu können, müssen alle Barrieren aufeinander abgestimmt sein. Forschungsarbeiten zur Nuklearen Endlagersicherheit haben zum Ziel, die Radionuklidmobilität bzw. -rückhaltung in den verschiedenen Barrieren (1) als Funktion der geochemischen Gegebenheiten zu quantifizieren und wo möglich (2) durch geeignete Maßnahmen zu optimieren. Da in Deutschland eine Entscheidung für ein bestimmtes Wirtsgestein bzw. für einen Endlagerstandort noch aussteht, werden im Institut für Nukleare Entsorgung (INE) die Prozesse, die für die Endlagerung sowohl in Steinsalz als auch in Ton- und Kristallgestein relevant sind, untersucht.

In den folgenden Beispielen wird gezeigt, wie durch die geeignete Auswahl von geochemischen Puffermaterialien die Löslichkeit von Radionukliden in einem salinaren Endlager signifikant verringert werden kann, und wie die Radionuklidmigration im Kluftsystem eines kristallinen Wirtsgesteins (Granit) durch die Wechselwirkung der Radionuklide mit Mineraloberflächen und kolloidalen Grundwasserbestandteilen beeinflusst wird.

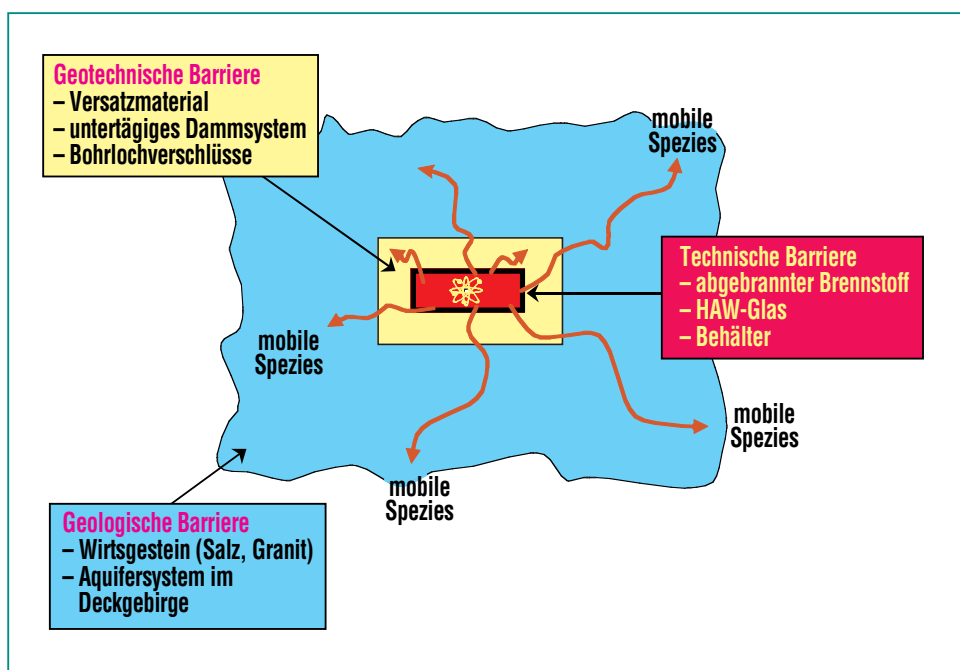


Abb. 1: Schematische Darstellung der verschiedenen Barrieren in einem Endlager für radioaktive Stoffe.

Auswahl eines geochemischen Puffermaterials am Beispiel des Forschungsbergwerks Asse

In dieses ehemalige Salzbergwerk wurden zwischen 1967 und 1978 ca. 125 000 Behälter mit schwachradioaktivem und ca. 1300 Behälter mit mittelradioaktivem Abfall eingelagert, die zum Teil aus dem Forschungszentrum bzw. der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) stammen. Gegenwärtig beträgt das Aktivitätsinventar ca. 10^{15} Bq und umfasst etwa 120 t Uran, 80 t Thorium und 12 kg Plutonium. Seit 1992 werden die offenen Hohlräume außerhalb der Einlagerungskammern mit Salzgrus aufgefüllt. Für die Stilllegung des Bergwerks muss ein integrierter

Langzeitsicherheitsnachweis für die eingelagerten radioaktiven Stoffe erbracht werden, der Aussagen über die Radionuklidmobilisierung und -rückhaltung in den Einlagerungskammern beinhaltet (Abb. 2).

Das Szenario für den Langzeitsicherheitsnachweis unterstellt, dass die heutigen Lösungszutritte (11 -12 m³ pro Tag) nicht durch technische Maßnahmen verringert werden können und daher die verbliebenen Hohl- und Porenräume im Versatzstoff geflutet werden. Die derzeit zutretende Lösung ist mit NaCl gesättigt. Aufgrund des Vorhandenseins von leichtlöslichem $\text{KMgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Carnallit) in den tiefen Bereichen des Forschungsbergwerks treten Umlöseprozesse ein, die die mechanische Stabilität des Forschungsbergwerks Asse be-

einträchtigen könnten. Zur Vermeidung dieser Löseprozesse ist vorgesehen, die verbleibenden Hohlräume mit einer gesättigten MgCl_2 -Lösung als sog. Schutzfluid aufzufüllen [2]. Da diese Lösung mit den eingelagerten Abfallprodukten in Kontakt tritt, besteht ein großes Interesse daran, durch bestimmte Zusatzstoffe die Radionuklidrückhaltung zu erhöhen.

Die Auswahl eines geeigneten Materials basiert auf geochemischen Gleichgewichtsrechnungen: Die Kammern wurden als „quasi geschlossenes System“ behandelt, für welches mit Hilfe des geochemischen Gleichgewichtscodes EQ3/6 [3] das zu erwartende geochemische Milieu, d.h. die Zusammensetzung der Lösungen und der neuentstehenden festen Phasen, der pH-Wert, die Gasphasen und die resultierenden Radionuklidkonzentrationen berechnet wurden [4]. Der Code erlaubt die Modellierung von hochkonzentrierten Salzlösungen mit Hilfe des Pitzer Ionen-Wechselwirkungsmodells [5]. Eine Voraussetzung für belastbare Ergebnisse aus diesen Modellrechnungen ist eine abgesicherte Datenbasis.

Eingabedaten für die Modellrechnungen sind die normierten Inventare der Stoffe in den Einlagerungskammern bezogen auf das Volumen der zutretenden Lösungen. Insgesamt sind mehr als 30000 t Portland Zement, knapp 1000 t Nitratsalze und etwa 2800 t Kohlenstoff in organischen Verbindungen (als Bestandteil radioaktiver Abfälle) eingelagert. Das organische Material kann durch Mikroben unter Verbrauch von

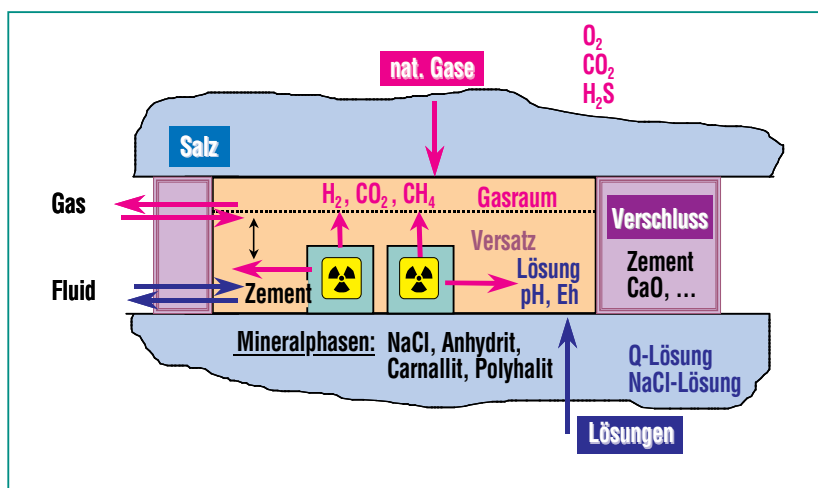


Abb. 2: Im Langzeitsicherheitsnachweis für das Salzbergwerk Asse sind die Wechselwirkungen zwischen den zementierten radioaktiven Abfallprodukten, potenziell zutretenden Lösungen und Gasen, anstehenden Mineralphasen, Versatz- und Verschlussmaterialien zu berücksichtigen. Die chemischen und mikrobiellen Reaktionen führen zur Bildung von sekundären Mineralphasen und Gasen sowie zur Änderung der Lösungszusammensetzung, wodurch das Radionuklidverhalten entscheidend beeinflusst wird.

Nitrat als Energielieferant zu CO_2 -Gas degradiert werden, welches mit den Lösungen entsprechend dem Systemdruck im Grubengebäude im Gleichgewicht steht. Dadurch sinkt der pH-Wert der Lösung, wenn kein geeignetes Puffermaterial eingebracht wird. Zwar führt die Anwesenheit des Zements und des Magnesiums (Mg^{2+}) in den Lösungen zur Pufferung bzw. Ausfällung von festen Carbonatphasen, jedoch reichen diese Mengen in einigen Kammern nicht aus, um zu verhindern, dass der pH-Wert in den sauren Bereich ($\text{pH} < 4$) sinkt. Als Folge davon steigt die Löslichkeit der Radionuklide Uran, Plutonium und Thorium um mehrere Größenordnungen an. Zur Vermeidung der Versauerung wurde von INE vorgeschlagen, ein Puffermaterial auf der Basis von Brucit/Sorel-Zement ($\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{MgCl}_2$ -Lösung) in die Kammern einzubringen. Dieses Material bindet ab, wird also nicht durch Strömungsvorgänge aus den Kammern transportiert und gewährleistet langfristig einen pH-Wert im Bereich von 8. In diesem pH-Bereich sind die Löslichkeiten der Actiniden gering. Zusätzlich bindet das in diesem Puffermaterial enthaltene Magnesium das Carbonat und verhindert so die Bildung von löslichen Carbonatkomplexen der Actiniden bzw. die Bildung von Kohlensäure.

Zur Absicherung dieser Modellrechnungen wurde ein umfangreiches experimentelles Programm durchgeführt. Die Experimente umfassten

- die Entwicklung des geochemischen Milieus und des pH-

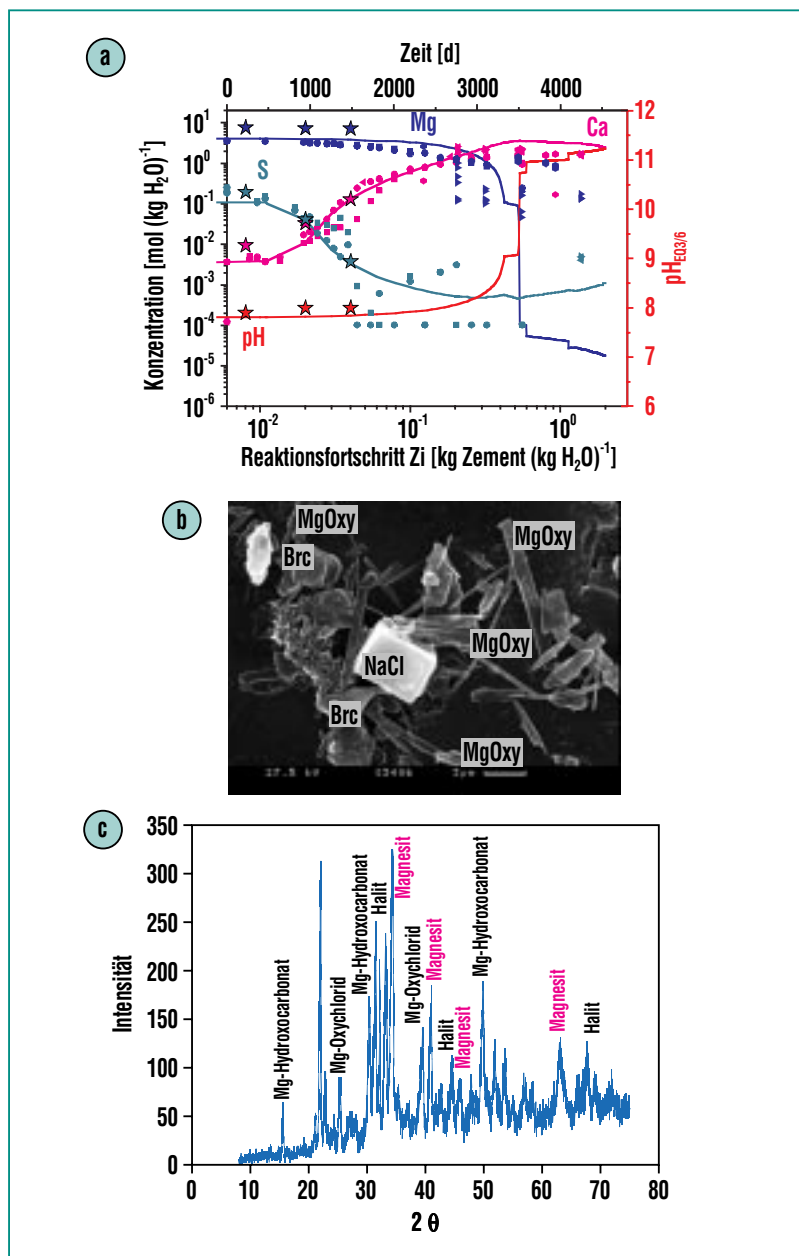


Abb. 3: Die berechnete Entwicklung der Lösungszusammensetzung (Konzentrationen von Lösungsspezies und pH) für die Reaktion von zementierten Abfallsimulaten in MgCl_2 -gesättigter Lösung (Linien in Abb. a) stimmt gut mit der experimentell bestimmten Entwicklung (Symbole in Abb. a) überein. Die Röntgenelektrodenmikroskop-Aufnahme (Abb. b) zeigt die wesentlichen Komponenten des Puffermaterials, Brucit (Brc), Mg-Oxychlorid (MgOxy) und Halit (NaCl). Die Ausfällung von Carbonatfestphasen, wie Magnesit und Mg-Hydroxocarbonat, infolge der Reaktion des Puffermaterials mit CO_2 -Gas und MgCl_2 -gesättigter Lösung wird u.a. im Röntgendiffraktogramm (Abb. c) nachgewiesen.

Wertes in Anwesenheit des Mg-Puffermaterials

- den Nachweis der Ausfällung von Carbonatphasen
- den Einfluss des Mg-Puffermaterials auf die Löslichkeit und Sorption von zahlreichen Radionukliden.

Die erzielte Übereinstimmung zwischen Rechnungen und Experimenten war sehr hoch [2, 6] und ein entsprechendes Mg-Puffermaterial soll im Rahmen der endgültigen Stilllegung in die Lagerkammern des FB Asse eingebracht werden.

Migration von Radionukliden in geklüftetem Granit

Gegenstand von Kooperationen mit verschiedenen Partnerorganisationen ist die Untersuchung der Radionuklidmigration in wasserführenden Klüften in Granitgestein. Dazu wurden Labor- und In-situ-Experimente in Untertagelabors in Schweden (Äspö HRL, SKB) und der Schweiz (Grimsel GTS, NAGRA) durchgeführt.

Geochemische Reaktionen können sowohl zur Mobilisierung als auch zur Rückhaltung von Radionukliden führen. Sorptionsreaktionen wie Ionenaustausch oder Oberflächenkomplexierung an der Mineral-Grundwassergrenzfläche sorgen für eine Verlangsamung des Radionuklidtransports im Vergleich zur Grundwasserströmung bis hin zur Immobilisierung der Radionuklide durch Einbau in neugebildete Mineralphasen. Actinidionen in oxidiert Form wie z.B. Np(V)O_2^+ , die in natürlichen Wässern gut löslich

und damit auch mobil sind, können im Kontakt mit Fe(II)-haltigen Mineralien zu Np(IV) reduziert werden. Damit verringert sich die Löslichkeit und die Mobilität des Np deutlich. Abb. 4 zeigt Ergebnisse einer Photoelektronenspektroskopie-(XPS)-Untersuchung zur Np(V)O_2^+ -Sorption an natürlichem granitischem Gestein (Äspö, Schweden) [7]. Die Aufnahmen und dazugehörigen Spektren zeigen, dass Np fast ausschließlich an den Stellen sorbiert, an denen auch Fe(II) zu finden ist, und dass es sorbiert bzw. als reduzierte Np(IV) -Festphase vorliegt.

Sorption an Grundwasserkolloide kann dagegen zur Radionuklid-

mobilisierung führen. Grundwasserkolloide bestehen aus organischen Abbauprodukten (Humin-/Fulvinsäuren) oder mineralischen Partikeln im Größenbereich 1-1000 nm. Bestimmte geochemische Bedingungen wie niedrige Ionenstärke und hoher pH-Wert begünstigen das Entstehen kolloidaler Lösungen. Einbau in bzw. Sorption an Kolloide mit großer spezifischer Oberfläche mobilisiert insbesondere solche Radionuklide wie z.B. die Actiniden Pu und Am, die eigentlich wegen ihrer starken Sorptionseigenschaften bzw. ihrer geringen Löslichkeit als wenig mobil gelten. Abb. 5 zeigt Durchbruchkurven für verschiedene Radionuklidionen, wie sie in einem in-

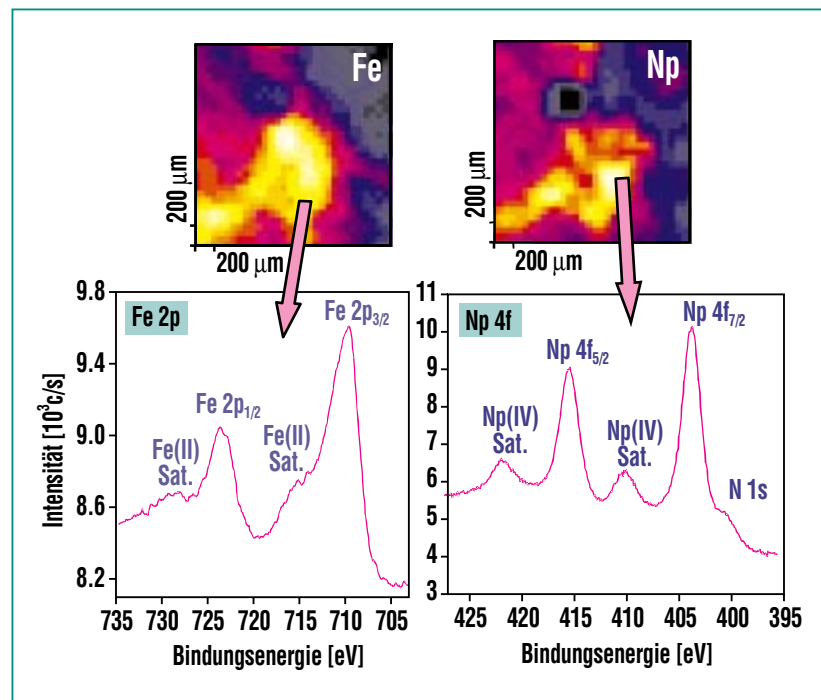


Abb. 4: Untersuchung der Sorption von Np(V) an einer Granitprobe (Äspö, Schweden); Die mittels Photoelektronenspektroskopie (XPS) gemessene Elementverteilung zeigt, dass Np hauptsächlich an Fe(II)-haltigen Mineralphasen sorbiert wird; die XPS Spektren erlauben eine Bestimmung der Oxidationsstufe des Fe (zweiwertig) sowie des sorbierten Np (vierwertig).

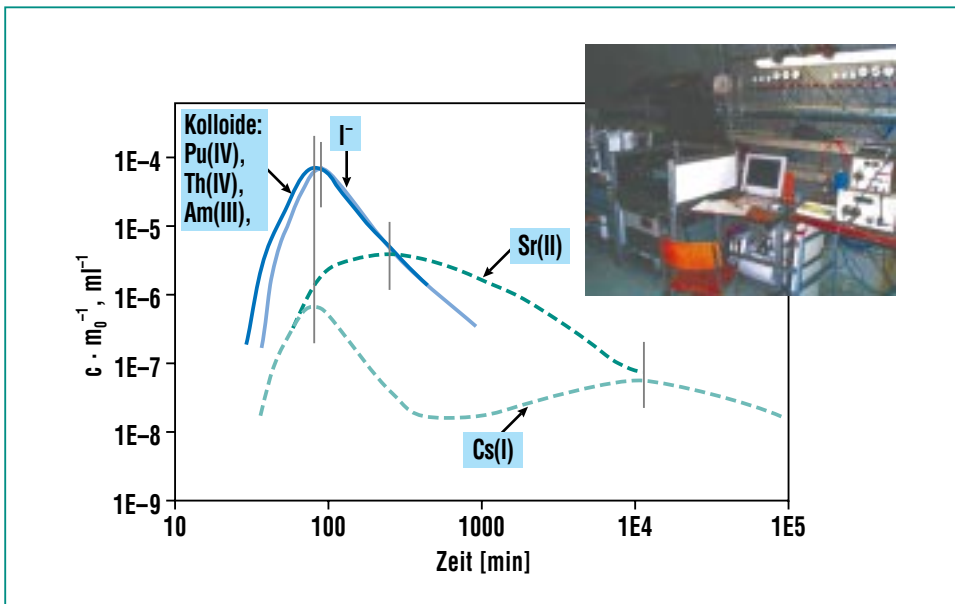


Abb. 5: Migrationsverhalten von Kolloiden, Am(III), Pu/Th(IV), I⁻, Sr(II) und Cs(I) in einer granitischen Kluft (Grimsel, Schweiz); Kolloid- und Radionuklidkonzentrationen c wurden auf die injizierte Gesamtmenge m_0 normiert und sind damit direkt vergleichbar; das oben rechts eingefügt Foto zeigt die experimentelle Anordnung zur Tracerdetektion im Felslabor; im Mittelpunkt ist die mobile LIBD-Anlage zur Kolloidmessung zu sehen [9, 10].

situ Experiment im Felslabor Grimsel, Schweiz, erhalten wurden [8]. Radionuklide wurden zusammen mit Tonkolloiden in eine natürliche Scherzone injiziert und ihr Migrationsverhalten durch Analyse des Grundwassers am Auslass der granitischen Kluft untersucht. Während Sr(II) und ein großer Teil des Cs(I) durch Sorption an den Gesteinsoberflächen retardiert und daher mit Verzögerung aus der Kluft eluiert wurden, zeigten die drei- und vierwertigen Actiniden Am(III), Pu(IV), Th(IV) und ein geringer Teil des Cs(I) ein anderes Verhalten. Sie lagen an Tonkolloide gebunden vor und wurden von diesen nahezu vollständig ohne Verzögerung durch die Migrationszone transportiert. Kolloidgebundene Radionuklide wanderten bedingt durch Aus-

schluss der Kolloide aus Gesteinsporen sogar etwas schneller als nicht-sorbierende Tracer wie I⁻. Um die teilweise im µg/L Konzentrationsbereich vorliegenden Kolloide messen zu können, wurde eine im INE entwickelte mobile Anlage zur Kolloidbestimmung mit Hilfe der laser-induzierten Breakdown Detektion (LIBD) eingesetzt. Die LIBD erlaubt die Messung von sehr kleinen Kolloiden (Durchmesser ~ 10 nm) bis zu Konzentrationen unter 1 ng/L [9, 10].

Ein wichtiges Kriterium zur Bewertung des Deckgebirges als Barriere gegen die Radionuklidmigration ist daher der Gesamteinfluss des vorherrschenden geochemischen Milieus auf die Radionuklidmigration. Im Gegensatz zum Endlagernahfeld kann

hier eine Optimierung nur durch sorgfältige Auswahl des Endlagerstandorts erzielt werden. So führen z.B. höhere Salzgehalte und pH Werte ~ 7 im Grundwasser zu einer Verringerung der durch ihre Oberflächenladung bedingten Stabilität vieler Grundwasserkolloide [11]. Die Relevanz eines kolloidalen Radionuklidtransports wird dadurch geringer. Geringe Wasserdurchlässigkeit des Deckgebirges verbunden mit langsamen Grundwasserfließgeschwindigkeiten führt zu einer verstärkten Radionuklidsorption, die durch Diffusion der gelösten Radionuklidspezies in Gesteinsporen noch verstärkt wird.

Ein grundlegendes Verständnis der im Nah- und Fernfeld eines Endlagers ablaufenden geochemischen Einzelprozesse erlaubt die Entwicklung mathematischer Modelle, die eine Prognose über das Langzeitverhalten gelöster Radionuklide ermöglichen. Darüber hinaus können Probleme identifiziert werden, die z.B. durch gezielte Beeinflussung des geochemischen Milieus des Endlagernahfelds gelöst werden können.

Literatur

- [1] *Auswahlverfahren für Endlagerstandorte, Empfehlungen des AKEnd-Arbeitskreis Auswahlverfahren Endlagerstandorte, Dezember 2002 (www.akend.de)*
- [2] V. Metz, W. Schüßler, P. Vejmelka, A. Bauer, J. Lützenkirchen, B. Kienzler, *Conference Proceedings of the 9th International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, Migration '03, Gyeongju, Korea, September 19-26, 2003*
- [3] T. J. Wolery, „EQ3NR, A computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical Manual, User's guide and related documentation (Version 7.0)“ (UCRL-MA-110662 PT III, 1992)
- [4] B. Kienzler, V. Metz, *Conference Proceedings of the International High-Level Radioactive Waste Management Conference, IHLRWMC 2001, Las Vegas 2001*
- [5] K. S. Pitzer, in *Activity coefficients in electrolyte solutions* R. M. Pytkowicz, Ed. (CRC Press, INC. Boca Raton FL, 1979), vol. 7, pp. 157-208
- [6] V. Metz, W. Schüßler, P. Vejmelka, J. Lützenkirchen, B. Kienzler, *Conference Proceedings of the 9th International Conference on Radio-active Waste Management and Environmental Remediation, Oxford, UK, September 21 - 25, 2003*
- [7] B. Kienzler, P. Vejmelka, J. Römer, D. Schild, F. Enzmann, E. Soballa, M. Fuss, F.W. Geyer, T. Kisely, A. Görtzen, *2003. Actinide migration experiment in the ÄSPÖ HRL in Sweden: results from Core # 5 (Part III). FZKA-6925 (Dezember 2003)*
- [8] A. Möri, W.R. Alexander, H. Geckeis, W. Hauser, Th. Schäfer, J. Eikenberg, Th. Fierz, C. Degueudre, T. Missana, *Colloids & Surfaces, 217 (2003) 33-47*
- [9] W. Hauser, H. Geckeis, J.I. Kim, Th. Fierz, *Colloids & Surfaces, 203 (2002) 37-45*
- [10] C. Walther, W. Hauser, H. Geckeis, Th. Fanghänel, *Nachrichten, 35 (2003), 179-184*
- [11] W. Hauser, R. Götz, H. Geckeis, B. Kienzler, *In-situ colloid detection in granite groundwater along the Äspö hard rock laboratory access tunnel. In: M. Laaksoharju, (ed.) Äspö Hard Rock Laboratory: Status report of the colloid investigation conducted at the Äspö HRL during the years 2000-2003, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. (SKB), International Progress Report, IPR-03-38, 2003*