

**Modellierung zur
Speziation von
Radionukliden in
Abfallgebinden mit hoch
radioaktiven Abfällen**

Modellierung zur Speziation von Radionukliden in Abfallgebinden mit hoch radioaktiven Abfällen

Torben Weyand
Guido Bracke
Holger Seher

Oktober 2016

Anmerkung:

Das diesem Bericht zugrunde liegende FE-Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Raktorsicherheit unter dem Kennzeichen 3615I03240 und 3614R03200 durchgeführt.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Auftragnehmer.

Der Bericht gibt die Auffassung und Meinung des Auftragnehmers wieder und muss nicht mit der Meinung des Auftraggebers übereinstimmen.

Deskriptoren:

Abfallinventar, Geochemische Modellierung, PHREEQC, Speziation

Zusammenfassung

Der vorliegende Bericht wurde im Rahmen des F&E-Schwerpunktes „Transportprozesse und Mobilisierung von Radionukliden“ des Vorhabens „Weiterentwicklung des internationalen Stands von Wissenschaft und Technik zu Methoden und Werkzeugen für Betriebs- und Langzeitsicherheitsnachweise“ (Förderkennzeichen 3615I03240) und des F&E Schwerpunktes „Radionuklidspeziation und –mobilisierung“ des Vorhabens „Forschung und Entwicklung zu Methoden und Instrumenten des Langzeitsicherheitsnachweises, EMIL“ (Förderkennzeichen 3614R03200) erstellt. Es wurde die Speziation der Radionuklide (Aktinide und Spaltprodukte) in den Abfallgebinden mit bestrahlten Brennelementen (DWR-MOX, DWR-UO₂, SWR-MOX, SWR-UO₂) durch geochemische Modellrechnungen untersucht.

Aufbauend auf dem in einer Literaturrecherche zusammengestellten Abfallinventar wurden für die geochemischen Modellrechnungen mit PHREEQC mit geeigneten thermodynamischen Daten /THO 14/ Modellinventare hergeleitet, um die Festphasenzusammensetzung der hoch radioaktiven Abfallstoffe in den Behältern zu ermitteln. Hierzu gehörte auch die zeitliche Veränderung der Festphasenzusammensetzung infolge des radioaktiven Zerfalls. Die Modellinventare wurden für hoch radioaktive Abfallstoffe in unterschiedlichen Behältern abgeleitet und die Elementmassen für typische, mit Abfallstoffen beladene Behälter ermittelt.

Die Berechnungen erfolgten für unterschiedliche Modellinventare (DWR-MOX, DWR-UO₂, SWR-MOX, SWR-UO₂) und mit der Annahme eines intakten Behälters unter reduzierende Bedingungen. In weiteren Variationsrechnungen wurden nur wasserstofffreie Festphasen berücksichtigt, da der tatsächliche Feuchtegehalt in einem Behälter für hoch radioaktive Abfälle als zu gering angesehen wurde, um Hydroxide und wasserhaltige Festphasen zu bilden. Der Einfluss des Defekts eines Behälters auf die Festphasenzusammensetzung wurde in einer Variationsrechnung gewürdigt, indem ein Luftkontakt und eine damit einhergehende Oxidation (unter Vernachlässigung der Reaktionskinetik) angenommen wird.

Aus den Ergebnissen wurde gefolgert, dass die Änderung der Festphasenzusammensetzung im Basisfall vorwiegend durch den radioaktiven Zerfall bedingt ist. Ein Luftkontakt führte zu signifikanten Veränderungen der Festphasenzusammensetzung durch Oxidation.

Die thermodynamische Gleichgewichtsmodellierung mit PHREEQC ist mit code-spezifischen Annahmen und einem geeigneten thermodynamischen Datensatz möglich und führt zu plausiblen Ergebnissen. Vorzuziehen ist langfristig ein Code, der spezifisch für Festphasenreaktionen ausgelegt ist und mit einer umfangreichen und konsistenten thermodynamischen Datenbasis kompatibel ist, um belastbarere Ergebnisse zu erhalten.

Inhaltsverzeichnis

	Zusammenfassung	I
1	Einleitung	1
2	Abfallinventar.....	3
2.1	Bestrahlte Brennelemente aus Leistungsreaktoren.....	3
2.1.1	Brennelementtyp UO ₂	4
2.1.2	Brennelementtyp MOX.....	5
2.1.3	Spurenbestandteile im Kernbrennstoff.....	5
2.1.4	Hüllrohre.....	6
2.1.5	Strukturteile	6
2.2	Radioaktive Abfälle aus der Wiederaufbereitung	7
2.3	Bestrahlte Brennelemente aus Prototyp- und Forschungsreaktoren	10
3	Behälter für hoch radioaktive Abfälle.....	13
3.1	CASTOR®	13
3.2	CONSTOR®	16
3.3	POLLUX-10	17
3.4	Brennstabkokillen	19
4	Geochemischer Code PHREEQC.....	21
4.1	PHREEQC-Keywords	23
4.2	Thermodynamische Datenbasis.....	24
5	Modellinventar	27
6	Modellannahmen und Beschreibung der Rechenfälle	31
6.1	Basisfall (SI = 0)	32
6.2	Wasserstofffreie Festphasen	35
6.3	Reduzierung des Sättigungsindex als Ausfällungsgrenze	35
6.4	Oxidierende Bedingungen	35

7	Ergebnisse mit Diskussion	37
7.1	Basisfall mit Modellinventar DWR-MOX.....	37
7.2	Basisfall mit Modellinventar für DWR-UO ₂ , SWR-UO ₂ und SWR-MOX	41
7.3	Vergleich des Basisfalls für alle Modellinventare.....	43
7.4	Wasserstofffreie Festphasen	46
7.5	Reduzierung des Sättigungsindex als Ausfällungsgrenze	51
7.6	Oxidierende Bedingungen	54
7.7	Thermodynamischer Datensatz und Code.....	57
8	Fazit	58
9	Ausblick	61
	Literaturverzeichnis.....	63
	Abbildungsverzeichnis.....	69
	Tabellenverzeichnis.....	71
	Abkürzungsverzeichnis.....	72
A	Anhang	73

1 Einleitung

In den Vorhaben „Weiterentwicklung des internationalen Stands von Wissenschaft und Technik zu Methoden und Werkzeugen für Betriebs- und Langzeitsicherheitsnachweise“ (Förderkennzeichen 3615I03240) und „Forschung und Entwicklung zu Methoden und Instrumenten des Langzeitsicherheitsnachweises, EMIL“ (Förderkennzeichen 3614R03200) soll die Veränderung der chemischen Speziation der Radionuklide (Aktinide und Spaltprodukte) in der Festphase an Abfallgebinden für wärmeentwickelnde Abfälle und für beschädigte und unbeschädigte Brennstäbe sowie weitere Brennstoffmatrices untersucht werden. Das Ziel ist es die Annahmen für den Quellterm für Langzeitsicherheitsmodellierungen besser zu belegen.

Dazu sollen die langfristigen Veränderungen der chemischen Speziation der Radionuklide in Behältern für abgebrannte Brennelemente, Strukturteilen und sonstigen Abfällen bei der Zwischenlagerung eingeschätzt werden.

Aufbauend auf einer Zusammenstellung vorhandener Informationen zum Radionuklidinventar von hoch radioaktiven Abfällen und deren Lagerung in unterschiedlichen Behältern wird eine Übersicht gegeben und dargestellt, welche Behälter bereits beladen in Zwischenlagern in Deutschland eingesetzt werden.

Daraus werden spezifisch für unterschiedliche Brennelementtypen Modellinventare für die hoch radioaktiven Abfallstoffe in unterschiedlichen Behältern abgeleitet und die Radionuklid- und Elementmassen für einen typischen, mit Abfallstoffen beladenen Behälter ermittelt. Anschließend erfolgen für die Modellinventare geochemische Modellrechnungen mit dem Code PHREEQC /PAR 13/, um mögliche Veränderungen der Festphasenzusammensetzung für verschiedene Annahmen zu beschreiben. Hierzu gehört auch eine Analyse der Festphasenzusammensetzung, die sich infolge des radioaktiven Zerfalles ändert.

2 Abfallinventar

Mit dem Beschluss zum Ausstieg aus der Kernenergie zur gewerblichen Erzeugung von Elektrizität in Deutschland zum Jahr 2022 /ATG 11/ wird die Produktion hoch radioaktiver Abfallstoffe in Deutschland nahezu vollständig eingestellt, da bis zum Jahr 2022 die Reaktoren abgeschaltet werden. Daher sind die Abfallmengen, die für eine Endlagerung berücksichtigt werden müssen, gut abschätzbar /KOM 16/. Insgesamt werden ca. 17.000 Tonnen Schwermetall (t_{SM}) an bestrahlten Kernbrennstoffen bis 2022 anfallen /KOM 16/. Die hoch radioaktiven Abfallstoffe lassen sich in drei Kategorien einteilen:

- Bestrahlte Brennelemente (BE) aus Leistungsreaktoren
- BE aus Prototyp- und Forschungsreaktoren
- Radioaktive Abfälle aus der Wiederaufbereitung (verglast bzw. verpresst)

2.1 Bestrahlte Brennelemente aus Leistungsreaktoren

Ein Brennelement hat nach einem Abbrandzyklus und der Entnahme aus dem Reaktorkern ein spezifisches Aktivitätsinventar und spezifische Eigenschaften z.B. bzgl. seiner Wärmeleistung. Diese Eigenschaften sind vom Reaktortyp (**D**ruck**w**asserreaktor, DWR; **S**ied**w**asserreaktor, SWR; **W**asser-**W**asser-**E**nergiereaktor, WWER), den spezifischen Charakteristika des frischen Brennelementes (Anreicherung mit U-235, Zusammensetzung (UO_2 oder **M**ischoxid (MOX)), Schwermetallmasse, Verunreinigungen) und der Fahrweise des Reaktors (Grad des Abbrandes, Position im Reaktorkern) abhängig. Insgesamt fallen bis zum Ende der festgelegten Laufzeiten der Kernkraftwerke ca. 34.600 bestrahlte Brennelemente aus Leistungsreaktoren an, die eine Schwermetallmasse 10.500 t_{SM} besitzen /KOM 16/.

In /PEI 11/ wurden die Brennelemente getrennt nach Typen Altersklassen zugeordnet, die einen Zeitraum von fünf Jahren umfassen und die Abklingzeit der Brennelemente nach der Entnahme aus dem Reaktor zum Zeitpunkt der Inbetriebnahme des Endlagers angeben. Als Inbetriebnahme des Endlagers wurde in /PEI 11/ noch das Jahr 2035 angenommen, während in /KOM 16/ nach aktualisierten Annahmen bereits das Jahr 2050 genannt wird. Daher wurde in /KOM 16/ die Anzahl der BE pro Altersklasse auf Basis der Inbetriebnahme des Endlagers in 2050 aktualisiert (Tab. 2.1).

Tab. 2.1 Erwartete Anzahl an Brennelementen unterteilt in Altersklassen für das Jahr 2050 /KOM 16/

Brennelementtyp	Anzahl der BE pro Altersklasse [a]						
	25 - 29	30 – 34	35 – 39	40 – 44	45 – 49	50 – 54	55 – 59
DWR-UO ₂	1.220	1.580	2.150	3.200	2.550	1.600	150
DWR-MOX	60	110	160	700	450	50	
SWR-UO ₂	780	1.730	2.190	5.450	3.550	450	200
SWR-MOX	110		340	350	450		
WWER-DWR							5.050

2.1.1 Brennelementtyp UO₂

Laut Prognose von /KOM 16/ wird es bis zum Ende der festgelegten Laufzeiten der Kernkraftwerke 14.350 UO₂-Brennelemente aus SWR und 12.450 aus DWR sowie 5.050 aus WWER geben, die für eine direkte Endlagerung zu berücksichtigen sind. Diese unterscheiden sich vor allem in ihrer Anreicherung am Radionuklid U-235: Brennelemente aus DWR besitzen einen Anteil von 4,4 %, SWR-BE hingegen 3,5 %. WWER-BE besitzen je nach Reaktor (Kernkraftwerk Greifswald (KGR) bzw. Kernkraftwerk Rheinsberg (KKR)) einen U-235 Anteil von 3,6 % (KGR) bzw. 2,0 % (KKR) und einen Abbrand von 30 bzw. 20 GWd/t_{SM}¹ /PEI 11/.

Zur Berechnung des Inventars für einen Behälter mit bestrahlten Brennelementen wird die Schwermetallmasse der Brennelemente benötigt, da die Angabe des Radionuklidinventars als Massenkonzentrationen erfolgt. DWR-UO₂-BE besitzen eine durchschnittliche Masse von 0,5153 t_{SM}, SWR-UO₂-BE eine von 0,1718 t_{SM} und WWER-BE eine von 0,115 t_{SM} /KOM 16/. Zusätzlich unterscheiden sich in Abhängigkeit von dem Abbrand (DWR-UO₂ 55 GWd/t_{SM}, SWR-UO₂ 50 GWd/t_{SM}) für DWR- und SWR-UO₂-BE die Radionuklid- und Elementinventare bzw. Massenkonzentrationen (in g/t_{SM}).

¹ Gigawatt-Tage pro Tonne Schwermetall

2.1.2 Brennelementtyp MOX

Laut Prognose von /KOM 16/ wird es bis zum Ende der festgelegten Laufzeiten der Kernkraftwerke 1.250 MOX-Brennelemente aus SWR und 1.530 aus DWR geben, die für eine direkte Endlagerung zu berücksichtigen sind. SWR- und DWR-MOX-BE unterscheiden sich vor allem in ihrer Anreicherung an Plutonium und ihrem Anteil an Natururan: DWR-MOX-BE besitzen einen Plutoniumanteil von 8,6 % und einen Natururananteil von 91,4 %, bei SWR-MOX-BE sind es 6,3 % und 93,6 % /PEI 11/.

DWR-MOX-BE besitzen eine durchschnittliche Masse von 0,5 t_{SM}, SWR-MOX-BE eine von 0,176 t_{SM} /KOM 16/. In Abhängigkeit vom Abbrand (DWR-MOX 55 GWd/t_{SM}, SWR-MOX 50 GWd/t_{SM}) ergeben sich für DWR- und SWR-MOX-BE unterschiedliche Radionuklid- und Elementinventare und Massenkonzentrationen (in g/t_{SM}).

2.1.3 Spurenbestandteile im Kernbrennstoff

Auch Spurenbestandteile sind bei der chemischen Zusammensetzung des Kernbrennstoffes wegen der Aktivierung durch Neutronen von Bedeutung /PEI 11/. Typische Spurenbestandteile in UO₂-Pellets der Brennelemente sind in einem Bereich kleiner als 200 ppm (Tab. 2.2).

Tab. 2.2 Spurenbestandteile im Kernbrennstoff /PEI 11/

Element	F	H₂O	B	Fe	Si	Ni	N	C	Cl	Ca	Ag	Bi	Co	Cu	Mg	Mo
Anteil [ppm]	4	2	0,5	15	6	3,5	30	4	4,5	10	5	5	5	5	5	5
Element	Na	Pb	Sn	V	Zn	Ti	Th	Ta	P	W	Li	Al	K	Cr	Mn	
Anteil [ppm]	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	1	21	10	3	1	

Durch Neutronenaktivierung entstehen z.B. auch aus den Spurenbestandteilen im Brennstoff Radionuklide, z. B. C-14 aus N-14.

2.1.4 Hüllrohre

Die Hüllrohre umschließen den Brennstoff in den Brennstäben. Durch den intensiven Neutronenfluss im Reaktorkern werden Bestandteile der Hüllrohre aktiviert und Radionuklide erzeugt. Ein Hüllrohr aus Zircalloy-4² besteht aus Zirkon und anderen, überwiegend metallischen Spurenbestandteilen (Tab. 2.3). Diese werden im Modellinventar für Radionuklid- und Elementmassen von Brennelementen berücksichtigt.

Tab. 2.3 Materialzusammensetzung eines Hüllrohres (Zircaloy) /PEI 11/

Element	Anteil	Element	Anteil	Element	Anteil
Zirkon	~97 Gew.-%	Chlor	20 ppm	Molybdän	50 ppm
Zinn	1,50 Gew.-%	Kupfer	50 ppm	Stickstoff	70 ppm
Eisen	0,22 Gew.-%	Titan	50 ppm	Natrium	20 ppm
Chrom	0,10 Gew.-%	Uran	3,5 ppm	Nickel	70 ppm
Kobalt	20 ppm	Vanadium	50 ppm	Phosphor	25 ppm
Aluminium	75 ppm	Wasserstoff	25 ppm	Blei	130 ppm
Bor	0,5 ppm	Hafnium	100 ppm	Silizium	120 ppm
Kohlenstoff	270 ppm	Lithium	0,5 ppm	Wolfram	100 ppm
Calcium	20 ppm	Magnesium	20 ppm	Zink	30 ppm
Cadmium	0,5 ppm	Mangan	50 ppm	Niob	1 Gew.-%

2.1.5 Strukturteile

Strukturteile verbinden einzelne Brennstäbe zu einem Brennelement. Durch den intensiven Neutronenfluss im Reaktorkern werden Bestandteile der Strukturteile wie die Hüllrohre aktiviert und Radionuklide erzeugt. Die werkstoffspezifischen Zusammensetzungen nach /PEI 11/ basieren auf Angaben aus /PIN 00/ und können Tab. 2.4 entnommen werden. Diese werden im Modellinventar für Radionuklid- und Elementmassen von Brennelementen berücksichtigt. Neuere Angaben liegen nach der Literaturrecherche nicht vor.

² Eine Metall-Legierung mit einem Zirconium-Anteil von mehr als 90 %

Tab. 2.4 Zusammensetzung der Strukturteile für verschiedene Stahlsorten /PEI 11/

Element	Inc 718	Inc X 750	1.4541	1.4568	1.4571
Kohlenstoff	0,05	0,04	0,1	0,09	0,1
Silizium	-	-	1	1	1
Chrom	18,5	15,5	18	17	17,5
Molybdän	3	-	-	-	2,25
Nickel	53,25	72,953	10,25	7,13	12
Aluminium	0,5	0,8	-	1,5	-
Niob	5,5	1	-	-	-
Titan	1	2,5	0,5	-	0,5
Eisen	18	7	67,875	72,005	64,375
Mangan	-	-	2	1	2
Phosphor	-	-	0,045	0,045	0,045
Schwefel	-	0,007	0,03	0,03	0,03
Kobalt ³	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

2.2 Radioaktive Abfälle aus der Wiederaufbereitung

Ca. 25.000 bestrahlte Brennelemente aus deutschen Leistungsreaktoren wurden in Sellafield, England, und La Hague, Frankreich, wiederaufbereitet. Das Plutonium wurde in Form von MOX-Brennelementen in den Brennstoffkreislauf zurückgeführt /ELL 10/. Aus der Wiederaufarbeitung fallen drei unterschiedliche mittel und hoch radioaktive Abfallsorten an, die in Kokillen, sog. **Colis Standard des Dechet (CSD)**, verpackt sind:

- Verglaste Spaltproduktlösungen und Feedklärschlämme (CSD-V)
- Verpresste Hüllrohrstücke, Strukturteile, Technologieabfälle (CSD-C)
- Mittelradioaktive verglaste Abfälle

Aus La Hague sollten drei Abfallströme CSD-V (Conteneur de Standard de Déchets Vitriifiés), CSD-B (Colis de Standard de Déchet Type B) und CSD-C (Conteneur de Standard de Déchets Compacté) zurück nach Deutschland geführt werden. Dabei sind

³ Bei allen Stahlsorten wurden 2.000 ppm Kobalt berücksichtigt

die CSD-V und CSD-B jeweils verglaste Abfälle aus dem **Plutonium-Uranium-Recovery** by **Extraction-Verfahren** (PUREX) /VOL 13/. Die hoch und mittel radioaktiven Stoffe, die aus dem PUREX-Verfahren stammen, werden in Lagertanks zwischengelagert. Der Inhalt dieser Lagertanks, auch Purexraffinat genannt, wird in den einzelnen Kampagnen für teils mehrere Monate bis Jahre im sogenannten Atelier Vitrification Marcoule (AVM) Verfahren für die CSD-V oder im Cold Crucible Melter (CCM) Verfahren für die CSD-B verglast /ESK 10/.

Ursprünglich war nach Stand von /PEI 11/ eine weitere Abfallsorte vorgesehen, die als CSD-B Kokillen verpackt werden sollte (verglaste Deko- und Spülwässer). Anstelle zementierter und bitumierter Abfallprodukte werden hochdruckkompaktierte und mittelaktive verglaste Abfälle mit einem äquivalenten Radionuklidinventar geliefert. Dies führte zu einer Volumenreduktion des hoch radioaktiven Abfalls /BFS 16/. Nach /PEI 11/ fallen, u. a. auf Basis von /GNS 10/, aus der Wiederaufbereitung bestrahlter BE somit 3.735 CSD-V und 4.104 CSD-C Glaskokillen an. Nach Angaben von /KOM 16/ sind für die Endlagerung insgesamt 7.979 Glaskokillen zu berücksichtigen. Diese beinhalten 140 mittelaktive Glaskokillen.

Das nuklidspezifische Inventar der Kokillen ist altersabhängig. Hierbei sind zwei Zeitpunkte wichtig: Der Entladezeitpunkt, an dem die Brennelemente zur Wiederaufbereitung aus dem Reaktor entnommen wurden, und der Produktionszeitpunkt der Kokille. Die Zeitdifferenz zwischen Entladezeitpunkt und Produktionszeitpunkt beträgt nach /PEI 11/ aus /COG 86/ ca. vier Jahre. Nach /PEI 11/ ist die tatsächliche Zeitspanne allerdings höher. Da zur Bestimmung des Aktivitätsinventars einer Kokille eine Zeitspanne von lediglich vier Jahren angenommen wird, wird die Aktivität des nuklidspezifischen Inventars einer Kokille rechnerisch überschätzt. Tatsächlich wäre die nuklidspezifische Aktivität durch die längere Zeitspanne geringer als im Inventar angegeben.

Durch den Wiederaufbereitungsprozess sind keine radioaktiven Edelgase wie Xe-133 oder Kr-85 mehr in den radioaktiven Abfällen vorhanden und der Anteil an spaltbaren Aktiniden ist reduziert. In den verglasten Spaltproduktlösungen ist auch der Anteil an leicht flüchtigen Radionukliden wie C-14 und I-129 gegenüber den abgebrannten Brennelementen geringer. Für die 3.735 CSD-V wurde im Vorhaben VSG (**V**orläufige **S**icherheitsanalyse **G**orleben) ein exemplarisches Modellinventar erstellt /PEI 11/.

Hierbei wurden Spurenbestandteile in den Strukturelementen und Hüllrohren berücksichtigt.

In /PEI 11/ wurden die Verteilung der Kokillen auf Altersklassen für das Jahr 2035 bestimmt. Diese Verteilung wurde in /KOM 16/ für einen Einlagerungsbeginn im Jahr 2050 aktualisiert (Tab. 2.5). Zu den CSD-V Abfällen gehören neben den verglasten Abfällen aus La Hague (3.024 Kokillen) auch hoch radioaktive verglaste Abfälle aus Sellafield (UK-HAW, 571 Kokillen) und aus der Wiederaufbereitung in Karlsruhe (HAW-WAK, 140 Kokillen) /BMUB 15b/.

Tab. 2.5 Verteilung der Kokillen auf Alterklassen zum Jahr 2050 /KOM 16/

Abfallart	Anzahl der Kokillen pro Altersklasse [a]			
	45 – 49	50 – 54	55 – 59	60 - 64
CSD-V	500	360	1.310	1565
Mittel radioaktive, verglaste Abfälle	19	13	50	58
CSD-C	550	395	1.445	1.714

Die mittel radioaktiven verglasten Abfälle stammen ausschließlich aus der Wiederaufbereitung aus La Hague /BMUB 15a/. Bei den CSD-C (franz. *compactee*) handelt es sich um hochdruckkompaktierte mittelradioaktive Abfälle /BMUB 15b/ in Kokillen mit Brennelementbestandteilen aus der Wiederaufbereitung ohne kompaktierten Kernbrennstoff. Es liegen 4.104 CSD-C vor /KOM 16/. Diese können kompaktierte Hülsen und Strukturteile von LWR-Brennelementen und verpresste technologische Abfälle aus metallischen Komponenten aus den heißen Zellen des Wiederaufbereitungsprozesses enthalten /RSK 05/. Die nuklidspezifische Zusammensetzung dieser technologischen Abfälle ist nicht bekannt und wird daher in der Berechnung einer Modellkokille von /PEI 11/ nicht berücksichtigt. Die Modellkokille enthält ausschließlich verpresste Hüllrohre, Strukturteile sowie Kopf- und Fußstücke der wiederaufbereiteten Brennelemente. Eine Oxidschicht ist für diese Abfälle nicht mehr vorhanden, da diese bei der Wiederaufbereitung mit Säure entfernt wurde /KIE 12/. CSD-C Abfälle können C-14 freisetzen. Als Glasschmelze wird in /PEI 11/ die Zusammensetzung von Borosilikatglas aus Tab. 2.6 angenommen.

Tab. 2.6 Zusammensetzung von Borosilikatglas /PEI 11/

Bestandteil	[kg]	Bestandteil	[kg]	Bestandteil	[kg]
B ₂ O ₃	57	FP-Oxide	46	Na ₂ O	40
Al ₂ O ₃	20	CaO	16	Fe ₂ O ₃	12
ZnO	10	Li ₂ O	8	Zr-Oxide	4
Aktinoid-Oxide	4	Metallische Partikel	3	NiO	2
Cr ₂ O ₃	2	P ₂ O ₅	1		

2.3 Bestrahlte Brennelemente aus Prototyp- und Forschungsreaktoren

Bestrahlte Brennelemente von Prototyp- und Forschungsreaktoren stammen aus dem Forschungsreaktor **München II** (FRM II), dem **Forschungsreaktor Mainz** (FRMZ), dem **Berliner Experimentierreaktor II** (BER II), den Prototypreaktoren der **Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor Jülich** (AVR), dem **Thorium-Hochtemperaturreaktor Hamm-Uentrop** (THTR 300), der **kompakten natriumgekühlten Kernreaktoranlage Karlsruhe** (KNK II) und dem **nuklear angetriebenen Forschungsschiff Otto Hahn** (NS Otto Hahn) (Tab. 2.7).

Tab. 2.7 Mengengerüst abgebrannter Brennelemente aus Forschungs- und Prototypreaktoren /PEI 11/

Anlage	Abfallart	Verpackung	Bruttovol. [m ³]
AVR	288.161 BE-Kugeln	152 CASTOR [®] -THTR/AVR	656
THTR 300	617.606 BE-Kugeln	305 CASTOR [®] -THTR/AVR	1.312
KNK II + Otto Hahn	Ca. 2484 II-Brennst. & 53 Otto Hahn Brennst.	4 CASTOR [®] KNK	15,4
FRM II	Ca. 120 – 150 MTR BE	30 CASTOR [®] MTR	75
BER II	Ca. 120 MTR BE	20 CASTOR [®] MTR	50

Die Brennelemente des AVR sind Graphitkugeln, die den Brennstoff als beschichtete Partikel einbetten. Diese bestrahlten Brennelementkugeln werden in 304 **Trockenlagerkannen** (TLK) in 152 Behältern des Typs CASTOR[®] THTR/AVR im Zwischenlager des **Forschungszentrum Jülich** (FZJ) gelagert /PEI 11/.

Die Brennelemente des THTR 300 entsprechen denen des AVR. Die Brennstoffkerne eines frischen Brennelements bestehen aus 93 % angereichertem U-235 als UO_2 und Th-232 als ThO_2 . Ein Brennelement besteht aus 192 g Kohlenstoff als Graphit, 1,032 g hoch angereichertem Uran und 10,2 g Thorium /PEI 11/. Insgesamt befinden sich 305 CASTOR[®]-Behälter aus dem THTR 300 im Zwischenlager Ahaus /GNS 15/.

Aus dem KNK II sind 2.484 Brennstäbe und aus dem NS Otto Hahn 52 Brennstäbe vorhanden, die in vier CASTOR[®]-Behältern in dem Zwischenlager Greifswald gelagert werden. In /PEI 11/ wurde das nuklidspezifische Inventar nach /WTI 08/ berechnet und befindet sich im Anhang von /PEI 11/ auf einer CD. Die Brennstäbe der NS Otto Hahn ähneln grundsätzlich einem DWR-Brennstab, allerdings besitzen diese eine höhere Instant Release Fraction der Matrix ($\text{IRF}_{\text{Matrix}}$). Bei der IRF handelt es sich um den volatilen Anteil von Radionukliden, die instantan in gasförmigen Verbindungen aus initial defekten Behältern freigesetzt werden.

Aus dem Forschungsreaktor BER II werden ca. 120 MTR-Brennelemente (**m**aterial **t**est reactor) erwartet, die zu je sechs in einen CASTOR[®] MTR verpackt werden sollen. Das nuklidspezifische Inventar eines BER II-Brennelementes befindet sich im Anhang von /PEI 11/ auf einer CD.

Für die gesamte Betriebsdauer des FRM II wurde in /PEI 11/ mit 120 bis 150 Brennelementen gerechnet und das nuklidspezifische Inventar bestimmt (siehe CD im Anhang von /PEI 11/).

3 Behälter für hoch radioaktive Abfälle

3.1 CASTOR®

Nach einer gewissen Abklingzeit, in der die Nachzerfallswärme im Nasslager abgeführt wird, werden die bestrahlten Brennelemente in Deutschland zumeist in **Cask for Storage and Transport of Radioactive Materials (CASTOR)** Behältern eingelagert. Lagerbehälter sind so ausgelegt, dass sie das stark strahlende Inventar abschirmen und einen sicheren Einschluss der radioaktiven Substanzen während der Lagerung gewährleisten. Die Lagerbehälter müssen den Richtlinien der /IAEA 09/ entsprechen, d. h. z. B., dass diese für Umgebungstemperaturen von -40 °C bis +38 °C ausgelegt sind und der maximale Behälterinnendruck 700 kPa nicht überschritten werden darf.

Es existieren insgesamt 10 verschiedene CASTOR-Behältertypen, die sich z. B. in Abmessungen, Leermasse und Beladungsumfang unterscheiden. Die römische Zahl gibt die Abklingzeit an (nach der Entnahme aus dem Reaktor) nach der eine Einlagerung der Brennelemente in die Behälter möglich ist. In Behältern kann trotz Trocknung ggfls. Restwasser aus den Brennelement-Lagerbecken vorhanden sein. Hierbei handelt es sich um deionisiertes Wasser mit einem pH-Wert von 4,5 – 5,5 aufgrund der Ansäuerung mit Borsäure. Die Restfeuchte in Behältern liegt in der Größenordnung 1 – 10 g/m³ /ELL 10/.

CASTOR® V/19

Der CASTOR® V/19-Behälter (Abb. 3.1) ist für den Transport und die Lagerung von maximal 19 bestrahlten DWR-Brennelementen ausgelegt und besitzt ein Behältergewicht (unbefüllt) von 108 t. Bei einer maximalen Beladekapazität beträgt die Wärmeleistung 39 kW und die Gesamtaktivität 1.900 PBq /GNS 14c/. Insgesamt befinden sich derzeit in deutschen Zwischenlagern 285 beladene CASTOR® V/19-Behälter /GNS 15/.

CASTOR® V/52

Der CASTOR® V/52-Behälter (Abb. 3.1) ist für den Transport und die Lagerung von max. 52 bestrahlten SWR-Brennelementen ausgelegt und besitzt ein Behältergewicht (unbefüllt) von 105 t. Bei einer maximalen Beladekapazität beträgt die Gesamtwärme-

leistung 40 kW und die Gesamtaktivität 1.730 PBq /GNS 14d/. Insgesamt befinden sich in Zwischenlagern in Deutschland 95 beladene CASTOR[®] V/52-Behälter /GNS 15/.



Abb. 3.1 CASTOR[®] V/19- /GNS 14c/ (links) und V/52-Behälter /GNS 14d/ (rechts)

CASTOR[®] MTR2

In den CASTOR[®] MTR2 werden die bestrahlten Brennelemente aus dem Forschungsreaktor FRF zwischengelagert /PEI 11/. Die Wärmeleistung eines beladenen CASTOR[®] MTR2 entsprach zum Jahr 1998 ca. 40 W (sic !) /VKTA 11/. Weitere Daten zur mittleren Wärmeleistung und Gesamtaktivität eines beladenen CASTOR[®] MTR2 befinden sich im Anhang von /PEI 11/ auf einer CD. In den CASTOR[®] MTR2-Behältern werden die radioaktiven Abfälle von BER II und FRM II gelagert. Es existieren 951 bestrahlte Brennelemente des Vereins für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V. (VKTA), die im Zwischenlager Ahaus in 18 CASTOR[®] MTR2 zwischenlagern /GNS 15/. Von den 951 Brennelementen hatten 148 eine Anfangsanreicherung von 10 % U-235, 803 hingegen eine von 36 % /PEI 11/.

CASTOR[®] HAW28M

Der CASTOR[®] V/52-Behälter (Abb. 3.2) ist für den Transport und die Lagerung von max. 28 Kokillen mit verglastem, hoch radioaktivem Abfall ausgelegt und besitzt ein Behältergewicht (unbefüllt) von ca. 100 t. Bei einer maximalen Beladepazität beträgt die Wärmeleistung beträgt 56 kW und die Gesamtaktivität 1.270 PBq /GNS 14b/. Insgesamt befinden sich in deutschen Zwischenlagern 95 beladene CASTOR[®] V/19-

Behälter /GNS 15/. Zukünftig sollen 21 weitere CASTOR[®] V/52-Behälter mit Glaskokillen zu Zwischenlagern in Deutschland gebracht werden /GNS 15/.



Abb. 3.2 CASTOR[®] HAW28M-Behälter /GNS 14b/

CASTOR[®] 1000/19

Der CASTOR[®] 1000/10-Behälter (Abb. 3.3) ist für max. 19 WWER 1000-BE mit max. 5 Gew-% ²³⁵U und einem max. Abbrand von 60 GWd/t_{SM} ausgelegt. Der Behälter (unbefüllt) besitzt eine Masse von ca. 115 t /GNS 14a/. Es befinden sich keine beladenen CASTOR[®] 1000/19-Behälter in Zwischenlagern in Deutschland /GNS 15/.



Abb. 3.3 CASTOR[®] 1000/19-Behälter /GNS 14a/

Weitere CASTOR®-Behälter

Neben den bereits aufgeführten Behältern gibt es weitere CASTOR®-Behälter, die hier zusammenfassend genannt werden. In Deutschland befinden sich nach /GNS 15/

- 457 CASTOR® THTR/AVR-Behälter im zentralen Zwischenlager Ahaus,
- je ein CASTOR® IIa- und Ic-Behälter und ein TS28V im Zwischenlager Gorleben,
- drei CASTOR® KRB-MOX-Behälter im zentralen Zwischenlager Lubmin,
- 61 CASTOR® 440/84 und ein 440/84 mvK-Behälter im Zwischenlager Lubmin,
- vier CASTOR® KNK-Behälter im zentralen Zwischenlager Lubmin und
- 79 CASTOR® HAW 20/28 CG-Behälter in zentralen Zwischenlagern.

3.2 CONSTOR®

CONSTOR®-Behälter (**Concrete Storage Cask**) sind für den Transport und die trockene Zwischenlagerung bestrahlter Brennelemente ausgelegt. Als Abschirmmaterial zwischen den Stahllinern mit Brennelementen wird CONSTORIT verwendet, einem von der Gesellschaft für Nuklear Service mbH (GNS) entwickelten Schwerbeton mit speziellen Abschirmeigenschaften /GNS 14e/. Es befinden sich keine CONSTOR®-Behälter in den Zwischenlagern Deutschlands /GNS 15/.



Abb. 3.4 CONSTOR®-Behälter /GNS 14e/

3.3 POLLUX-10

Das Endlagerkonzept der VSG /BOL 11/ sieht die Einlagerung von bestrahlten Brennstäben in Behältern des Typs POLLUX-10 (Abb. 3.5) vor. In einem Behälter können bis zu 10 DWR- (je 0,514 t_{SM}), 30 SWR- (je 0,172 t_{SM}) oder 25 WWER-Brennelemente (je 0,115 t_{SM}) gelagert werden /DÖR 12/. In /LAR 13/ wird ein Mischungsverhältnis UO₂-/MOX-Brennstäben von 8,9/1,1 pro POLLUX-10 Behälter nach /LER 11/ angenommen.

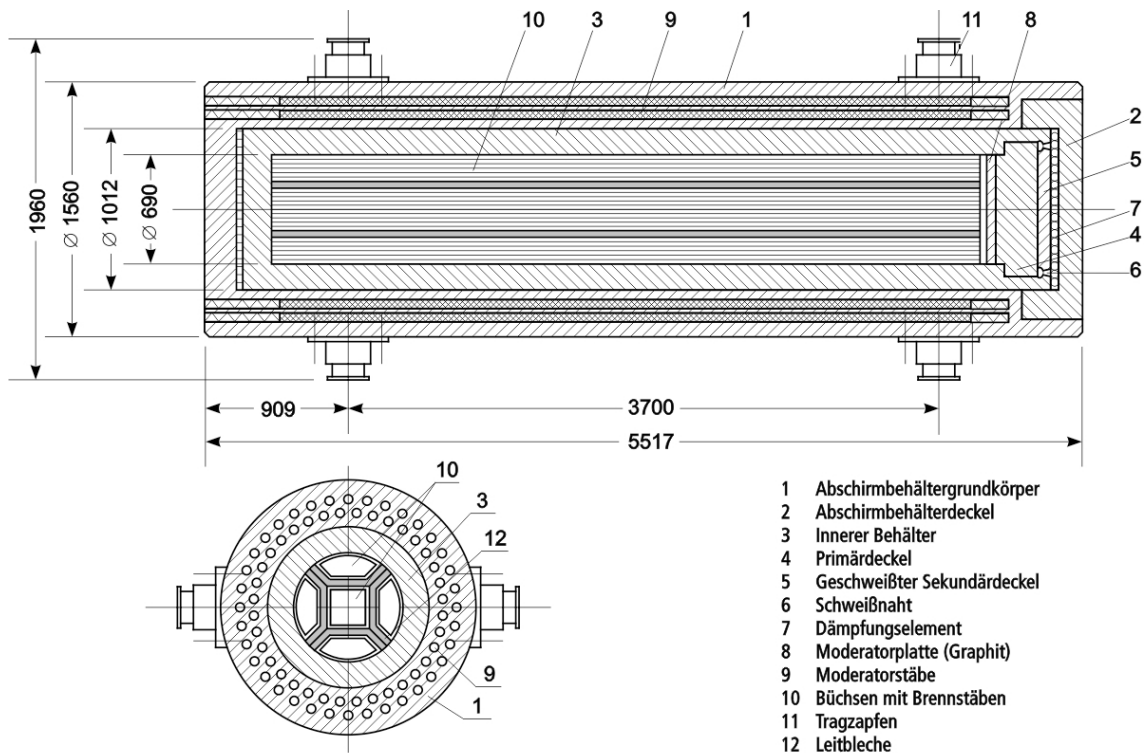


Abb. 3.5 Technische Zeichnung eines POLLUX-10 Behälters (Maßangaben in mm) /THO 09/

Ein POLLUX-10 Behälter besteht überwiegend aus Edelstahl (Tab. 3.1). Die entsprechenden Werkstoffzusammensetzungen sind Tab. 3.2 zu entnehmen. Im Primärdeckel mit Moderator, dem Grundkörper des Abschirmbehälters sowie dem Abschirmdeckel ist Graphit enthalten. Der Neutronenmoderator besteht aus Hostalen oder Lupolenen (Polyethylen (C₂H₅)_n). Die Kühlrippen und das Dämpfungselement im Kopfbereich bestehen aus Aluminium. In der Büchse bzw. dem Korb ist Bohrstahlblech (ca. 1 Ma.-% Bor) mit Kupferbeschichtungen verbaut.

Tab. 3.1 Bauteile mit Werkstoffen eines POLLUX-10 Behälters /PEI 11/

Bauteil	Werkstoff	Masse [kg]
Innenbehälter	Stahl 15MnNi6.3 (1.6210)	ca. 20.650
Primärdeckel mit Moderator	Stahl 15MnNi6.3 (1.6210), Graphit mit Edelstahlbleck-Umantelung	
Sekundärdeckel	Stahl 15MnNi6.3 (1.6210)	
Büchse/Korb für Brennstäbe von max. 10 DWR-BE	Edelstahl (1.4541) mit Borstahlblech beplankt (ca. 1 Ma.-% Bor), teils mit Kupfer-Beschichtung	ca. 2.100
Abschirmbehälter	Gusseisen mit Kugelgraphit GGG40 (0.7040)	ca. 34.810
Abschirmdeckel	Gusseisen mit Kugelgraphit GGG40 (0.7040)	
Kühlrippe	Aluminium EN AW 6060	
Tragzapfen	Edelstahl (1.4313) X 5CrNi13.4	
Dämpfungselement Bodenbereich	Stahlblechgitter mit Neutronenmoderator	
Dämpfungselement Kopfbereich	30 mm Rundprofile aus Al 3.0255	
Neutronenmoderator	Hostalen oder Lupolen	
Schrauben für Primärdeckel	Festigkeitsklasse 10.9	
Schrauben für Tragzapfen	Festigkeitsklasse 8.8	

Tab. 3.2 Zusammensetzungen metallischer Werkstoffe (Tab. 3.1) eines POLLUX-10 Behälters, restliche Anteile sind Fe (bzw. Al für 3.0255) /PEI 11/

Werkstoff Nr. 1.6210							
C	0,12 - 0,18 %	Si	0,15 - 0,35 %	Mn	1,20 - 1,65 %	P	≤ 0,015 %
S	≤ 0,005 %	Ni	0,5 - 0,85 %	Al	0,020 - 0,055 %	As	≤ 0,015 %
Cr	≤ 0,15 %	Cu	≤ 0,06 %	Mo	≤ 0,05 %	N	≤ 0,015 %
Nb	≤ 0,004 %	Sn	≤ 0,010 %	Ti	≤ 0,02 %	V	≤ 0,02 %
Werkstoff Nr. 1.4541							
C	≤ 0,08 %	Si	≤ 1,00 %	Mn	≤ 2,0 %	P	≤ 0,045 %
S	≤ 0,015 %	Ni	9,0 - 12,0 %	Cr	17,0 - 19,0 %	Ti	≤ 0,7 %
Werkstoff Nr. 1.431341							
C	≤ 0,05 %	Si	≤ 0,70 %	Mn	≤ 1,5 %	P	≈ 0,04 %
S	≤ 0,015 %	Ni	12,0 - 14,0 %	Cr	0,3 - 0,7 %	Ti	3,5 - 4,5 %
Werkstoff Nr. 1.4833							
C	≤ 0,15 %	Si	≤ 1,00%	Mn	≤ 2 %	P	≤ 0,045 %
S	≤ 0,015 %	Ni	12,0 - 14,0 %	Cr	22,0 - 24,0 %	N	≤ 0,11 %
Werkstoff Nr. 3.0255 (Al 99,5)							
Cu	≤ 0,05 %	Fe	≤ 0,4 %	Si	≤ 0,3 %	Ti	≤ 0,05 %
						Zn	≤ 0,07 %
Werkstoff Nr. EN-JS1030 (Sphäroguss GGG40)							
C	3,45 - 3,80 %	Si	2,6 - 2,9 %	Mn	0,25 - 0,5 %	P	> 0,04 %
						S	0,005 - 0,01 %

3.4 Brennstabkokillen

Für eine Bohrlochlagerung wurden im Vorhaben VSG **Brennstabkokillen** (BSK) vorgesehen (Abb. 3.6). Die Brennstabkokille ist ein zylindrischer Behälter, der die Brennstäbe von 3 DWR-, 9 SWR- oder 7,5 WWER-Brennelemente aufnehmen kann /PEI 11/. Der Behälterdeckel mit Primär- und Sekundärdeckel mit Moderator an der Unterseite des Primärdeckels besteht aus dem Stahl 15MnNi6.3 (1.6210) und besitzt eine Masse von 2.526 kg /THO 09/. Die zwei Innenbüchsen bestehen wie bei dem POLLUX aus dem Edelstahl 1.4541 und besitzen eine Masse von 340 kg /THO 09/.

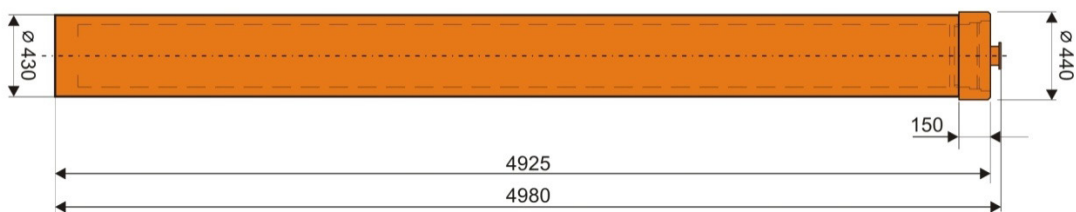


Abb. 3.6 Technische Zeichnung einer BSK (Maßangaben in mm) /THO 09/

Der Behälterwerkstoff einer CSD-V Kokille ist der Edelstahl Z15CN24.13 (Werkstoff 1.4833). Eine CSD-V Kokille (Abb. 3.7) besitzt eine Masse von 497 kg /ESK 10/ und wird mit ca. 150 l Glasschmelze gefüllt (entspricht ca. 410 kg).

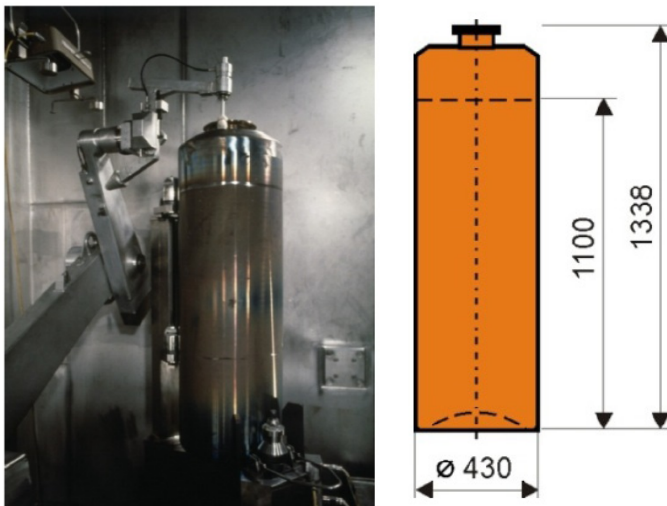


Abb. 3.7 Photographie /PEI 11/ (links) und schematische Darstellung /THO 09/ (rechts) einer CSD-V Kokille (Maßangaben in mm)

4 Geochemischer Code PHREEQC

Die chemische Speziation der Festphase wird mit dem geochemischen Code PHREEQC in der Version 3.3.5 /PAR 16/ berechnet. Dieser ermittelt den thermodynamisch stabilsten Zustand aquatischer Systeme im Gleichgewicht mit Festphasen über alle vorgegebenen Reaktionen des Systems anhand der Gleichgewichtskonstanten /MER 08/.

PHREEQC benötigt eine Eingabedatei sowie thermodynamische Datenbasis und generiert zur weiteren Datenverarbeitung eine Ausgabedatei (Abb. 4.1). Die Eingabedatei enthält in den folgenden Modellrechnungen u. a. die Elementmassen des Modellinventars zur Berechnung der Speziation mit PHREEQC. Die Ergebnisse der Berechnungen werden im post-processing mit Gnuplot in der Version 5.0.4 /WIL 16/ durch das Einlesen von .csv-Dateien (Character-separated values, d. h. eine Datei mit durch ein spezielles Zeichen wie einem Komma oder Leerzeichen getrennten Werten) dargestellt.

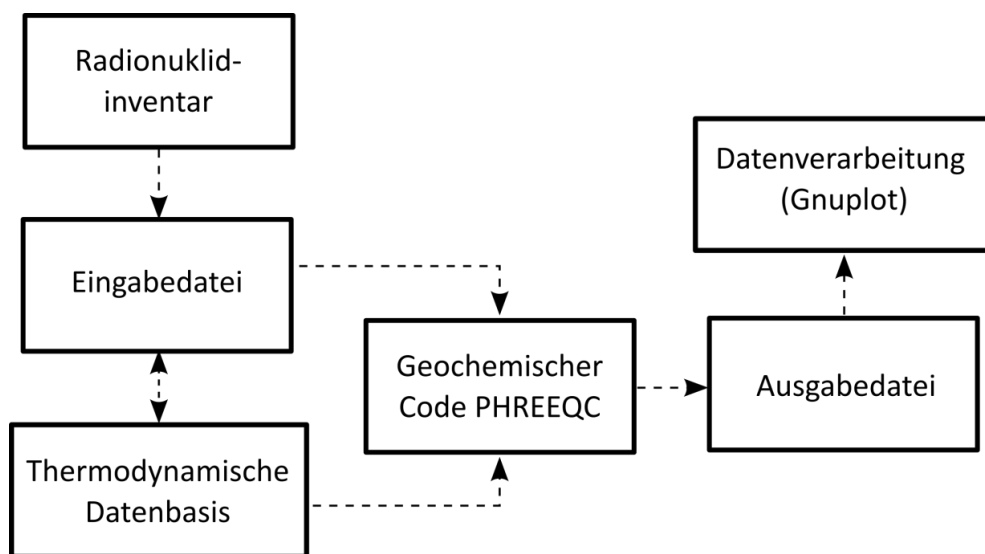


Abb. 4.1 Arbeitsmethodik bei der Anwendung von PHREEQC

Die Ermittlung der Stoffmengen bzw. Massen von Festphasen erfolgt in PHREEQC über die Berechnung des Sättigungsindex. Der Sättigungsindex wird spezifisch für jede Festphase berechnet und gibt an, ob eine Lösung im Gleich- oder Ungleichgewicht bezogen auf diese Festphase vorliegt. Der Sättigungsindex wird aus dem dekadischen Logarithmus des Quotienten aus dem Ionenaktivitätsprodukt in Lösung und der Löslichkeitskonstante der Festphase (definiert in der thermodynamischen Datenbasis) berechnet.

$$SI = \log_{10} \frac{IAP}{LP} \quad (4.1)$$

SI	Sättigungsindex []
IAP	Ionenaktivitätsprodukt
LP	Löslichkeitskonstante

Ein Gleichgewicht zwischen der Festphase und einer Lösung liegt vor, wenn der Sättigungsindex null beträgt ($SI = 0$). Ist der Sättigungsindex größer als null ($SI > 0$), liegt eine Übersättigung der Lösung vor und die Festphase kann ausfallen. Ist der Sättigungsindex kleiner als null ($SI < 0$), liegt eine Untersättigung vor und eine bestehende Festphase kann aufgelöst werden.

Der Sättigungsindex zur Ausfällung bzw. Auflösung von Festphasen stellt für deren Bildung einen Grenzwert dar, der in PHREEQC vom Benutzer vorgegeben wird. Hierdurch kann die Ausfällung der Festphasen auch bei geringeren Sättigungsindizes als 0 erfolgen. Dadurch kann erreicht werden, dass eine möglichst geringe Stoffmenge der Radionuklide bzw. Elemente in Lösung bleibt und sich ein größerer Anteil in der Festphase befindet. Dieses Vorgehen wurde für die Berechnung der Festphasenzusammensetzung von hoch radioaktiven Abfällen ausgewählt, da der Lösungsanteil in einem Behälter mit hoch radioaktiven Abfällen sehr gering ist und die Abfälle als Festphase vorliegen. Die Auswirkung der Änderung des Sättigungsindex als Grenzwert zur Ausfällung bzw. Auflösung von Festphasen wird in einer **Variationsrechnung** (VR) untersucht (s. Kap. 6.3).

Die Sauerstoffmasse kann programmtechnisch nur in Form von Wasser in PHREEQC eingegeben werden (O(-II) als Spezies $H_2O(aq)$). Aus der Sauerstoffmasse ergibt sich somit eine Wassermasse, die entsprechend nach der Bildungsreaktion von Wasser aus der Stoffmenge des Sauerstoffes berechnet wird:

$$m_{H_2O} = m_O + \left(\frac{m_O}{M_O} \cdot 2 \cdot M_H \right) \quad (4.2)$$

m_{H_2O}	Wassermasse [g]
m_O	Sauerstoffmasse im Modellinventar [g]
M_O	Molmasse von Sauerstoff (15,999 g/mol /IUP 95/)
M_H	Molmasse von Wasserstoff (1,008 g/mol /IUP 95/)

Der Eingabewert der Wassermasse berechnet aus der Sauerstoffmasse des Modellinventars (siehe Kap. 5) gewährleistet, dass die korrekte Stoffmenge an Sauerstoff in

PHREEQC als zweiwertiges Anion verwendet wird. Dies führt zwangsweise zu einer Überschätzung der Stoffmenge von Wasserstoff, da die zugehörige Wasserstoffmasse weitaus größer ist als die tatsächliche Wasserstoffmasse im Modellinventar (Faktor $5 \cdot 10^4$). Dies wird bei der anschließenden Diskussion der Modellergebnisse berücksichtigt und gesondert gewürdigt.

Die Elementmassen des Modellinventars werden in Abhängigkeit von der Wassermasse als Massenkonzentration zur Eingabe in PHREEQC (in $\text{g}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$) umgerechnet:

$$c_m = \frac{m_{RN}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.3)$$

c_m	Massenkonzentration [$\text{g}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$]
m_{RN}	Masse des Radionuklides im Modellinventar [g]
$m_{\text{H}_2\text{O}}$	Wassermasse [g]

Da in einem Behälter mit Brennelementen kaum Wasser zur Lösung vorhanden ist und der Kernbrennstoff als Feststoff vorliegt, sollten alle Festphasen rechnerisch vollständig ausgefällt sein.

4.1 PHREEQC-Keywords

Die Dateneingabe der Modellparameter (hier Modellinventar und mögliche Festphasen) erfolgt über eine Textdatei mit PHREEQC-Keywords, die auf den geochemischen Code zugreifen und die dort in C programmierten Funktionen verwenden /PAR 13/. Die in der vorliegenden Studie verwendeten PHREEQC-Keywords sind:

- END (Beendet Simulation)
- EQUILIBRIUM_PHASES (Bestimmung der Stoffmenge von Festphasen)
- GAS_PHASE (Kontakt mit der Atmosphäre)
- SELECTED_OUTPUT (Schreibt Modellergebnisse in .csv-Dateien)
- SOLUTION (Definiert die geochemische Zusammensetzung einer Lösung, d. h. hier erfolgt die Eingabe des Modellinventars)
- TITLE (Überschrift der Simulation)

4.2 Thermodynamische Datenbasis

Zur numerischen Beschreibung aquatischer Systeme werden thermodynamische Daten benötigt. Diese Daten werden meist experimentell erhoben und umfassen Löslichkeits- und Gleichgewichtskonstanten bzw. die zu deren Berechnung notwendigen Daten sowie Parameter zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten /MER 08/. Die Wahl der thermodynamischen Datenbasis bzw. Parameterdatei ist u. a. von den im Modell verwendeten Elementen und Mineralphasen abhängig. Für die Modellrechnungen in der vorliegenden Studie wird eine thermodynamische Datenbasis des **Paul Scherer Institutes** und der **Nationalen Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle** (PSI/Nagra TDB 12/07) verwendet /THO 14/. Diese wurde speziell für Fragestellungen zur Unterstützung von Sicherheitsanalysen im Bereich der Endlagerung von radioaktiven Abfällen entwickelt. Diese thermodynamische Datenbasis wurde ausgewählt, da sie eine Vielzahl von Elementen des Radionuklidinventars (Kap. 5) teils in unterschiedlichen Oxidationsstufen enthält. Die Daten wurden von der **Nuclear Energy Agency** (NEA) geprüft und weisen eine hohe Qualitätsgüte auf /NEA 13/. Die Elemente, die sowohl in der thermodynamischen Datenbasis als auch in den Modellinventaren vorhanden sind und somit in den geochemischen Modellrechnungen verwendet werden, sind (mit Oxidationsstufen als römische Ziffern in Klammern):

- die einwertigen Alkalimetalle Li, Na, K, Cs sowie H (als Nichtmetall in der ersten Hauptgruppe der IUPAC-Nomenklatur),
- die zweiwertigen Erdalkalimetalle Mg, Ca, Sr, Ba,
- das Lanthanoid Eu(II, III),
- die Aktinide Th(IV), U(IV, V, VI), Np(III, IV, V, VI), Pu(III, IV, V, VI), Am(III, V), Cm(III),
- die Elemente der Nebengruppen 4 – 8, 10 und 13 Zr(IV), Nb(V), Mo(VI), Mn(II), Tc(IV, VII), Fe(II, III), Ni(II), Pd(II),
- die Erdmetalle B(III), Al(III),
- die vierwertigen Elemente der Kohlenstoff-Silicium-Gruppe C(IV, -IV), Si, Sn,
- die Elemente der Stickstoff-Phosphor-Gruppe N(-V, -III, -I, 0, V), P(V), As(III, V),
- die Chalkogene O(0, -II), Se(IV, -II, VI),
- und die Halogene F(-I), Cl (-I), Br (-I), I(-I, 0, V).

Die Qualitätsgüte der jeweiligen Gleichgewichtskonstanten einer Festphase wird in den Kategorien „Recommended Application Data“ (RAD) und „Supplemental Data“ (SD) angegeben /THO 14/. Zur Kategorie RAD gehören ausschließlich thermodynamische Daten, die eine sehr hohe Qualität aufweisen, d.h. experimentell gut abgesichert und in der Wissenschaft etabliert sind sowie eine hohe interne Konsistenz besitzen. Thermodynamische Daten der Kategorie SD sind weniger gut experimentell abgesichert, wurden bislang in der Wissenschaft wenig angewandt oder besitzen häufig eine größere Unsicherheit. Grundsätzlich können nach /THO 14/ diese Daten ebenfalls verwendet werden um qualitative Aussagen zu treffen. Die Eignung für die Modellierung und die damit einhergehenden Unsicherheiten sollten bei Verwendung allerdings gesondert diskutiert werden.

In hier vorliegenden Berechnungen werden alle thermodynamischen Daten, die der Kategorie RAD zugeordnet sind, für die Festphasen der Datenbasis PSI/Nagra TDB 12/07 /THO 14/ verwendet, deren Elemente in den Modellinventaren vorkommen (Kap. 5). Trotz Verwendung von thermodynamischen Daten ausschließlich aus der Kategorie RAD bleiben die Unsicherheiten, die mit den Annahmen für das Modellinventar verbunden sind, erhalten.

Die folgenden Mineralphasen können auch aus den vorkommenden Elementen des Modellinventars gebildet werden. Sie gehören allerdings zu der Kategorie SD und werden zur Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichtes in den Modellrechnungen nicht verwendet:

- $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{am, coll})$
- Na-Boltwoodite ($\text{Na}(\text{H}_3\text{O})\text{UO}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- Na-Weeksite ($\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
- Soddyite ($(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4(\text{s})$
- Uranophane ($\text{Ca}(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
- $\text{USiO}_4(\text{s})$
- $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$

5 Modellinventar

Zur Bestimmung der Speziation bzw. Festphasenzusammensetzung hoch radioaktiver Abfälle während und nach der Zwischenlagerung werden Element- bzw. Radionuklidmassen der Abfallinventare benötigt. Die chemische Zusammensetzung der abgebrannten Brennelemente inkl. Hüllrohre und Strukturbauteile wird aus der Abfallspezifikation der VSG für Kernbrennstoffe entnommen /PEI 11/. Die Abfallspezifikation beinhaltet u. a. das Mengengerüst und die Radionuklidzusammensetzung von UO_2 - und als MOX-Brennelementen für DWR und SWR.

Die Zusammensetzung der Modellbrennelemente (u. a. für DWR- UO_2 -BE, DWR-MOX-BE, SWR- UO_2 -BE, SWR-MOX-BE) erfolgte durch sogenannte Abbrandrechnungen unter Berücksichtigung der folgenden Randbedingungen mit dem OREST-Code /HES 86/ in der Version 2006 /PEI 11/:

- Zusammensetzung des frischen Kernbrennstoffes
- Verunreinigungen im Kernbrennstoff
- Festlegung der Bestandteile der Hüllrohre und Strukturbauteile
- Verunreinigungen der Hüllrohre und Strukturbauteile
- Abbrand der Brennelemente

Durch die unterschiedliche Reaktorphysik der Reaktortypen DWR und SWR sowie Art des Kernbrennstoffes (UO_2 oder MOX), ergeben sich Unterschiede bei der Charakterisierung bzw. Spezifikation der Brennelemente (Tab. 5.1).

Die Modellinventare mit Massenkonzentrationen der Radionuklide liegen für jede Brennstoffart und Reaktortyp vor /PEI 11/. Der radioaktive Zerfall wird über die entsprechenden Zerfallsketten in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Kernbrennstoffes (Tab. 5.1) zeitabhängig berechnet. Die Abbrandrechnungen nach /PEI 11/ beziehen sich auf den Zeitpunkt nach der Entladung der Brennelemente aus dem Reaktor und die Radionuklid- und Elementmassen werden für diese Zeitpunkte angegeben. Diese werden im Folgenden Altersklassen genannt. Altersklassen liegen für einen Zeitraum von bis zu einer Million Jahre vor. Bis zu hundert Jahre nach Entladung wurden die Altersklassen jeweils für fünf Jahre angegeben. Darüber hinaus wurden die Radionuklid-

und Elementmassen für die Altersklassen 200, 500, 1.000, 5.000, 10.000, 50.000, 100.000, 500.000 und 1.000.000 Jahre berechnet /PEI 11/.

Tab. 5.1 Spezifikation der Kernbrennstoffe nach /PEI 11/

Brennstoffart	Reaktortyp	Element/Nuklid [%]		Abbrand [GWd/t _{SM}]
UO ₂	DWR	U-235 angereichert	4,4	55
UO ₂	SWR	U-235 angereichert	3,5	50
MOX	DWR	Pu-tot. ⁴	8,6	55
		Natururan	91,4	
MOX	SWR	Pu-tot. ⁴	6,3	50
		Natururan	93,6	

Betrachtet wird in den Modellrechnungen ein Zeitraum von 500 Jahren. Dies entspricht dem Zeitraum, für den nach den Sicherheitsanforderungen an die Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle /BMU 10/ die Handhabbarkeit der Abfallbehälter für eine eventuelle Bergung gefordert wird. Das Konzept einer Endlagerung von hoch radioaktiven Abfällen in einem Bergwerk mit Reversibilität, d. h. auch der Möglichkeit einer Bergung, ist in Deutschland die favorisierte Entsorgungsoption /KOM 16/. Für die im Folgenden durchgeführten Modellrechnungen werden daher die Altersklassen (entsprechend der Abklingzeit nach Entnahme aus dem Reaktor) 0, 5, 10, 15, 25, 50, 75, 100, 200 und 500 Jahre verwendet.

Die Radionuklide bzw. Elemente sind in dem Abfallinventar in Massenkonzentrationen in Bezug auf die Schwermetallmasse eines Brennelementes angegeben /PEI 11/. Im Folgenden werden die Massen der Radionuklide bzw. Elemente bestimmt, die sich in einem für die Brennstoffart üblichen Behälter des Typs CASTOR[®] (s. Kap. 3.1) befinden. Diese ergeben sich aus der Anzahl an Brennelementen im Behälter multipliziert mit der Masse des spezifischen Brennelementes und der Massenkonzentration des Radionuklids, die aus den Abfallinventaren des entsprechenden Kernbrennstoffes entnommen werden /PEI 11/. Die Berechnungen werden für jede Altersklasse durchgeführt.

⁴ Plutoniumvektor: Pu-238/Pu-239/Pu-240/Pu-241/Pu-242: 2,03/54,4/25,6/11,3/6,7 Gew.-% /PEI 11/.

$$m_{RN} = n \cdot m_{BE} \cdot c_{RN} \quad (5.1)$$

m_{RN}	Masse des Radionuklides [g]
n	Anzahl der Brennelemente im Behälter []
m_{BE}	Schwermetallmasse des Brennelementes [t_{SM}]
c_{RN}	Massenkonzentration des Radionuklids [g/ t_{SM}]

Radionuklide und Elemente mit einer aufsummierten Masse von weniger als einem Gramm pro Behälter (d. h. weit unter 1 ppb) werden in den Modellrechnungen in dieser Studie vernachlässigt. Sie sind daher in den folgenden Modellinventaren nicht dargestellt.

Im Folgenden wird ein hypothetisches Modellinventar für einen mit DWR-MOX-BE beladenen CASTOR® V/19 ermittelt. Das Brennelement eines Druckwasserreaktors des Typs MOX (DWR-MOX-BE) besitzt eine mittlere Schwermetallmasse von 0,5 t_{SM} /KOM 16/. Die überwiegende Anzahl an DWR-MOX-BE in Zwischenlagern in Deutschland befinden sich in Behältern des Typs CASTOR® V/19 /GNS 15/. Ein CASTOR® V/19 enthält 19 Brennelemente /GNS 14c/. Somit wird die Masse eines Radionuklids für einen CASTOR® V/19 wie folgt berechnet.

$$m_{RN} = 19 \cdot 0,5 t_{SM} \cdot c_{RN} \quad (5.2)$$

m_{RN}	Masse des Radionuklides [g]
c_{RN}	Massenkonzentration des Radionuklides [g/ t_{SM}]

Das Modellinventar von 19 DWR-MOX-BE hat einen Sauerstoffanteil von $1,28 \cdot 10^6$ g. Dies entspricht einer hypothetischen Wassermasse von $1,44 \cdot 10^6$ g (unter Berücksichtigung der Masse des Wasserstoffs). Die Massenkonzentrationen der Radionuklide bzw. Elemente eines DWR-MOX-BE im Verhältnis zur hypothetischen Wassermasse kg_{H_2O} zeigt Tab. 5.2.

In einer identischen Vorgehensweise wie für DWR-MOX werden Modellinventare für DWR-UO₂, SWR-MOX und SWR-UO₂ erstellt. Abweichend sind die nuklidspezifischen Inventare aus /PEI 11/ sowie Schwermetallmassen /KOM 16/ und die Beladung /GNS 15/. Die vollständigen Daten der Modellinventare von DWR-UO₂, SWR-MOX und SWR-UO₂ und zu deren Bestimmung sind in den Anhängen A.1 bis A.3 dargestellt.

Tab. 5.2 Modellinventar in Massenkonzentrationen für DWR-MOX-BE

Element	c_{RN} zum Zeitpunkt nach Entladung [g/kg _{H2O}]						
	0 a	25 a	50 a	75 a	100 a	200 a	500 a
U	5,80E+03	5,80E+03	5,81E+03	5,81E+03	5,81E+03	5,82E+03	5,82E+03
Pu	4,04E+02	3,58E+02	3,43E+02	3,37E+02	3,34E+02	3,29E+02	3,21E+02
Zr	2,73E+01	2,84E+01	2,92E+01	2,96E+01	2,98E+01	3,00E+01	3,00E+01
Mo	3,30E+01	3,38E+01	3,38E+01	3,38E+01	3,38E+01	3,38E+01	3,38E+01
Cs	3,55E+01	2,81E+01	2,49E+01	2,30E+01	2,20E+01	2,08E+01	2,07E+01
Ba	1,56E+01	2,29E+01	2,62E+01	2,81E+01	2,91E+01	3,03E+01	3,04E+01
Pd	2,69E+01	2,96E+01	2,96E+01	2,96E+01	2,96E+01	2,96E+01	2,96E+01
Sr	5,00E+00	3,50E+00	2,77E+00	2,38E+00	2,16E+00	1,93E+00	1,91E+00
Tc	8,47E+00	8,50E+00	8,50E+00	8,50E+00	8,50E+00	8,50E+00	8,48E+00
Np	2,09E+00	2,95E+00	5,43E+00	8,16E+00	1,09E+01	2,09E+01	4,29E+01
I	3,04E+00	2,99E+00	2,99E+00	2,99E+00	2,99E+00	2,99E+00	2,99E+00
Am	1,94E+01	6,81E+01	8,06E+01	8,23E+01	8,08E+01	7,11E+01	4,83E+01
Eu	2,45E+00	1,86E+00	1,85E+00	1,88E+00	1,92E+00	2,01E+00	2,08E+00
Cm	1,06E+01	4,14E+00	2,23E+00	1,49E+00	1,20E+00	1,02E+00	9,86E-01
Sn	8,09E-01	8,05E-01	8,04E-01	8,04E-01	8,03E-01	8,02E-01	8,01E-01
Se	4,28E-01	4,28E-01	4,28E-01	4,28E-01	4,28E-01	4,28E-01	4,28E-01
Nb	2,69E-01	9,22E-05	1,53E-04	2,13E-04	2,74E-04	5,15E-04	1,24E-03
Br	1,77E-01	1,77E-01	1,77E-01	1,77E-01	1,77E-01	1,77E-01	1,77E-01
Al	1,57E-01	1,57E-01	1,57E-01	1,57E-01	1,57E-01	1,57E-01	1,57E-01
C	1,63E-01	1,63E-01	1,63E-01	1,63E-01	1,63E-01	1,63E-01	1,63E-01
Fe	1,13E-01	1,13E-01	1,13E-01	1,13E-01	1,13E-01	1,13E-01	1,13E-01
K	7,50E-02	7,50E-02	7,50E-02	7,50E-02	7,50E-02	7,50E-02	7,51E-02
Ca	7,43E-02	7,43E-02	7,43E-02	7,43E-02	7,43E-02	7,43E-02	7,43E-02
Si	4,51E-02	4,51E-02	4,51E-02	4,51E-02	4,51E-02	4,51E-02	4,51E-02
Mg	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02
P	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02
Na	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02
Cl	3,38E-02	3,39E-02	3,39E-02	3,39E-02	3,39E-02	3,39E-02	3,38E-02
Th	3,36E-02	3,37E-02	3,40E-02	3,44E-02	3,49E-02	3,75E-02	4,81E-02
F	3,00E-02	3,00E-02	3,00E-02	3,00E-02	3,00E-02	3,00E-02	3,00E-02
N	2,99E-02	2,99E-02	2,99E-02	2,99E-02	2,99E-02	2,99E-02	2,99E-02
Ni	2,72E-02	3,03E-02	3,04E-02	3,04E-02	3,04E-02	3,04E-02	3,04E-02
Li	7,84E-03	7,84E-03	7,84E-03	7,84E-03	7,84E-03	7,84E-03	7,84E-03
Mn	7,33E-03	7,34E-03	7,34E-03	7,34E-03	7,34E-03	7,34E-03	7,34E-03
B	3,11E-03	3,11E-03	3,11E-03	3,11E-03	3,11E-03	3,11E-03	3,11E-03
As	1,14E-03	1,12E-03	1,12E-03	1,12E-03	1,12E-03	1,12E-03	1,12E-03

6 Modellannahmen und Beschreibung der Rechenfälle

Das Ziel der Modellrechnungen ist die Festphasenzusammensetzung von hoch radioaktiven Abfällen (Brennelementen), d.h. die unterschiedlichen Festphasen und deren Masse, über den Zeitverlauf zu bestimmen. Als Zeitpunkte (Jahr nach Entnahme aus dem Reaktor) werden 0, 5, 10, 15, 25, 50, 75, 100, 200, 500 Jahre gewählt.

Wenn bereits Gleichgewichtszustände vorliegen, sind keine Veränderungen in der Festphasenzusammensetzung im Behälter zu erwarten. Ungleichgewichtszustände könnten sich unter idealen Bedingungen nur durch Festphasendiffusion (Festphasenreaktionen) ändern. Allerdings kann weder von einem bestehenden Gleichgewicht, noch ausschließlich von Festphasendiffusion ausgegangen werden. Die Temperaturen verändern sich über den Zeitverlauf, radioaktiver Zerfall findet statt, Festphasendiffusion ist möglicherweise beschleunigt und katalytische Mengen Wasser, Wasserstoff sowie Sauerstoff können angenommen werden. Da mit den zur Verfügung stehenden geochemischen Codes unter Verwendung der thermodynamischen Datenbasis von /THO 14/ derzeit keine reinen Festphasenreaktionen berechnet werden können, wird eine hypothetische Menge Wasser unterstellt, die sich aus dem Sauerstoffanteil der vorhandenen Oxide ergibt. Somit können die Stoffmengen der Festphasen über die Berechnung des Sättigungsindex mittels PHREEQC berechnet werden. Radiolytische Prozesse sind nicht berücksichtigt und besitzen in den Modellrechnungen keinen Einfluss auf die Festphasenzusammensetzung bzw. das Redoxpotential.

Nachfolgend werden die Modellannahmen für die Rechenfälle dargestellt:

- Der Basisfall mit einem hypothetischen Wasseranteil, auch zur Bildung von Festphasen,
- eine Variationsrechnung ohne die Berücksichtigung wasserstoffhaltiger Festphasen,
- eine Variationsrechnung, in der auch bei einem negativen Sättigungsindex Festphasen gebildet werden
- und eine Variationsrechnung mit oxidierenden anstatt reduzierenden Bedingungen.

6.1 Basisfall (SI = 0)

Für den Basisfall werden die Elementmassen der Modellinventare für DWR-UO₂, DWR-MOX, SWR-UO₂ und SWR-MOX (s. Kap. 5) und ein hypothetischer Wasseranteil verwendet. Bei den Metallen wird eine stabile Oxidationsstufe angenommen, die reduzierenden Bedingungen entspricht: U(IV), Pu(IV), Tc(IV), Np(IV), Am(III), Eu(II), Se(IV), Fe(II), As(III). Die Tab. 6.1 (wasserstoffhaltig) und Tab. 6.2 (wasserstofffrei) dargestellten Festphasen werden in den Modellrechnungen berücksichtigt und können bei einer Übersättigung (SI > 0) aus der Lösung ausfallen (PHREEQC-Keyword: EQUILIBRIUM_PHASES) und somit als Festphase gebildet werden. Es gilt zu beachten, dass in diesem Rechenfall auch Hydroxide und wasserhaltige Festphasen berücksichtigt werden (Tab. 6.1). Da in einem Behälter mit hoch radioaktiven Abfällen der tatsächliche Lösungsgehalt sehr gering ist, kann es u. U. zu einer Überschätzung der Wasserstoffmasse in der Festphase kommen.

Tab. 6.1 Thermodynamische Daten für wasserstoffhaltige Festphasen /THO 14/

Festphase ⁵	Chemische Formel	Oxidationsstufe	log K
(UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O(cr)	(UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	U(VI)	-5,9600
(NH ₄) ₄ NpO ₂ (CO ₃) ₃ (s)	(NH ₄) ₄ NpO ₂ (CO ₃) ₃	Np(VI)	-26,8100
Am(CO ₃) _{1,5} (am,hyd)	Am(CO ₃) _{1,5}	Am(III)	-16,000
Am(OH) ₃ (am)	Am(OH) ₃	Am(III)	16,9000
Am(OH) ₃ (cr)	Am(OH) ₃	Am(III)	15,6000
AmOHCO ₃ (am,hyd)	AmOHCO ₃	Am(III)	-20,2000
AmOHCO ₃ ·0,5H ₂ O(cr)	AmOHCO ₃ ·0,5H ₂ O	Am(III)	22,4000
AmO ₂ OH(am)	AmO ₂ OH	Am(V)	5,3000
Becquerelite	CaU ₆ O ₁₉ ·11H ₂ O	U(VI)	40,5000
Brucite	Mg(OH) ₂	Mg(II)	16,8400
CaSeO ₃ ·H ₂ O(cr)	CaSeO ₃ ·H ₂ O	Se(IV)	-6,4000
CaSn(OH) ₆ (s)	CaSn(OH) ₆	Sn(IV)	8,7000
Chernikovite	UO ₂ HPO ₄ ·4H ₂ O	U(VI)	-2,5000
Compreignacite	K ₂ U ₆ O ₁₉ ·11H ₂ O	U(VI)	37,1000
Eu(OH) ₃ (am)	Eu(OH) ₃	Eu(III)	17,6000
Eu(OH) ₃ (cr)	Eu(OH) ₃	Eu(III)	-21,7000
EuOHCO ₃ (cr)	EuOHCO ₃	Eu(III)	-21,7000
Fe(OH) ₃ (am)	Fe(OH) ₃	Fe(III)	5,0000
Fe(OH) ₃ (mic)	Fe(OH) ₃	Fe(III)	3,0000
Gibbsite	Al(OH) ₃	Al(III)	7,7559
Goethite	FeOOH	Fe(III)	-1,0000
Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Si(IV)	7,4350
Manganite	MnOOH	Mn(III)	25,3400
Metaschoepite	UO ₃ ·2H ₂ O	U(VI)	5,9600
MgSeO ₃ ·6H ₂ O(cr)	MgSeO ₃ ·6H ₂ O	Se(IV)	-5,8200
MnSeO ₃ ·2H ₂ O(cr)	MnSeO ₃ ·2H ₂ O	Se(IV)	-7,6000
Na ₆ Th(CO ₃) ₅ ·12H ₂ O(cr)	Na ₆ Th(CO ₃) ₅ ·12H ₂ O	Th(IV)	-42,2000
NaAm(CO ₃) ₂ ·5H ₂ O(cr)	NaAm(CO ₃) ₂ ·5H ₂ O	Am(III)	-21,0000
NaNpO ₂ CO ₃ ·3,5H ₂ O	NaNpO ₂ CO ₃ ·3,5H ₂ O	Np(V)	-11,0000
Ni ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O(s)	Ni ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Ni(II)	-28,1000
Ni(OH) ₂ (cr,beta)	Ni(OH) ₂	Ni(II)	11,0200
NiCO ₃ ·5,5H ₂ O(s)	NiCO ₃ ·5,5H ₂ O	Ni(II)	-7,5300
NiSeO ₃ ·2H ₂ O(cr)	NiSeO ₃ ·2H ₂ O	Se(IV)	-5,8000
NpO ₃ ·H ₂ O(cr)	NpO ₃ ·H ₂ O	Np(VI)	5,4700
NpO ₂ OH(am,fr)	NpO ₂ OH	Np(V)	5,3000
NpO ₂ OH(am,ag)	NpO ₂ OH	Np(V)	4,7000
Pd(OH) ₂ (s)	Pd(OH) ₂	Pd(II)	-3,3000
Portlandite	Ca(OH) ₂	Ca(II)	22,8000
Pu(HPO ₄) ₂ (am,hyd)	Pu(HPO ₄) ₂	Pu(IV)	-30,4500
PuO ₂ OH(am)	PuO ₂ OH	Pu(V)	5,0000
Pu(OH) ₃ (cr)	Pu(OH) ₃	Pu(III)	15,8000
PuO ₂ (OH) ₂ ·H ₂ O(cr)	PuO ₂ (OH) ₂ ·H ₂ O	Pu(VI)	5,5000
Pyrochroite	Mn(OH) ₂	Mn(II)	15,2000
TcO ₂ ·1,6H ₂ O(s)	TcO ₂ ·1,6H ₂ O	Tc(IV)	-8,4000
UF ₄ ·2,5H ₂ O(cr)	UF ₄ ·2,5H ₂ O	U(IV)	-30,1200
Zr(OH) ₄ (am,fr)	Zr(OH) ₄	Zr(IV)	-3,2400

⁵ Es werden die (englischen) Bezeichnungen aus /THO 14/ verwendet.

Tab. 6.2 Thermodynamische Daten für wasserstofffreie Festphasen /THO 14/

Festphase ⁶	Chemische Formel	Oxidationsstufe	log K
Am(CO ₃) _{1,5} (am,hyd)	Am(CO ₃) _{1,5}	Am(III)	-16,7000
Aragonite	CaCO ₃	Ca(II)	1,9928
As(cr)	As	As(0)	-40,9892
Baddeleyite	ZrO ₂	Zr(IV)	-7,0000
BaSeO ₃ (cr)	BaSeO ₃	Se(IV)	-6,5000
BaSeO ₄ (cr)	BaSeO ₄	Se(VI)	-7,5600
Calcite	CaCO ₃	Ca(II)	1,8490
Cassiterite	SnO ₂	Sn(IV)	-8,0000
Dolomite(dis)	CaMg(CO ₃) ₂	Ca(II), Mg(II)	4,1180
Dolomite(ord)	CaMg(CO ₃) ₂	Ca(II), Mg(II)	3,5680
Eu ₂ (CO ₃) ₃ (cr)	Eu ₂ (CO ₃) ₃	Eu(III)	-35,0000
EuF ₃ (cr)	EuF ₃	Eu(III)	-17,4000
Fe(cr)	Fe	Fe(0)	13,8226
FeCO ₃ (pr)	FeCO ₃	Fe(II)	-0,1211
Fluorite	CaF ₂	Ca(II)	-10,5997
Graphite	C	C(0)	-21,8192
Hausmannite	MnMn ₂ O ₄	Mn(II), Mn(III)	61,0300
Hematite	Fe ₂ O ₃	Fe(III)	1,1200
KNpO ₂ CO ₃ (s)	KNpO ₂ CO ₃	Np(V)	-13,1500
K ₃ NpO ₂ (CO ₃) ₂ (s)	K ₃ NpO ₂ (CO ₃) ₂	Np(V)	-15,4600
K ₄ NpO ₂ (CO ₃) ₃ (s)	K ₄ NpO ₂ (CO ₃) ₃	Np(VI)	-26,4000
Magnesite	MgCO ₃	Mg(II)	2,0410
Magnetite	FeFe ₂ O ₄	Fe(II), Fe(III)	10,0200
Mo(cr)	Mo	Mo(0)	19,6670
Molybdite	MoO ₃	Mo(VI)	12,0550
Na ₃ NpO ₂ (CO ₃) ₂ (cr)	Na ₃ NpO ₂ (CO ₃) ₂	Np(V)	-14,2200
NaAmO ₂ CO ₃	NaAmO ₂ CO ₃	Am(V)	-10,9000
Nb ₂ O ₅ (cr)	Nb ₂ O ₅	Nb(V)	24,3410
NbO ₂ (cr)	NbO ₂	Nb(IV)	7,9780
NiCO ₃ (cr)	NiCO ₃	Ni(II)	-11,0000
NiO(cr)	NiO	Ni(II)	12,4800
NpO ₂ (am,hyd)	NpO ₂	Np(IV)	-0,7000
NpO ₂ CO ₃ (s)	NpO ₂ CO ₃	Np(VI)	-14,6000
Pd(cr)	Pd	Pd(II)	-30,8000
PuO ₂ (hyd,ag)	PuO ₂	Pu(IV)	-2,3300
PuO ₂ CO ₃ (s)	PuO ₂ CO ₃	Pu(VI)	-14,6500
PuPO ₄ (s,hyd)	PuPO ₄	Pu(III)	-24,6000
Pyrolusite	MnO ₂	Mn(IV)	41,3800
Quartz	SiO ₂	Si(IV)	-3,7460
Rhodochrosite	MnCO ₃	Mn(II)	-0,8011
Rhodochrosite(syn)	MnCO ₃	Mn(II)	-0,0611
Rutherfordine	UO ₂ CO ₃	U(VI)	-14,7600
Se(cr)	Se	Se(IV)	-61,1500
Siderite	FeCO ₃	Fe(II)	-0,5612
SiO ₂ (am)	SiO ₂	Si(IV)	-2,7140
SnO ₂ (am)	SnO ₂	Sn(IV)	-7,3000
SrSeO ₃ (cr)	SrSeO ₃	Se(IV)	-6,3000
Strontianite	SrCO ₃	Sr(II)	1,0583
ThF ₄ (cr,hyd)	ThF ₄	Th(IV)	-31,8000
ThO ₂ (am,hyd,ag)	ThO ₂	Th(IV)	8,5000
ThO ₂ (am,hyd,fr)	ThO ₂	Th(IV)	9,3000
Tugarinovite	MoO ₂	Mo(IV)	29,9560
UO ₂ (am,hyd)	UO ₂	U(IV)	1,5000
Witherite	BaCO ₃	Ba(II)	1,7672

⁶ Es werden die (englischen) Bezeichnungen aus /THO 14/ verwendet.

6.2 Wasserstofffreie Festphasen

Da in einem Behälter mit hoch radioaktiven Stoffen aufgrund der Trocknung eine sehr geringe Feuchte in der Größenordnung von 1 – 10 g/m³ vorhanden ist /ELL 10/, sollten sich so gut wie keine Hydroxide oder wasserstoffhaltige Festphasen bilden. Daher werden in dieser Variationsrechnung ausschließlich Gleichgewichte ohne Hydroxide (VRoH) oder sonstige wasserstoffhaltige Festphasen berücksichtigt. Dies kann allerdings dazu führen, dass rechnerisch mehr Radionuklide bzw. Elemente in Lösung bleiben als im Basisfall (Kap. 6.1), da für einige Elemente in der thermodynamischen Datenbasis ausschließlich Hydroxide bzw. wasserstoffhaltige Festphasen und keine Oxide definiert sind. Dies führt dazu, dass in den geochemischen Modellrechnungen mit PHREEQC diese Stoffe auch nicht als Festphase gebildet werden können. Dies betrifft z. B. die Elemente Am, Tc, Al. Die berücksichtigten wasserstofffreien Festphasen sind in Tab. 6.2 dargestellt.

6.3 Reduzierung des Sättigungsindex als Ausfällungsgrenze

In dieser Variationsrechnung wird der Sättigungsindex (VRSI) als Ausfällungsgrenze auf SI = -10 reduziert (s. Kap. 4). Dadurch erfolgt die Ausfällung der Festphasen bereits bei einer sehr geringen Löslichkeit aus der hypothetischen Lösung. Dadurch soll erreicht werden, dass eine möglichst geringe Stoffmenge der Radionuklide bzw. der Elemente modelltechnisch in Lösung bleibt und nahezu vollständig in der Festphase vorliegt. Diese Variationsrechnung soll einen Behälter mit hoch radioaktiven Abfällen und seinem sehr geringen Lösungsanteil besser abbilden. Es werden die wasserstofffreien Festphasen aus der vorherigen Variationsrechnung VRoH verwendet.

6.4 Oxidierende Bedingungen

In dieser Variationsrechnung werden oxidierende (VROx) anstatt reduzierende Verhältnisse für das Modellinventar im Behälter angenommen. Dies soll einen Behälterdefekt simulieren, wodurch die hoch radioaktiven Abfälle einen Luftkontakt besitzen. Durch den Luftsauerstoff können Oxidationsprozesse stattfinden, welche die Bildung der Festphasen beeinflussen, da Metalle unterschiedlicher Oxidationsstufen andere Festphasen bilden. Die oxidierenden Bedingungen werden über die Eingabe eines begrenzten Gasvolumens in PHREEQC (Keyword: GAS_PHASE) umgesetzt (Abb. 6.1). Für das Gas wird die Zusammensetzung der Umgebungsluft angenommen /MÖL 03/.

Das Gasvolumen wird an das Luftvolumen eines Zwischenlagers angelehnt (ca. 1.650 m³ /EON 01/). Dabei wird angenommen, dass es sich bei einem Zwischenlager mit einem defekten Behälter um ein physikalisch abgeschlossenes System handelt, d. h. um ein System ohne weitere Wechselwirkungen mit seiner Umgebung /MES 10/.

```
GAS_PHASE
-fixed_pressure
-pressure          1.0
-volume           1650000
-temperature      25.0
CO2 (g)           0.000316
O2 (g)            0.2
N2 (g)            0.78
```

Abb. 6.1 PHREEQC-Code zur Implementierung des Gasvolumens

7 Ergebnisse mit Diskussion

7.1 Basisfall mit Modellinventar DWR-MOX

Die Modellrechnungen mit PHREEQC legen für den Basisfall das Modellinventar für DWR-MOX (s. Kap. 5) und die Randbedingungen nach Kap. 6.1 zugrunde. Die Ausfällung der Festphasen ($SI > 0$) wird für jeden Zeitpunkt separat berechnet und ergibt die Festphasenzusammensetzung. Insgesamt werden 19 unterschiedliche Festphasen mit Massen > 1 g gebildet (Abb. 7.1).

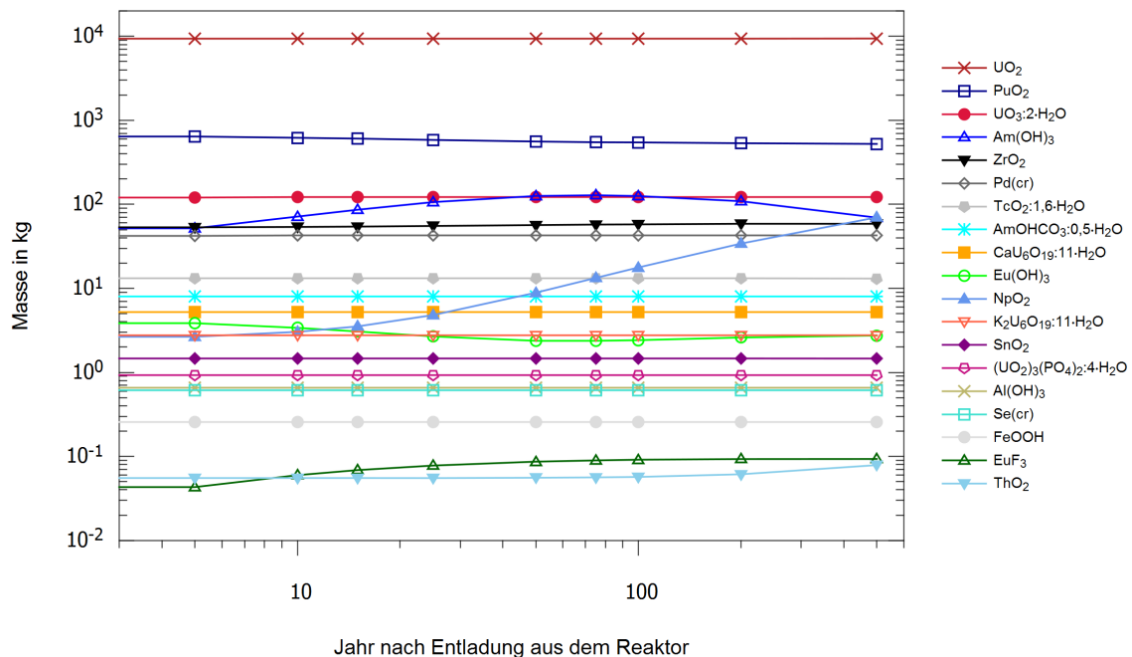


Abb. 7.1 Festphasenmasse zu spezifischen Zeitpunkten (Basisfall, DWR-MOX)

Aufgrund der großen Anzahl an Festphasen werden diese zur übersichtlicheren Darstellung und Beschreibung der Ergebnisse in Gruppen eingeteilt:

- Alle Festphasen ohne Aktinoide und ohne das Lanthanoid Eu (z. B. elementare Metalle, Metalloxide, -hydroxide)
- Festphasen mit dem Aktinoid U,
- Festphasen mit den Aktinoiden Pu, Np, Am und Th sowie dem Lanthanoid Eu.

Insgesamt liegen (ohne Aktinoide und ohne Lanthanoid Eu) in den Modellrechnungen zwei Metalle in elementarer Form (Pd, Se), drei Metalloxide (ZrO_2 , $TcO_2 \cdot 1,6H_2O$, SnO_2)

und zwei Metallhydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$, FeOOH) vor (Abb. 7.2). Die Festphasen mit den größten Massen sind ZrO_2 (ca. 50 kg) und elementares Pd (ca. 40 kg) sowie $\text{TcO}_2 \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}$ (ca. 15 kg). SnO_2 besitzt eine Masse von ca. 1,5 kg, alle sonstigen Festphasen liegen in geringeren Mengen (< 1 kg) vor ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Se}(\text{cr})$, FeOOH). Mit Ausnahme von ZrO_2 ändern sich die Festphasenmassen über den Zeitraum von 500 Jahren (Abb. 7.2) nur in sehr geringem Maß (< 1 %). Die Masse von ZrO_2 steigt über den Zeitraum von 500 Jahren um ca. 10 %.

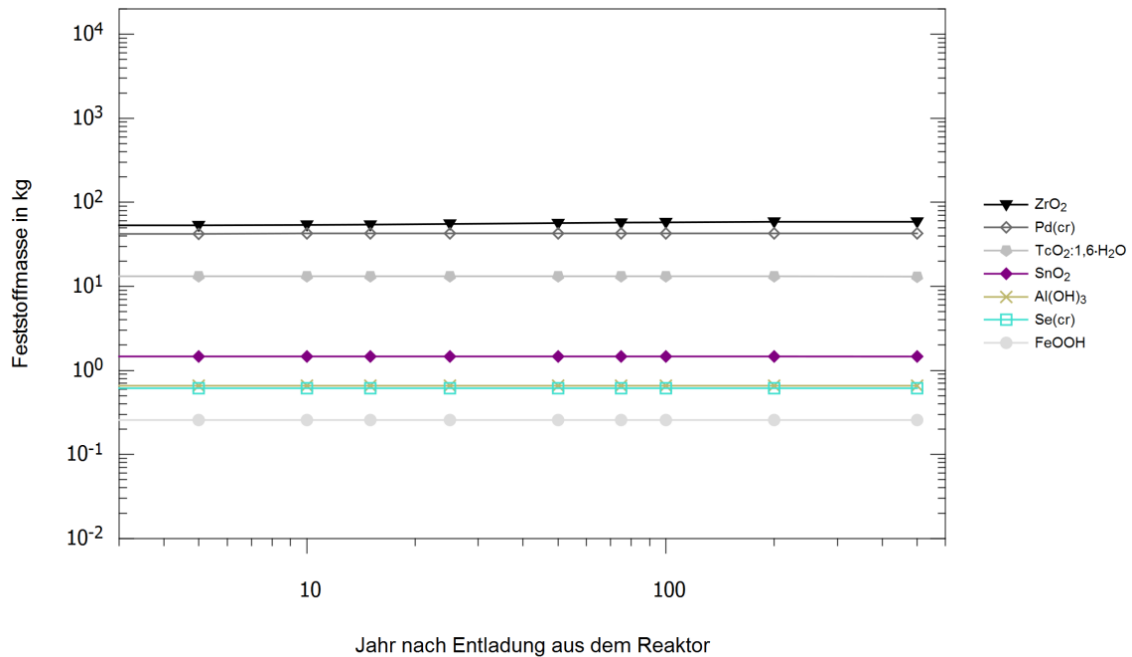


Abb. 7.2 Elementare Metalle, Metalloxide, -hydroxide in Festphasen zu spezifischen Zeitpunkten (Basisfall, DWR-MOX)

Abb. 7.3 zeigt die berechneten Massen der Festphasen mit PHREEQC und die elementspezifischen Massen des Modellinventars für Zr, Pd, Tc, Sn, Al, Se, Fe und As. Die Übereinstimmung zwischen Simulation (Linien) und Modellinventar (Symbole) bedeutet, dass die Elementmassen des Modellinventars in den Berechnungen mit PHREEQC vollständig als Festphasen vorliegen. Die Übereinstimmung ist mit Ausnahme von Tc und As sehr gut ($> 99,9$ %).

Die berechnete Masse der Festphase mit Tc beträgt lediglich ca. 2/3 (60 – 65 %) der Masse des Modellinventars. Die Bildungsreaktion der Festphase $\text{TcO}_2 \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}$ benötigt Wasser. Aufgrund des Ionenaktivitätsproduktes und der vergleichsweise hohen Löslichkeit von $\text{TcO}_2 \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}$ /RAR 99/ wird Tc nicht vollständig als $\text{TcO}_2 \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}$ ausgefällt, sondern ein Teil des Tc verbleibt in Lösung. Daher wird Tc nicht vollständig als Fest-

phase berechnet. Dieser Effekt ist durch den hohen hypothetischen Wasseranteil bedingt. Tatsächlich könnte im Behälter aufgrund des geringen Wasseranteils kein Tc in Lösung verbleiben bzw. als $TcO_2 \cdot 1,6H_2O$ ausgefällt werden.

As verbleibt vollständig in Lösung und wird im Basisfall nicht als $As(cr)$ ausgefällt. Dies ist bedingt durch den sehr geringen Anteil an As im Modellinventar.

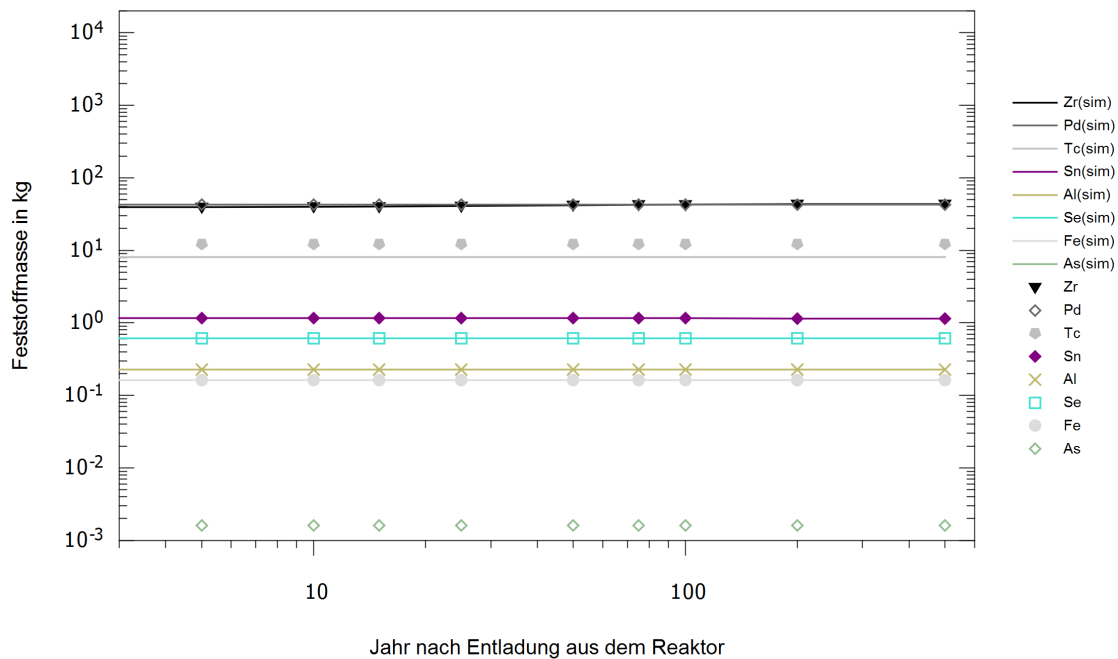


Abb. 7.3 Berechnete Feststoffmassen (Linien) und tatsächliche Massen des Modellinventars (Symbole) zu spezifischen Zeitpunkten (Basisfall, DWR-MOX)

Uran liegt überwiegend in vierwertiger Oxidationsstufe U(IV) als Urandioxid vor. Die Feststoffmasse des Urandioxids liegt bei ca. 9.350 kg und steigt bis zum Jahr 500 auf ca. 9.400 kg an. Gleichzeitig treten vier weitere uranhaltige Festphasen auf, die U(VI) beinhalten (Abb. 7.4). Die Massen der U(VI)-Phasen sind im Vergleich zu Urandioxid gering (ca. 1,8 Gew.-%). Aufsummiert beträgt die Masse an U(VI)-Phasen ca. 130 kg, davon liegt $UO_3 \cdot 2H_2O$ mit einer Masse von mehr als 120 kg vor.

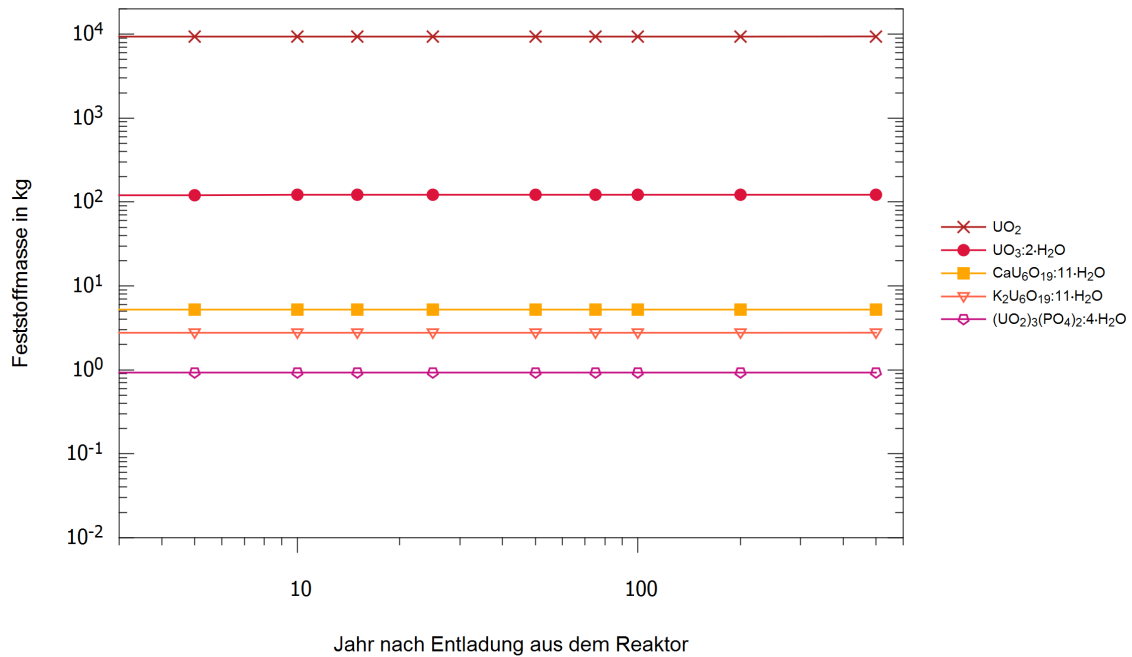


Abb. 7.4 Masse uranhaltiger Festphasen zu spezifischen Zeitpunkten (Basisfall, DWR-MOX)

Plutonium liegt vollständig als vierwertiges Pu(IV) in Form von PuO_2 vor und sinkt durch den radioaktiven Zerfall über den Zeitverlauf um ca. 20 % (Abb. 7.5). Neptunium und Thorium liegen in der Festphase ebenfalls vollständig als vierwertige Kationen in Oxidform vor, deren Massen nehmen zu, da sie Tochternuklide anderer Radionuklidketten sind (z. B. Americium-Reihe, Uran-Radium-Reihe).

Americium liegt mit einer anfänglichen Masse von ca. 50 kg überwiegend als $\text{Am}(\text{OH})_3$ vor. Bis zum Jahr 50 steigt die Masse auf ca. 135 kg an und nimmt anschließend wieder ab (Abb. 7.5). Sekundär liegt eine Verbindung von Americium mit Kohlenstoff ($\text{AmOHCO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) mit einer Masse von ca. 8 kg vor. Americium ist in der Festphase ausschließlich dreiwertig.

Europium liegt überwiegend als $\text{Eu}(\text{OH})_3$ vor und sinkt in seiner Masse in der Festphase von ca. 40 kg auf 30 kg (Abb. 7.5). Sekundär bildet sich in sehr geringer Menge (max. 0,1 kg) eine Verbindung mit Fluor (EuF_3). Europium ist in der Festphase ausschließlich dreiwertig.

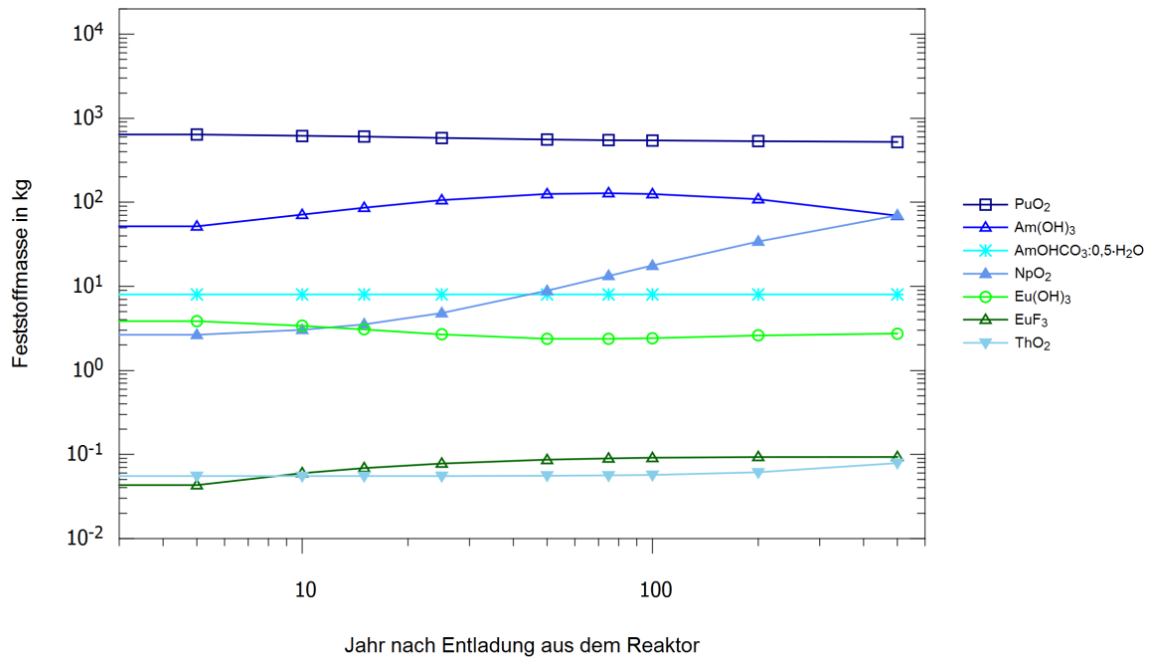


Abb. 7.5 Masse plutoniumhaltiger Festphasen sowie Eu, NpO₂ und ThO₂ zu spezifischen Zeitpunkten (Basisfall, DWR-MOX)

7.2 Basisfall mit Modellinventar für DWR-UO₂, SWR-UO₂ und SWR-MOX

Die geochemischen Modellrechnungen für die Brennelementtypen DWR-UO₂, SWR-UO₂ und SWR-MOX werden hier gemeinsam dargestellt, da die chemischen Zusammensetzungen der Modellinventare grundsätzlich ähnlich sind (s. Kap. 5) und (mit der gleichen thermodynamischen Datenbasis) ähnliche Resultate bzgl. der Festphasenzusammensetzung erhalten wurden.

PHREEQC berechnet für Brennelemente des Typs DWR-UO₂ 17 unterschiedliche Festphasen (Abb. 7.6). Überwiegend liegen die gleichen Festphasen wie für das Brennelement des Typs DWR-MOX vor. Nennenswert ist das Fehlen der Festphase UO₃:2H₂O (s. Abb. 7.4). U liegt nahezu vollständig in der Oxidationsstufe U(IV) in Form von UO₂ vor. U(VI)-haltige Festphasen werden wie weitere Festphasen mit kleineren Massen als 5 kg (Am(OH)₃, Eu(OH)₃, FeOOH, ThO₂) nur zeitlich vorübergehend gebildet. Hierbei handelt es sich möglicherweise um numerische Ungenauigkeiten der Berechnung, da eine sprunghafte Änderung der Festphasenzusammensetzung zwischen den spezifischen Zeitpunkten nicht erwartet wird.

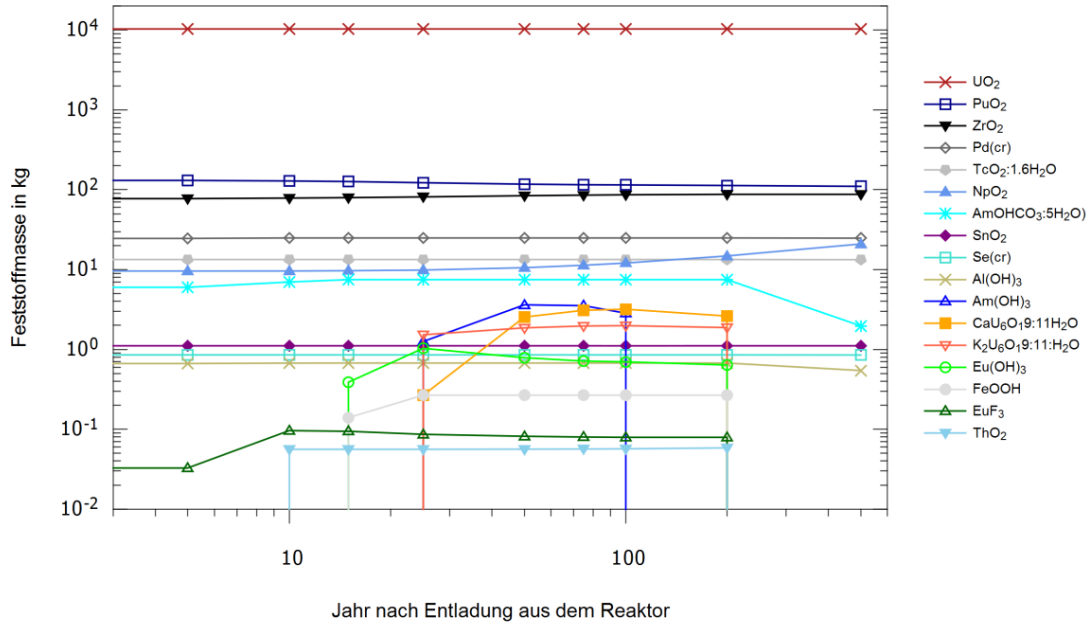


Abb. 7.6 Masse der Festphasen zu spezifischen Zeitpunkten (Basisfall, DWR- UO_2)

Für das Modellinventar des Brennelementtyps SWR-MOX werden 19 unterschiedliche Festphasen berechnet (Abb. 7.7). Primär liegt die Festphase UO_2 mit U(IV) vor. Die Festphasenzusammensetzung entspricht nahezu der des Typs DWR-MOX (s. Kap. 7.1). Allein die absoluten Massen der Festphasen unterscheiden sich geringfügig. Die Beschreibung aus Kap. 7.1 zu den Ergebnissen für DWR-MOX kann analog auf die Ergebnisse für SWR-MOX übertragen werden.

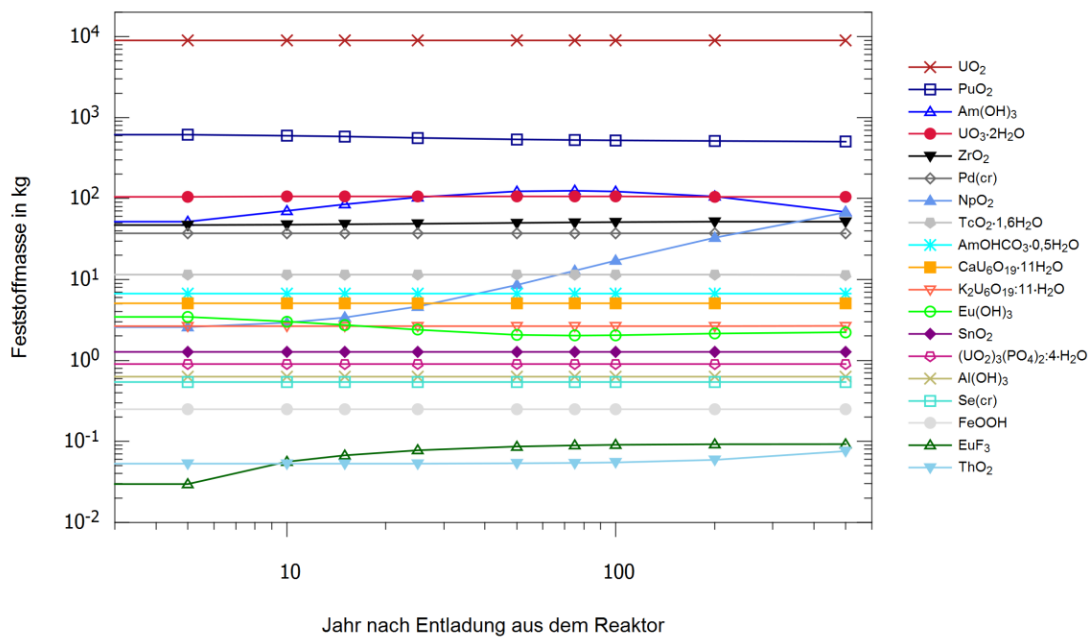


Abb. 7.7 Masse der Festphasen zu spezifischen Zeitpunkten (Basisfall, SWR-MOX)

Für das Modellinventar SWR- UO_2 werden insgesamt 19 unterschiedliche Festphasen gebildet (Abb. 7.8). Die bedeutendste Festphase für die Festphasenzusammensetzung ist – wie bei den anderen Ergebnissen – UO_2 . Weitere Veränderungen in der Festphasenzusammensetzung ähneln denen des DWR-MOX mit Ausnahme von Festphasen mit einer geringen Masse (insgesamt kleiner als 1 kg), die vernachlässigbar für die Festphasenzusammensetzung sind.

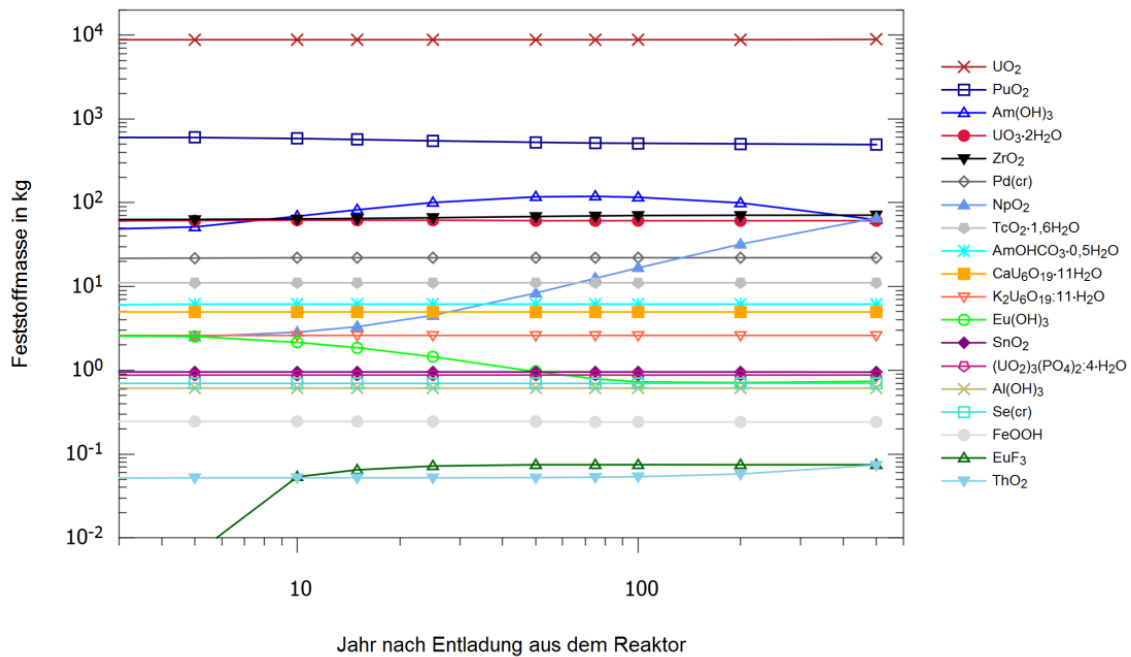


Abb. 7.8 Masse der Festphasen zu spezifischen Zeitpunkten (Basisfall, SWR- UO_2)

7.3 Vergleich des Basisfalls für alle Modellinventare

Die Modellrechnungen mit PHREEQC erfolgten mit den Randbedingungen des Basisfalls (s. Kap. 6.1) für vier unterschiedliche Modellinventare: DWR- UO_2 -, DWR-MOX-, SWR- UO_2 -, und SWR-MOX-BE (s. Kap. 5). Die Massen der Festphasen wurden für das Inventar von befüllten, charakteristischen Behältern berechnet (CASTOR[®] V/19 für DWR-BE und CASTOR[®] V/52 für SWR-BE).

Da für das Modellinventar DWR- UO_2 wahrscheinlich durch numerische Ungenauigkeiten vorübergehend keine U(VI)-haltige Festphasen (s. Kap. 7.2) gebildet werden, wird dieses Modellinventar in den weiteren Betrachtungen nicht berücksichtigt. Die numerischen Ungenauigkeiten könnten auf kleine Differenzen bei der Berechnung der Ladungsbilanz zurückzuführen sein.

Die berechnete Festphase mit dem größten auf die Masse bezogenen Anteil ist UO_2 (Abb. 7.9). DWR-MOX-, SWR-MOX- und SWR- UO_2 -BE weisen hierbei einen Anteil von ca. 91 Gew.-% UO_2 an den Festphasen auf. Der Anstieg an UO_2 in der Festphasenzusammensetzung ist mit dem Anstieg von Uran (wie z. B. U-236) über den Zeitverlauf im Modellinventar und der gleichzeitigen Abnahme von PuO_2 leicht zu erklären. U-236 ist ein Zerfallsprodukt von Pu-240, daher steigt z. B. für das Modellinventar DWR-MOX die Masse von UO_2 um 44 kg über 500 Jahre an. Die Masse von PuO_2 sinkt durch den radioaktiven Zerfall von Pu-240 z. B. für das Modellinventar DWR-MOX über 500 Jahre um ca. 115 kg. Ferner zerfällt das kurzlebige Pu-241 mit $T_{1/2} = 14$ a. Daher steigt der auf die Masse aller Festphasen bezogene Anteil an UO_2 über den Zeitverlauf von 500 Jahren.

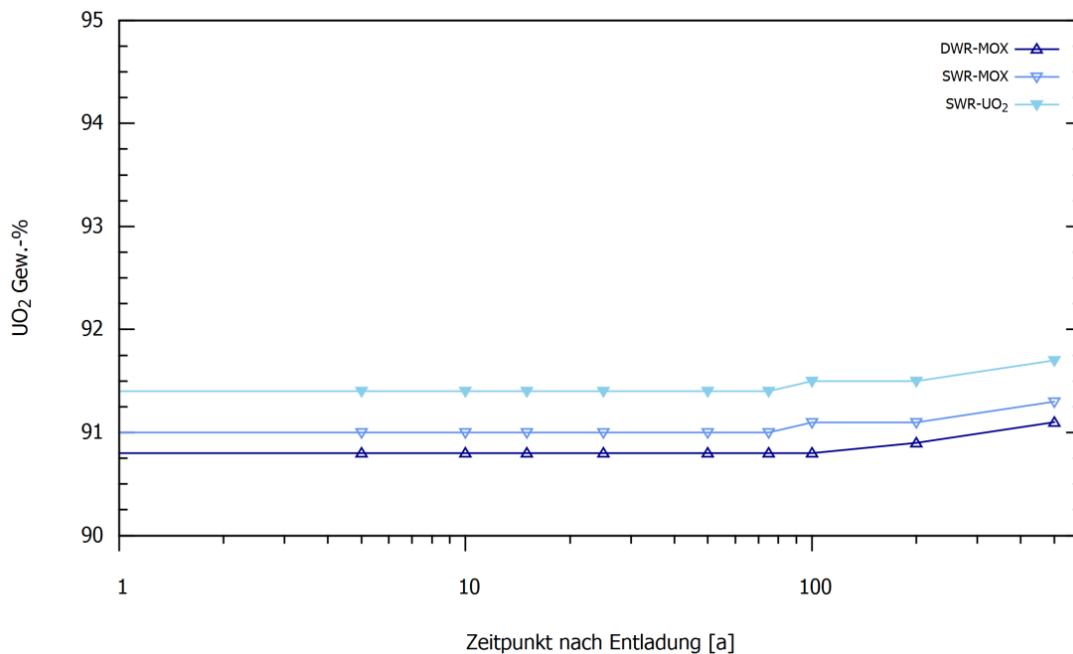


Abb. 7.9 UO_2 Gew.-% an der Festphase für spezifische Zeitpunkte unterschiedlicher BE-Typen

Die übrigen Festphasen ohne Uran besitzen einen Anteil von weniger als 10 Gew.-%. Dies sind überwiegend Pu- und Am-haltige Festphasen. Pu liegt als PuO_2 vor. Am wird mit allen Modellinventaren überwiegend in Form von $\text{Am}(\text{OH})_3$, und untergeordnet als $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ gebildet. Weitere Festphasen, die untergeordnet zu der Gesamtmasse beitragen, sind (in absteigender Reihenfolge) ZrO_2 , Pd, $\text{TcO}_2 \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}$ und NpO_2 .

Neben U(IV) werden weitere Festphasen mit U(VI) berechnet. Demzufolge müssen Redoxprozesse stattgefunden haben, die im Folgenden näher erläutert werden (wie

z. B. in Kap. 7.1 angesprochen). Dies betrifft vor allem die Oxidation von U(IV) zu U(VI) und die Reduktion von Pd(II) zu Pd(0) sowie in deutlich geringeren Anteilen die Reduktion von Se(IV) zu Se(0) sowie die Oxidationen von Fe(II) zu Fe(III) und von Eu(II) zu Eu(III). Daher wird die Ladungsbilanz berechnet, um die mit PHREEQC bestimmten Redoxreaktionen zu überprüfen (Tab. 7.1).

Tab. 7.1 Exemplarische Ladungsbilanz für den Basisfall (DWR-MOX)

Festphase	Redox	e-Differenz	Ø n [mol]	Ø e-n [mol]
UO ₃ · 2H ₂ O	U(IV) → U(VI)	+ 2 e-	375,89	+ 751,78
CaU ₆ O ₁₉ · 11H ₂ O	U(IV) → U(VI)	+ 12 e-	2,66	+ 31,92
Eu(OH) ₃	Eu(II) → Eu(III)	+ 1 e-	18,88	+ 18,88
K ₂ U ₆ O ₁₉ · 11H ₂ O	U(IV) → U(VI)	+ 12 e-	1,38	+ 16,56
(UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ · 4H ₂ O	U(IV) → U(VI)	+ 6 e-	0,87	+ 5,22
FeOOH	Fe(II) → Fe(III)	+ 1 e-	2,90	+ 2,90
EuF ₃	Eu(II) → Eu(III)	+ 1 e-	0,21	+ 0,21
Pd(cr)	Pd(II) → Pd(0)	- 2 e-	398,49	- 796,98
Se(cr)	Se(IV) → Se(0)	- 4 e-	7,79	- 31,16

Die bei den Oxidationen abgegebene Elektronen-Stoffmenge beträgt für das Modellinventar DWR-MOX im Basisfall nach Tab. 7.1 ca. 827,5 mol, die zur Reduktion benötigte ca. 828,1 mol. Dies entspricht einer Übereinstimmung von mehr als 99,92 % für die Elektronenbilanz der Redoxreaktionen in der Festphase. Es verbleibt geringfügig noch oxidiertes U(VI) und Eu(III) in der hypothetischen Lösung, sodass der Ausgleich der Ladungsbilanz gegeben ist.

Die Ladungsbilanz wird maßgeblich von der Oxidation des U(IV) zu U(VI) unter Bildung der Festphase UO₃ · 2H₂O und der Reduktion von Pd(II) zu Pd(0) unter Bildung von Pd(cr) bei (> 95 %) bestimmt. Die Bildung von CaU₆O₁₉ · 11H₂O (U(IV) zu U(VI) und Se(cr) (Se(IV) zu Se(0)) beeinflusst in geringerem Maße die Ladungsbilanz (< 5 %). Die Bildung weiterer Festphasen wirkt sich fast vernachlässigbar auf die Ladungsbilanz aus. Die Ergebnisse der exemplarisch berechneten Ladungsbilanz sind auf die weiteren betrachteten Modellinventare und deren zeitliche Änderung übertragbar.

Für die unterschiedlichen Modellinventare wurden (in relevanten Mengen, d. h. mehr als 1 kg) die gleichen Festphasen mit PHREEQC berechnet. Überwiegend variieren le-

diglich die Massen der Festphasen in Abhängigkeit vom Modellinventar, das sich infolge des radioaktiven Zerfalls zeitlich ändert. Die chemische Zusammensetzung der Modellinventare ist vergleichsweise ähnlich. Die Variationsrechnungen (Kap. 6.2 - 6.4) wurden nur für das Modellinventar DWR-MOX durchgeführt, da für die anderen Modellinventare vergleichbare Resultate erwartet werden. Das Modellinventar DWR-MOX wurde ausgewählt, da die Redoxreaktionen im Vergleich zu den anderen Modellinventaren am stärksten ausgeprägt sind.

7.4 Wasserstofffreie Festphasen

Die geochemischen Modellrechnungen dieser Variationsrechnung (VRoH, s. Kap. 6.2) legen das Modellinventar DWR-MOX (s. Kap. 5) und wasserstofffreie Festphasen zugrunde. Im Unterschied zum Basisfall werden keine Hydroxide und wasserhaltige Festphasen berücksichtigt, um den geringen Wasseranteil in einem Behälter für hochradioaktive Abfälle zu würdigen. Die ermittelte Festphasenzusammensetzung besteht aus 17 unterschiedlichen Festphasen (Abb. 7.10).

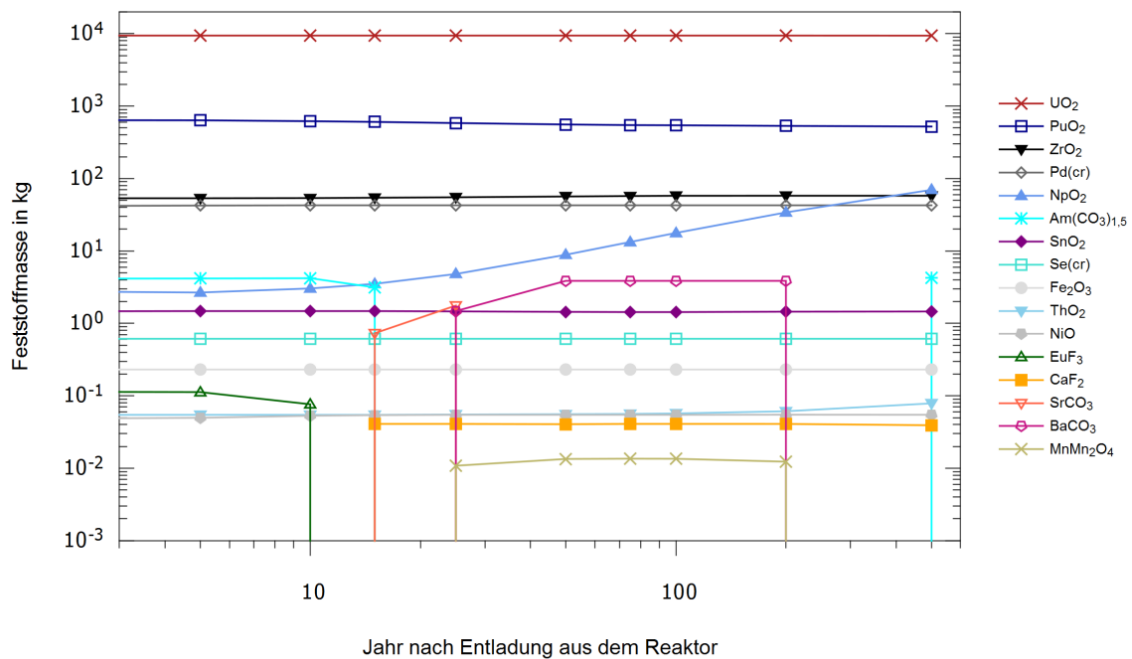


Abb. 7.10 Masse der Festphasen zu spezifischen Zeitpunkten (VRoH, DWR-MOX)

Auffällig sind die sprunghaften Änderungen in der Festphasenzusammensetzung zu den Zeitpunkten 15 a und 200 a (Abb. 7.10). Es werden zu spezifischen Zeitpunkten unterschiedliche fluor- und kohlenstoffhaltige Festphasen berechnet: Am(CO₃)_{1.5},

SrCO_3 und BaCO_3 bzw. Eu(III)F_3 und Ca(II)F_2 . Dies ist das Resultat aus ähnlichen Gleichgewichtskonstanten bei ähnlicher chemischer Zusammensetzung der kohlenstoffhaltigen Festphasen und bei der Berechnung der Ladungsbilanz (fluorhaltige Festphasen).

Aufgrund der großen Anzahl an unterschiedlichen Festphasen werden diese zur Beschreibung der Ergebnisse gruppiert dargestellt:

- Elementare Metalle, Metalloxide und –hydroxide mit Ausnahme von
- Festphasen mit den Aktinoiden und dem Lanthanoid Eu

Die erste Gruppe umfasst sieben elementare Metalle bzw. Metalloxide (Abb. 7.11). Die Massen der Festphasen ZrO_2 (ca. 50 – 60 kg) und Pd(cr) (ca. 40 kg) sind am größten, geringer ist SnO_2 mit ca. 1,5 kg. Alle weiteren Verbindungen besitzen deutlich geringere Massen unter 1 kg. Das Element Mn liegt nur vorübergehend als Festphase vor. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um ein numerisches Artefakt, da eine sprunghafte Festphasenzusammensetzung zwischen den spezifischen Zeitpunkten für MnMn_2O_4 nicht zu erwarten ist.

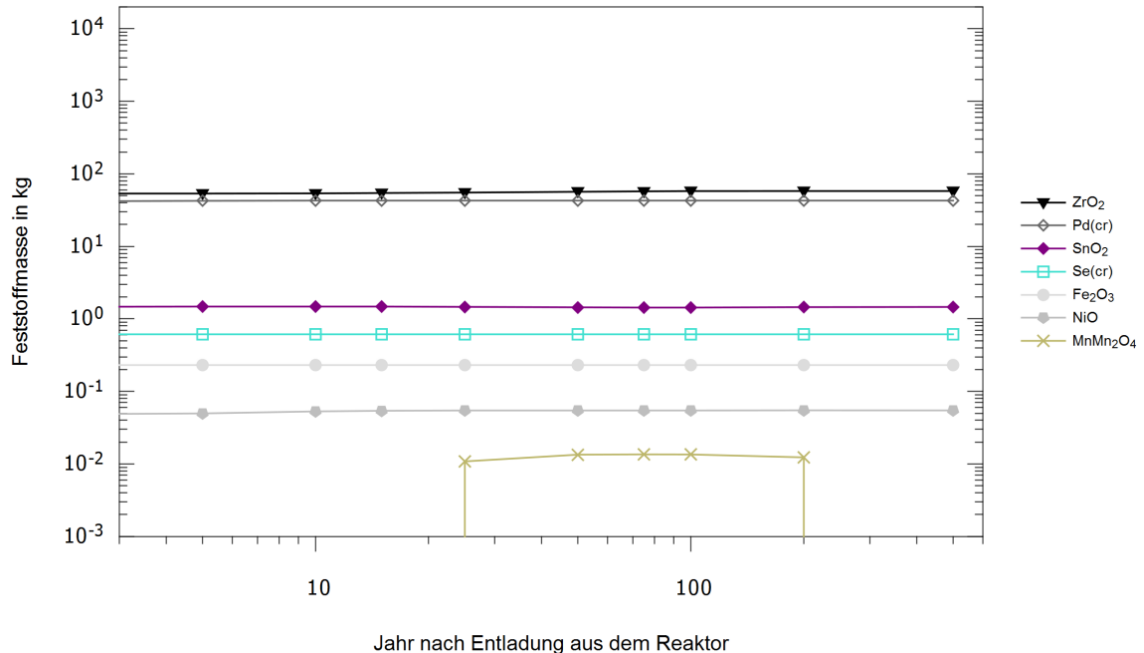


Abb. 7.11 Elementare Metalle und Metalloxide zu spezifischen Zeitpunkten (VROH, DWR-MOX)

Der Anteil der Festphasen in Abb. 7.11 ändert sich über den Zeitverlauf nur sehr geringfügig (ZrO_2 , $Pd(cr)$, SnO_2). Für Zr, Pd, Sn, Se und Ni liegt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten Massen in der Festphase und dem Modellinventar vor (Abb. 7.12).

Die berechnete Feststoffmasse von Fe liegt unterhalb der Masse von Fe des Modellinventars. Mn liegt nur vorübergehend in der Festphase vor, die berechnete Feststoffmasse stimmt für die Zeitpunkte, für die Mn gebildet wird, allerdings mit dem Modellinventar nahezu überein. As liegt im Modellinventar vor, wird aber zu keinem spezifischen Zeitpunkt in den Modellrechnungen als Festphase gebildet. Dies beruht auf der geringen Konzentration dieser Metalle und der Löslichkeit im hypothetischen Wasserangebot. Tatsächlich wird erwartet, dass auch diese Metalle über den gesamten Zeitverlauf als Festphase vorliegen.

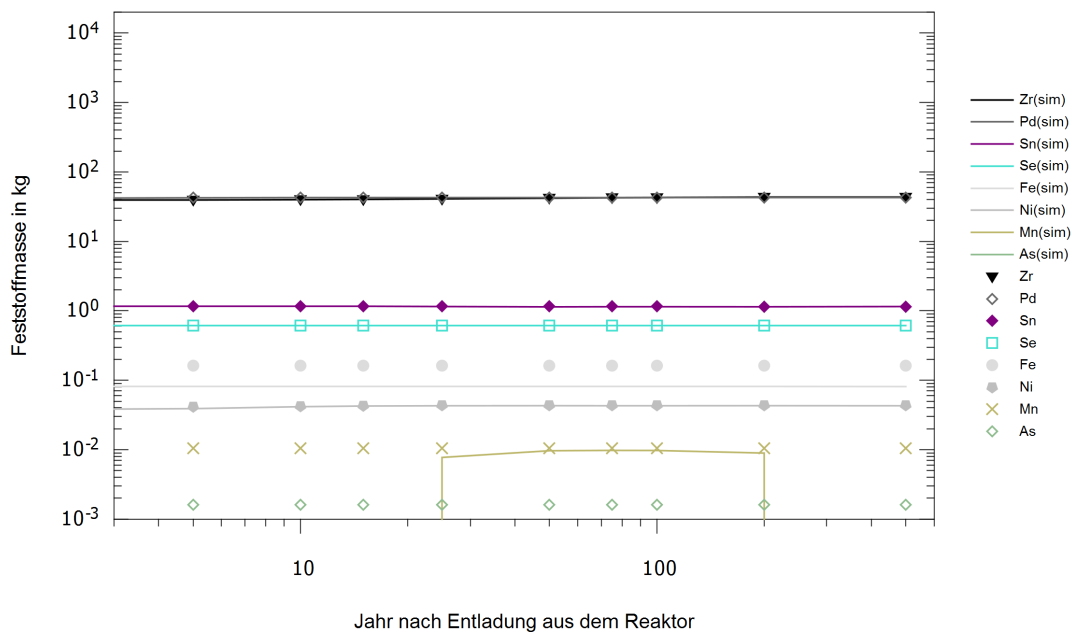


Abb. 7.12 Berechnete Feststoffmassen der Metalle (Linien) und tatsächliche Massen im Modellinventar (Symbole) zu spezifischen Zeitpunkten (VRoH, DWR-MOX)

Das Aktinoid U liegt über den gesamten Zeitverlauf als U(IV) in Form von UO_2 vor (Abb. 7.13). Mit leicht sinkender Feststoffmasse liegt über den Zeitverlauf das Aktinoid Pu(IV) als PuO_2 vor. Np(IV) liegt als NpO_2 vor und besitzt über den Zeitverlauf eine zunehmende Feststoffmasse.

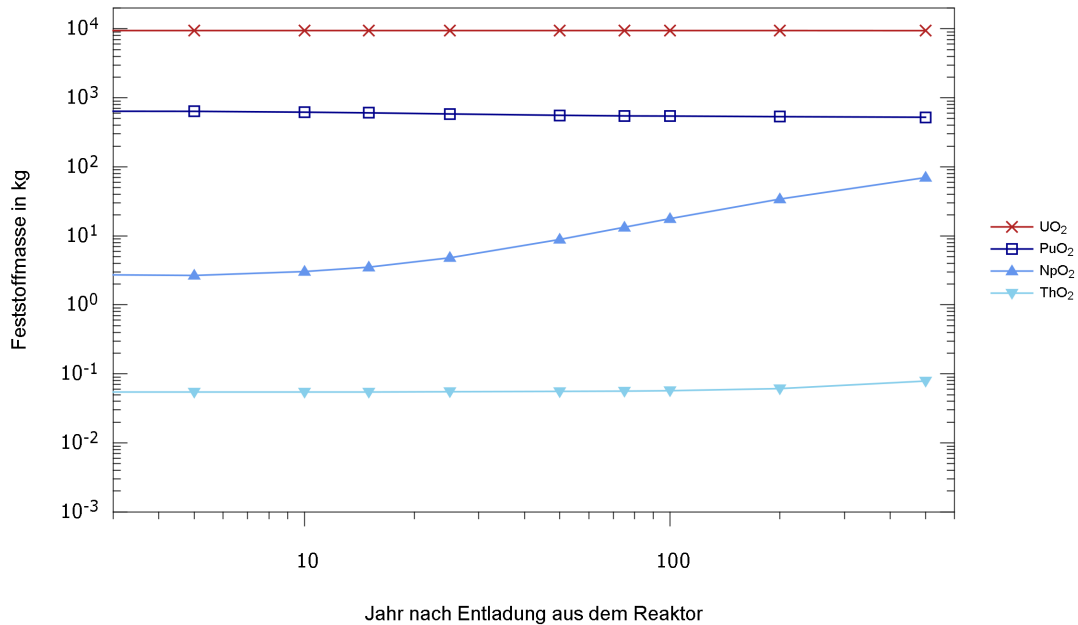


Abb. 7.13 Masse von U-, Pu-, Np- und Th-haltigen Festphasen (VRoH, DWR-MOX)

Die berechneten Massen der Festphasen für die Aktinoide U, Pu, Np und Th stimmen sehr gut mit den Massen des Modellinventars überein (Abb. 7.14). Der Unterschied zwischen der berechneten Feststoffmasse und den Massen des Modellinventars ist für diese Elemente geringer als 1 %.

Der Unterschied zwischen den berechneten Massen und denen des Modellinventars beträgt für Eu und Am mehr als 90 % (bei 10 bzw. 15 a). Zwischen 15 a und 500 a werden keine Festphasen mit Eu und Am gebildet. Wie zuvor beschrieben liegt dies an konkurrierenden kohlenstoffhaltigen Festphasen mit ähnlichen Gleichgewichtskonstanten ($\text{Am}(\text{CO}_3)_{1,5}$, SrCO_3 , BaCO_3) bzw. Festphasen mit Fluor ($\text{Eu}(\text{III})\text{F}_3$, $\text{Ca}(\text{II})\text{F}_2$). PHREEQC berechnet hier bereits bei geringen Abweichungen in der Lösungszusammensetzung verschiedene Festphasen.

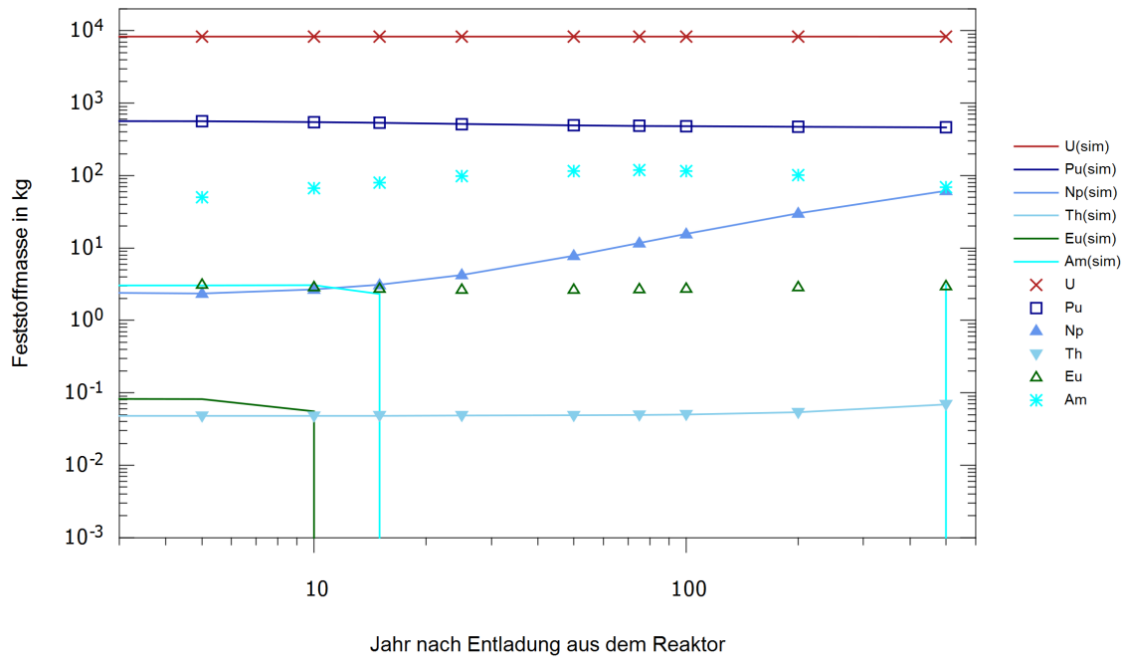


Abb. 7.14 Berechnete Feststoffmassen (Linien) und Massen im Modellinventar (Symbole) (VRoH, DWR-MOX)

Die Modellinventare besitzen aufgrund der sehr geringen Feuchte in einem Behälter für hoch radioaktive Abfälle (Größenordnung 1 – 10 g/m³ /ELL 10/) eine sehr geringe Massenkonzentration an Wasserstoff. Daher sollten keine Festphasen in nennenswerten Mengen auftreten, die Wasserstoff (z. B. als Hydroxid oder Kristallwasser) beinhalten. Allerdings kann, wie in Kap. 4 erläutert, aus programmtechnischen Gründen Sauerstoff nur als zweiwertiges Anion in Form von H₂O eingegeben werden. Daher wird die Stoffmenge von Wasserstoff in PHREEQC überschätzt.

Durch die Berücksichtigung ausschließlich wasserstofffreier Festphasen wird in einer Variationsrechnung eine Festphasenzusammensetzung simuliert, die ausschließlich elementare Festphasen und Oxide aufweist. Die berechneten Massen der Feststoffphasen stimmen sehr gut mit den Massen des Modellinventars überwiegend überein (s. Abb. 7.12, Abb. 7.14). Dies zeigt, dass eine Berechnung einer wasserstofffreien Festphasenzusammensetzung trotz der Annahme einer unrealistischen Wasserstoffmasse im Programm grundsätzlich möglich ist.

Der Unterschied zwischen der Berücksichtigung aller Festphasen und der ausschließlichen Berücksichtigung von wasserstofffreien Phasen zeigt sich in der Anzahl unterschiedlicher Festphasen. Für das Modellinventar DWR-MOX werden im Basisfall (unter

Berücksichtigung sämtlicher Festphasen) insgesamt 19 unterschiedliche Festphasen gebildet (s. Kap. 7.1), in der Variationsrechnung (mit ausschließlich wasserstofffreien Festphasen) sind es 17.

Uran wird z. B. im Basisfall als vierwertiges und sechswertiges Kation in der Festphase berechnet (UO_2 und z. B. $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). In der Variationsrechnung tritt Uran ausschließlich als U(IV) in Form von UO_2 auf. Die Oxidation von U(IV) zu U(VI) findet sich in der Variationsrechnung VRoH nicht in der Festphase wider, da keine thermodynamischen Daten für Festphasen mit U(VI) ohne Wasserstoff in der gewählten thermodynamischen Datenbasis vorliegen. Das oxidierte U(VI) verbleibt in der hypothetischen Lösungsmenge.

Einige Festphasen werden in den Variationsrechnungen im Gegensatz zum Basisfall nicht gebildet (wie z. B. für Am, Tc, Al), da keinerlei thermodynamische Daten für wasserstofffreie Festphasen mit diesen Elementen in der Datenbasis vorhanden sind. Der Verzicht auf Wasserstoff in den Modellrechnungen bedeutet lediglich einen Verzicht auf sich möglicherweise bildende Festphasen, die im Realfall in Gegenwart einer sehr geringen Lösungsmenge auch nur in sehr geringen Anteilen auftreten würden.

Die Entscheidung, ob entweder die Wasserstoffmasse in der Festphase überschätzt werden soll oder aber die Bildung von Festphasen mit bestimmten Elementen in den Festphasen gar nicht erfolgen soll, führt in beiden Alternativen zu Unsicherheiten in den Modellrechnungen. Nach Möglichkeit sollte eine Berücksichtigung möglichst vieler Elemente und Oxidationsstufen in der Festphase und eine (realitätsnahe) Darstellung der Festphasen erfolgen ohne die Wasserstoffmasse zu überschätzen. Hierzu sind eine konsistente, umfassende thermodynamische Datenbasis und ein entsprechender Code erforderlich.

7.5 Reduzierung des Sättigungsindex als Ausfällungsgrenze

In dieser Variationsrechnung wird der Sättigungsindex als Ausfällungsgrenze zur Bildung von Festphasen reduziert (hier $\text{SI} = -10$), sodass rechnerisch eine deutlich geringere Menge an Elementen in der Lösung verbleibt. Dadurch werden auch bei einer rechnerischen Untersättigung bis $\text{SI} = -10$ Festphasen gebildet. Hierdurch soll der Zustand abgebildet werden, dass der tatsächliche Wassergehalt im Behälter sehr gering

ist und daher keine Verbindungen in Lösung vorliegen sollten. Es werden ausschließlich wasserstofffreie Festphasen berücksichtigt

Insgesamt bilden sich rechnerisch 16 Festphasen (Abb. 7.15). Bis zum Zeitpunkt 25 a wird SrCO_3 , danach BaCO_3 gebildet. Der Grund für die Änderung des Ausfällungsverhaltens ist noch nicht abschließend geklärt, allerdings sind für beide Bildungsreaktionen die Gleichgewichtskonstanten sehr ähnlich ($\log K = 1,06$ bzw. $1,77$).

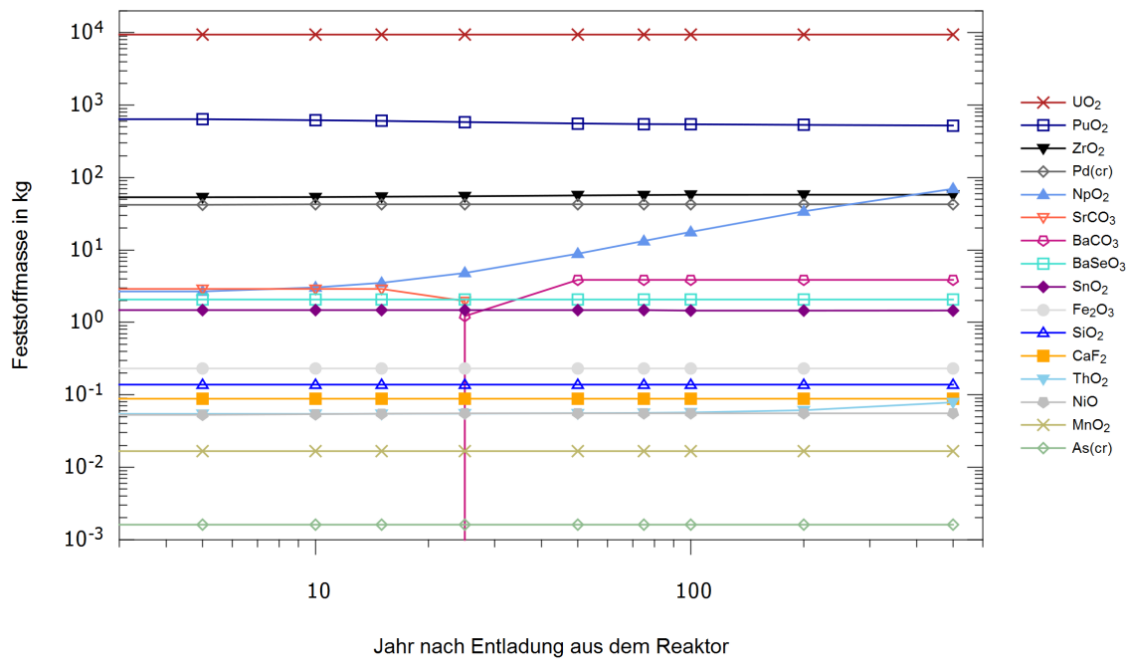


Abb. 7.15 Masse der Festphasen zu spezifischen Zeitpunkten (VRSI, DWR-MOX)

Zur Überprüfung, ob die Masse der berechneten Festphasen mit den Massen des Modellinventars übereinstimmen, wird das Modellinventar (Symbole) gegenüber den berechneten Massen der Festphasen (Linien) dargestellt (Abb. 7.16). Die Übereinstimmung zwischen den berechneten Massen der Elemente in Festphasen und den Massen der Elemente des Modellinventars ist für alle Elemente sehr gut, der Unterschied beträgt weniger als 0,5 %.

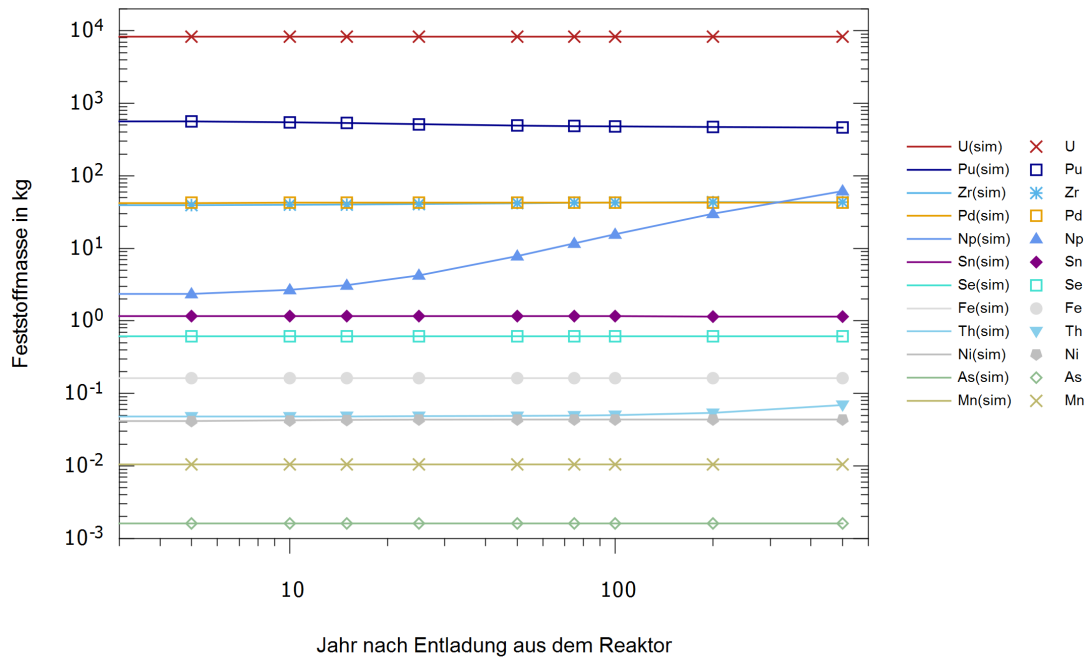


Abb. 7.16 Berechnete Feststoffmassen (Linien) und Massen des Modellinventars (Symbole) (VRSI, DWR-MOX)

Die Berechnung der Festphasenzusammensetzung erfolgt in PHREEQC über die Ausfällung von Festphasen aus einer Lösung oberhalb eines festzulegenden Wertes für den Sättigungsindex /PAR 13/. Die Ausfällung erfolgt (bei Vernachlässigung der Reaktionskinetik) üblicherweise (für tatsächliche Lösungen) ab einem SI größer null. Da in den Behältern allerdings keine Lösungen existieren sollten (bzw. unter Berücksichtigung der Restfeuchte nur in einer sehr geringen Menge), wurde dieser SI für alle Festphasen als Ausfällungsgrenze in einer Variationsrechnung herabgesetzt. Dadurch wurde erreicht, dass keine Elemente oder nur in sehr geringer Konzentration in der hypothetischen Lösung verbleiben. Durch das Herabsetzen des Sättigungsindex als Ausfällungsgrenze werden Festphasen auch bei einem sehr geringen Ionenaktivitätsprodukt gebildet und es wird dennoch ein thermodynamisches Gleichgewicht korrekt abgebildet.

Im Basisfall (mit einer SI-Ausfällungsgrenze für alle Festphasen von SI = 0) entsprechen die berechneten Massen der Feststoffphasen nicht vollständig den Massen des Modellinventars (s. Abb. 7.12). Hierzu gehören z. B. die Metalle Fe, Mn und As. In der Variationsrechnung mit SI = -10 als Ausfällungsgrenze zeigt der Vergleich zwischen den berechneten Feststoffmassen und den Massen im Modellinventar auch für Fe, Mn und As (bis zu 95,5 %, s. Abb. 7.16) eine sehr gute Übereinstimmung.

Das Herabsetzen des Sättigungsindex zur Ausfällung reduziert demnach den Massenanteil an Komponenten in der hypothetischen Lösung deutlich. Die Verwendung des Sättigungsindex als Ausfällungsgrenze bei der Bestimmung der Festphasenzusammensetzung mit PHREEQC ermöglicht es das Modellinventar praktisch vollständig als Festphasen darzustellen, sofern entsprechende thermodynamische Daten vorliegen.

7.6 Oxidierende Bedingungen

Das Modellinventar DWR-MOX (s. Kap. 5) wird in dieser Variationsrechnung entsprechend den Randbedingungen in Kap. 6.4 in Luftkontakt gesetzt und anschließend die Festphasenzusammensetzung berechnet. Es werden wie in den vorherigen Variationsrechnungen ausschließlich wasserstofffreie Festphasen berücksichtigt und der Sättigungsindex als Ausfällungsgrenze auf -10 herabgesetzt.

Insgesamt werden 14 unterschiedliche Festphasen gebildet (Abb. 7.17). Die Festphasen mit den größten Massen sind (in absteigender Reihenfolge) weiterhin UO_2 , PuO_2 , ZrO_2 und $\text{Pd}(\text{cr})$. Festphasen, die in den vorangegangenen Variationsrechnungen nicht in der Größenordnung aufgetreten sind, sind BaCO_3 und SrCO_3 . Diese treten bei der Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichtes aufgrund des Partialdrucks von $\text{CO}_2(\text{g})$ der Umgebungsluft auf.

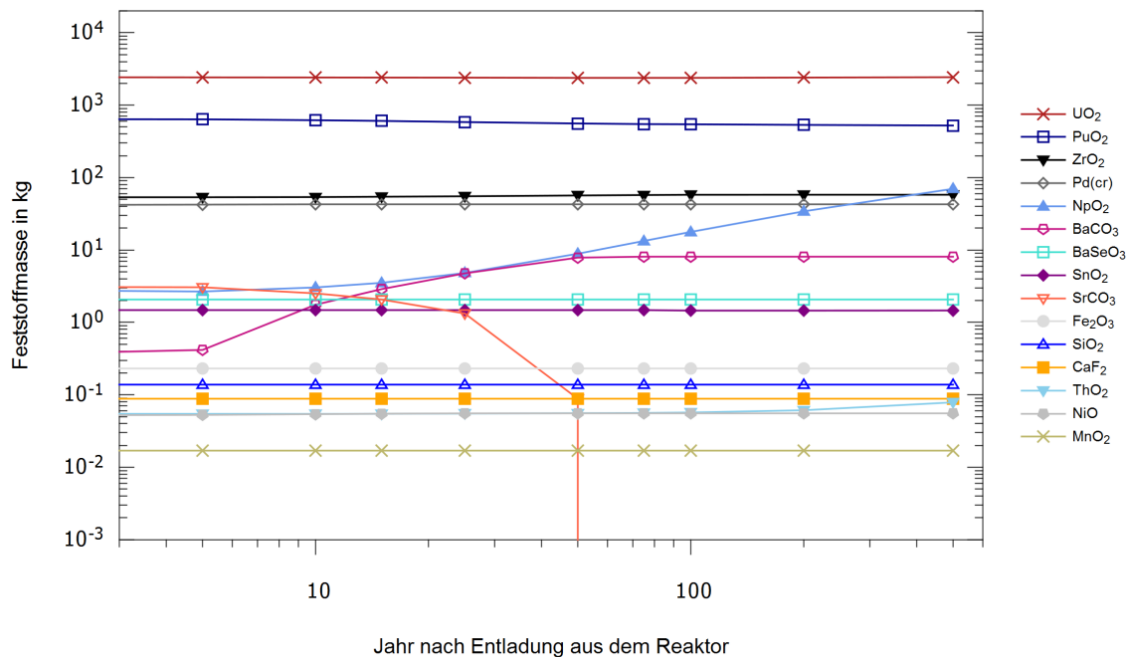


Abb. 7.17 Masse der Festphasen zu spezifischen Zeitpunkten (VROx, DWR-MOX)

Die in Abb. 7.18 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung (> 99 %) der berechneten Massen der Elemente in der Festphase (mit Ausnahme von Uran) mit den Massen des Modellinventars. Eine Erklärung für die Abweichung bei Uran wird nachfolgend dargestellt.

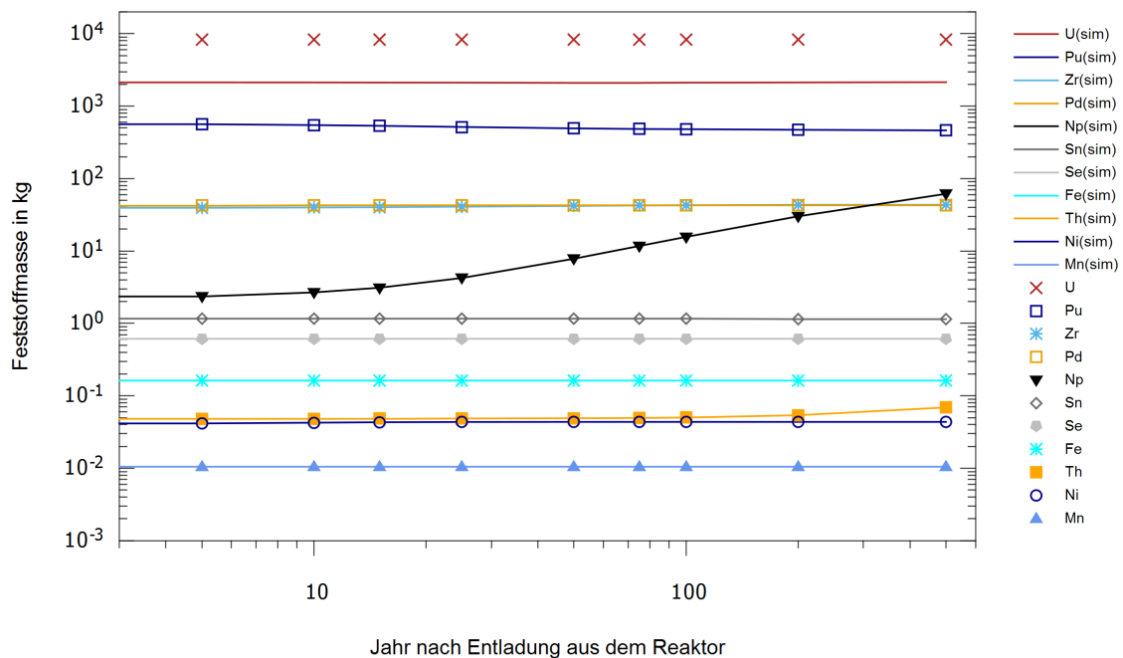


Abb. 7.18 Berechnete Feststoffmassen (Linien) und Massen im Modellinventar (Symbole) zu spezifischen Zeitpunkten (VROx, DWR-MOX)

Im Basisfall wurde angenommen, dass der Behälter intakt und luftdicht verschlossen ist. Daher wurden für die Eingabe der Modellinventare reduzierende Bedingungen gewählt und für die meisten Metalle eine niedrige Oxidationsstufe verwendet.

In der Variationsrechnung wurden oxidierende Bedingungen angenommen. Dies soll das Szenario eines beschädigten bzw. defekten Behälters würdigen, dessen Inhalt einen Kontakt mit der Atmosphäre besitzt. Dieser Luftkontakt wurde in PHREEQC umgesetzt, indem das thermodynamische Gleichgewicht mit einem Gasvolumen mit der Zusammensetzung der Umgebungsatmosphäre /MÖL 03/ berechnet wurde. Das begrenzte Gasvolumen entsprach dem Luftvolumen in einem Zwischenlager /EON 01/. Ein höheres Gasvolumen würde zu einer weiteren Oxidation führen z. B. von U(IV) zu U(VI) (vgl. Kap. 7.3).

Unter reduzierenden und oxidierenden Bedingungen werden unter den getroffenen Modellannahmen die gleichen Festphasen gebildet. Die Massen der meisten Festpha-

sen unterscheiden sich zwischen beiden Rechnungen nur geringfügig (< 1 kg). Die Ausnahmen sind UO_2 und C-haltige Festphasen.

Die Festphase U(IV)O_2 ist aufgrund der Oxidation mit dem begrenzt zur Verfügung stehenden Luftsauerstoff zu U(VI) um ca. 7.000 kg geringer als im Basisfall (s. Abb. 7.18). Eine Festphase mit U(VI) wird allerdings nicht ausgefällt, da in der thermodynamischen Datenbasis keine Daten für wasserstofffreie Festphasen mit U(VI) vorliegen. Demzufolge liegt U(VI) in dieser Variationsrechnung vollständig in der hypothetischen Lösung vor.

Als C-haltige Festphasen werden sowohl unter reduzierenden als auch oxidierenden Bedingungen BaCO_3 und SrCO_3 gebildet. Allerdings unterscheidet sich der Anteil an Kohlenstoff in der Festphase deutlich in den beiden Rechnungen. Im Basisfall werden die ca. 230 g Kohlenstoff des Modellinventars nahezu vollständig als Barium- bzw. Strontiumkarbonat ausgefällt (> 99,9 %), bei Luftkontakt werden insgesamt ca. 490 g Kohlenstoff als Barium- bzw. Strontiumkarbonat ausgefällt. Der deutliche Anstieg an Kohlenstoff in der Festphase resultiert aus der atmosphärischen Luft aufgrund des Anteils an $\text{CO}_2(\text{g})$. Die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichtes berücksichtigt gelöstes Kohlendioxid aus der Luft in Abhängigkeit des Partialdruckes als $\text{CO}_2(\text{aq})$, welches in Folgereaktionen mit Sr^{2+} bzw. Ba^{2+} ausgefällt wird.

7.7 Thermodynamischer Datensatz und Code

Sensitiv für alle Ergebnisse aus geochemischen Modellrechnungen sind die verwendeten thermodynamischen Daten. Daher ist notwendig eine geeignete thermodynamische Datenbasis in Abhängigkeit der Fragestellung auszuwählen. Hier wurde die thermodynamische Datenbasis „PSI/Nagra TDB 12/07“ /THO 14/ verwendet, die für Fragestellungen in der Endlagerung für radioaktive Abfälle entwickelt wurde und dementsprechend für Speziationsberechnungen mit vielen unterschiedlichen Elementen (inkl. Aktinide) geeignet erscheint. Die Ergebnisse zu den unterschiedlichen Modellinventaren sind grundsätzlich ähnlich, da für jede Variationsrechnung die gleiche thermodynamische Datenbasis als Grundlage verwendet wurde. Die Verwendung einer anderen thermodynamischen Datenbasis mit weiteren Elementen, Oxidationsstufen und Festphasen könnte die Ergebnisse zur Festphasenzusammensetzung beeinflussen. Grundsätzliche Änderungen der Ergebnisse werden nur erwartet, wenn weitere Festphasen ergänzt werden können.

Trotz der bereits umfangreichen thermodynamischen Datenbasis konnten einige Elemente aus den Modellinventaren (mit Massenkonzentrationen von mehr als 1 kg/t_{SM}) nicht berücksichtigt werden (z. B. Ru, Xe, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm). Deren Massenkonzentrationen sind vergleichbar mit der Massenkonzentration von Zr, das als Festphase mit PHREEQC berechnet wurde. Eine umfassendere thermodynamische Datenbasis würde die Belastbarkeit der Ergebnisse der Modellierung erhöhen.

Darüber hinaus ist eine thermodynamische Datenbasis mit einem Code, der explizit für Modellierung von Festkörperreaktionen geeignet ist (z. B. CHEMAPP), für die weitere Bearbeitung der Fragestellung zu empfehlen. Damit würden sich Annahmen, wie z. B. das hypothetische Wasserangebot oder Annahme eines negativen Sättigungsindex als Ausfallgrenze, erübrigen. Allerdings muss die Kompatibilität zwischen thermodynamischer Datenbasis und Code gewährleistet sein.

8 Fazit

PHREEQC ist ein Code, der für die Berechnung der geochemischen Zusammensetzung in Lösungen entwickelt und hier für die Bestimmung einer Festphasenzusammensetzung hoch radioaktiver Abfälle in einem Behälter mit einer sehr geringen Lösungsmenge verwendet wurde. Die vorgegebene und hypothetische Lösungsmenge in PHREEQC entsprach dem Sauerstoffanteil des Modellinventars. Damit wurde der Wasserstoffgehalt in der Festphase im Basisfall überschätzt.

Die Eingabe der tatsächlichen Lösungsmenge in einem beladenen Behälter für hoch radioaktive Abfälle würde in PHREEQC zu einer so stark übersättigten Lösung führen, dass das Programm aus numerischen Gründen abbricht und kein thermodynamisches Gleichgewicht berechnet werden kann.

Trotz dieses Unterschieds zwischen der eingegebenen und der tatsächlichen Lösungsmenge im Behälter erscheint die berechnete Festphasenzusammensetzung plausibel. Die Massen der Elemente in den ausgefallenen Festphasen entsprechen denen des Modellinventars. Nur ein geringer Anteil verbleibt in der hypothetischen Lösungsmenge. Auch die Veränderungen des Modellinventars durch den radioaktiven Zerfall und der Zusammensetzung wurden in den Festphasen erfolgreich abgebildet.

Eine Variationsrechnung schloss bei der Modellierung wasserstoffhaltige Festphasen aus, da die Bildung von Festphasen mit Hydroxiden bzw. mit Kristallwasser aufgrund des sehr geringen Feuchtegehaltes in Behälter und Abfallinventar tatsächlich nicht bzw. nur in sehr geringem Umfang auftritt. Allerdings ist hierfür die thermodynamische Datenbasis nicht ausreichend, um sämtliche Elemente und Oxidationsstufen des Modellinventars auch vollständig als wasserstofffreie Festphasen abzubilden. Daher blieben in der Variationsrechnung einige Elemente und Oxidationsstufen (z. B. U(VI)) des Modellinventars in der hypothetischen Lösung, obwohl eine Bildung als Festphase zu erwarten wäre.

Um einen gelösten Anteil rechnerisch gering zu halten, wurde in weiteren Variationsrechnungen der Wert des Sättigungsindex für die Ausfällung auf $SI = -10$ herabgesetzt. Der dann erhaltene Anteil der Elemente in der Festphase stimmt nahezu vollständig mit dem Modellinventar überein.

Bei Vorliegen einer geeigneten bzw. ausreichenden thermodynamischen Datenbasis und weiteren Annahmen kann PHREEQC somit zur Simulation der Zusammensetzung der Festphase auch bei geringen Lösungsmengen herangezogen werden. Dies ist auch für eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit bei Vorliegen geeigneter thermodynamischer Daten möglich.

9 Ausblick

Die vorliegende Studie verwendete PHREEQC /PAR 16/, da eine umfangreiche und konsistente thermodynamische Datenbasis /THO 14/ zur Verfügung stand. Eine Überprüfung dieser ersten Ergebnisse mit weiteren geochemischen Codes wäre in der Anwendung hilfreich. Geochemische Codes wie CHEMAPP /ERI 13/ existieren, die programmtechnisch auch ein thermodynamisches Gleichgewicht für Festphasen ohne die Annahme einer wässrigen Lösung berechnen können. Die thermodynamische Datenbasis von /THO 14/ ist allerdings nicht mit CHEMAPP kompatibel.

Die geochemischen Berechnungen sollten des Weiteren mit unterschiedlichen thermodynamischen Datenbasen erfolgen. Aus dem Vergleich können Rückschlüsse erzielt werden, inwiefern die Berechnung der Festphasenzusammensetzung von den thermodynamischen Daten beeinflusst wird (Sensitivitätsanalyse).

Auch mit der thermodynamischen Datenbasis von /THO 14/ konnten nicht alle Elemente und Oxidationsstufen des Modellinventars (wie z. B. Ru, Xe, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm) berücksichtigt werden. Weitere Entwicklungen sind langfristig an thermodynamischen Datenbasen notwendig. Eine konsistente und qualitätsgesicherte Datenbasis sollte sämtliche Elemente bzw. Radionuklide des Abfallinventars in unterschiedlichen Oxidationsstufen abdecken und eine Berechnung von wasserstofffreien Festphasen ermöglichen. Ein Beispiel hierfür ist das Vorhaben THEREDA /ALT 11/, das eine konsistente und qualitätsgesicherte Datenbasis für unterschiedliche Programmcodes für spezifische geochemische Systeme zur Verfügung stellt.

Das Redoxmilieu (reduzierend oder oxidierend) ist ebenfalls entscheidend für die Berechnung der Festphasenzusammensetzung. Die Elemente können in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen und bilden somit unterschiedliche Festphasen. Dies ist für die Ableitung eines Quellterms bei der Freisetzung von Radionukliden aus einem Behälter in einem zukünftigen Endlager von Interesse, da unterschiedliche Oxidationsstufen von Elementen die Löslichkeit erheblich beeinflussen, z. B. bei Luft- oder Lösungskontakt mit den hoch radioaktiven Abfällen. Auch hier besteht Aktualisierungs- und Entwicklungsbedarf.

Die hier verwendeten thermodynamischen Daten gelten für eine konstante Temperatur. Da Bildungsreaktionen von Festphasen stark temperaturabhängig sind, sollten die thermodynamischen Datenbasen mit temperaturabhängigen Koeffizienten erweitert

werden. Dies gilt insbesondere vor dem Hintergrund, dass es sich bei den hoch radioaktiven Abfällen um wärmeentwickelnde Abfälle handelt, auch wenn die Wärmeleistung über längere Zeiträume abnimmt.

Ferner ist der Einsatz weiterer geochemischer Codes zu Benchmark-Zwecken zu empfehlen. Hierfür ist allerdings eine Kompatibilität zwischen der thermodynamischen Datenbasis und dem geochemischen Code sicherzustellen.

Literaturverzeichnis

- /ALT 11/ Altmaier, M., Brendler, V., Bube, C., Neck, V., Marquardt, C., Moog, H.C., Richter, A., Scharge, T., Voigt, W., Wilhelm, S., Willms, T., Wollmann, G.: THEREDA - Thermodynamische Referenz-Datenbasis. Abschlussbericht, Hrsg.: Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-265, 863 S.: Braunschweig, 1. März 2011.
- /ATG 11/ Deutscher Bundestag (DBT) (Hrsg.): Entwurf eines Dreizehnten Gesetzes zur Änderung des Atomgesetzes. Gesetzentwurf der Fraktionen CDU/CSU und FDP, Drucksache, 17/6070, 8 S.: Berlin, 6. Juni 2011.
- /BFS 16/ Bundesamt für Strahlenschutz (BfS): Rückführung und Rücktransport aus der Wiederaufbereitung abgebrannter Brennelemente, Stand vom 24. Februar 2016, erreichbar unter http://www.bfs.de/DE/themen/ne/abfaelle/rueckfuehrung/rueckfuehrung_no_de.html.
- /BMU 10/ Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU): Sicherheitsanforderungen an die Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle, 22 S.: Bonn, 30. September 2010.
- /BMUB 15a/Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB): Programm für eine verantwortungsvolle und sichere Entsorgung bestrahlter Brennelemente und radioaktiver Abfälle (Nationales Entsorgungsprogramm), 26 S.: Bonn, August 2015.
- /BMUB 15b/Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB): Verzeichnis radioaktiver Abfälle. Bestand zum 31. Dezember 2014 und Prognose, 84 S.: Bonn, August 2015.
- /BOL 11/ Bollingerfehr, W., Filbert, W., Lerch, C., Tholen, M.: Endlagerkonzepte. Bericht zum Arbeitspaket 5. Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben, GRS-272, DBE TECHNOLOGY GmbH (DBETEC), 187 S., ISBN 978-3-939355-48-9, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH (Hrsg.): Köln, 2011.

- /COG 86/ Compagnie Générale des Matières Nucléaires (COGEMA): Specifications of Vitrified Residues Produced from Reprocessing at UP-2 or UP-3 La Hague Plants Second Series, 1. Juli 1986.
- /DÖR 12/ Dörr, S., Bollingerfehr, W., Filbert, W., Tholen, M.: In das Endlager eingebrachte Inventare an Metallen, Organika und weiteren Stoffen. Memo im Arbeitspaket 5. Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben, 65 S., DBE TECHNOLOGY GmbH (DBETEC): Peine, Oktober 2012.
- /ELL 10/ Ellinger, A., Geupel, S., Gewehr, K., Gmal, B., Hannstein, V., Hummelheim, K., Kilger, R., Schmidt, G., Spieth-Achtnich, A., Wagner, M.: Sicherheitstechnische Aspekte der langfristigen Zwischenlagerung von bestrahlten Brennelementen und verglastem HAW, Hrsg.: Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-A-3597, 408 S., 2010.
- /EON 01/ E.ON Kernkraft GmbH (Hrsg.): Kurzbeschreibung Zwischenlager-Kernkraftwerk Grohnde (ZL-KWG), 26 S.: Hannover, Januar 2001.
- /ERI 13/ Eriksson, G.: ChemApp. The Thermochemistry Library for your Software, 6.4.0, GTT-Technologies: Herzogenrath, Germany, 2013.
- /ESK 10/ Entsorgungskommission (ESK) (Hrsg.): Spezifikation der Fa. AREVA NC zu mittelradioaktiven verglasten Abfällen (CSD-B) aus der Wiederaufarbeitung von deutschen LWR-Brennelementen, Stellungnahme der Entsorgungskommission, 19 S.: Bonn, 9. Dezember 2010.
- /GNS 10/ GNS Gesellschaft für Nuklear-Service mbH (GNS): Ihre Anfrage zu Wiederaufbereitungsabfällen, die nach Deutschland zurückzuführen sind. An DBE TECHNOLOGY GmbH (DBETEC): Essen, 10. November 2010.
- /GNS 14a/ GNS Gesellschaft für Nuklear-Service mbH (GNS) (Hrsg.): CASTOR 1000/19® Transport- und Lagerbehälter für Brennelemente (VVER 1000), Stand vom November 2014, erreichbar unter <http://www.gns.de/language=de/24437/castor-1000-19>.
- /GNS 14b/ GNS Gesellschaft für Nuklear-Service mbH (GNS) (Hrsg.): CASTOR HAW28M® Transport- und Lagerbehälter für verglaste Abfälle, Stand vom

Dezember 2014, erreichbar unter
<http://www.gns.de/language=de/21535/castor-haw28m>.

/GNS 14c/ GNS Gesellschaft für Nuklear-Service mbH (GNS) (Hrsg.): CASTOR® V/19
Transport- und Lagerbehälter für Brennelemente (DWR), Stand vom April
2014, erreichbar unter <http://www.gns.de/language=de/21523/castor-v-19>.

/GNS 14d/ GNS Gesellschaft für Nuklear-Service mbH (GNS) (Hrsg.): CASTOR® V/52
Transport- und Lagerbehälter für Brennelemente (SWR), Stand vom April
2014, erreichbar unter <http://www.gns.de/language=de/21532/castor-v-52>.

/GNS 14e/ GNS Gesellschaft für Nuklear-Service mbH (GNS) (Hrsg.): CONSTOR®
Lösungen für Transport und Lagerung von Brennelementen, Stand vom
Dezember 2014, erreichbar unter
<http://www.gns.de/language=de/24439/constor>.

/GNS 15/ GNS Gesellschaft für Nuklear-Service mbH (GNS) (Hrsg.): Behälter für
hochradioaktive Abfälle, Stand vom Juni 2015, erreichbar unter
<http://www.gns.de/language=de/22739/referenzen>.

/HES 86/ Hesse, U., Denk, W., Deitenbeck, H.: OREST. Eine direkte Kopplung von
HAMMER und ORIGEN zur Abbrandsimulation von LWR-Brennstoffen.
Version 1984, GRS-63, 65 S., ISBN 3-923875-12-6, Gesellschaft für Anla-
gen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Garching, 1986.

/IAEA 09/ International Atomic Energy Agency: Regulations for the Safe Transport of
Radioactive Material. 2009 Edition, IAEA Safety Standards Series, Safety
Requirements No. TS-R-1, 159 S., ISBN 978-92-0-101909-7: Vienna, 2009.

/IUP 95/ Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances (IUPAC): Atomic
Weights of the Elements 1993, Journal of Physical and Chemical Refer-
ence Data, Bd. 24, Nr. 4, S. 1561–1576, 1995.

/KIE 12/ Kienzler, B., Altmaier, M., Bube, C., Metz, V.: Radionuclide Source Term
for HLW Glass, Spent Nuclear Fuel, and Compacted Hulls and End Pieces
(CSD-C Waste), KIT Scientific Reports, KIT-SR 7624, 92 S., ISBN 978-3-

86644-907-7, Karlsruher Institut für Technologie - Institut für Nukleare Entsorgung (KIT-INE): Karlsruhe, 2012.

- /KOM 16/ Kommission Lagerung hoch radioaktiver Abfallstoffe: Abschlussbericht der Kommission Lagerung hoch radioaktiver Abfallstoffe, K-Drs. 268, 683 S.: Berlin, 30. August 2016.
- /LAR 13/ Larue, J., Balthes, B., Fischer, H., Frieling, G., Kock, I., Navarro, M., Seher, H.: Radiologische Konsequenzenanalyse. Bericht zum Arbeitspaket 10, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben, GRS-289, 267 S., ISBN 978-3-939355-65-6, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Köln, 2013.
- /LER 11/ Lerch, C.: Thermische Behälterleistung in den Varianten B1 und C und Überprüfung der Einlagerung in der Variante B1. Memo zu Arbeitspaket 6. Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben, 28 S., DBE TECHNOLOGY GmbH (DBETEC): Peine, 12. Dezember 2011.
- /MER 08/ Merkel, J.B., Planer-Friedrich, B.: Grundwasserchemie. Praxisorientierter Leitfaden zur numerischen Modellierung von Beschaffenheit, Kontamination und Sanierung aquatischer Systeme, 2. Aufl., 242 S., Springer-Verlag: Berlin / Heidelberg, 2008.
- /MES 10/ Meschede, D., Vogel, H.: Gerthsen Physik, 24. Aufl., 1047 S., ISBN 9783642128936, Springer: Berlin, 2010.
- /MÖL 03/ Möller, D.: Luft. Chemie, Physik, Biologie, Reinhaltung, Recht, 750 S., ISBN 3-11-016431-0, de Gruyter: Berlin, 2003.
- /NEA 13/ Nuclear Energy Agency (NEA): Thermochemical Database (TDB) Project Publications. Chemical Thermodynamics Series. Review aus 2013, Stand vom 12. April 2016, erreichbar unter <https://www.oecd-nea.org/dbtdb/info/publications/>.
- /PAR 13/ Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J.: Description of input and examples for PHREEQC version 3. A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, U.S. Ge-

ological Survey Techniques and Methods 6-A43, 497 S., U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey: Denver, 2013.

- /PAR 16/ Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J.: PHREEQC. A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport and Inverse Geochemical Calculations, 3.3.5, U.S. Geological Survey (USGS): Reston, VA, U.S.A., 2016.
- /PEI 11/ Peiffer, F., McStocker, B., Gründler, D., Ewig, F., Thomauske, B., Havenith, A., Kettler, J.: Abfallspezifikation und Mengengerüst. Basis Ausstieg aus der Kernenergienutzung (Juli 2011). Bericht zum Arbeitspaket 3, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben, GRS-278, 89 S., ISBN 978-3-939355-54-0, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Köln, 2011.
- /PIN 00/ Pintat, T., Wellinger, K., Gimmel, P.: Werkstofftabellen der Metalle. Bezeichnung, Festigkeitswerte, Zusammensetzung, Verwendung und Lieferquellen, 8. Aufl., 840 S., ISBN 978-3-520-90208-5, Alfred Kröner Verlag: Stuttgart, 2000.
- /RAR 99/ Rard, J.A., Rand, M.H., Anderegg, G., Wanner, H.: Chemical Thermodynamics of Technetium. NEA-TDB, Hrsg.: Organization for Economic Cooperation and Development - Nuclear Energy Agency (OECD-NEA), 544 S.: Issy-les-Moulineaux, France, 11. Oktober 1999.
- /RSK 05/ Reaktor-Sicherheitskommission (RSK): Spezifikation der Fa. Areva/Cogema zu hochdruckkompaktierten radioaktiven Abfällen (CSD-C) aus der Wiederaufarbeitung von deutschen LWR-Brennelementen, RSK-Stellungnahme, 21 S., 8. September 2005.
- /THO 09/ Tholen, M.: Chemisch-toxische Stoffe in einem Endlager für hochradioaktive Abfälle (CHEMOTOX). AP II. Inventar chemotoxischer Stoffe, Hrsg.: DBE TECHNOLOGY GmbH (DBETEC), 63 S.: Peine, 31. August 2009.
- /THO 14/ Thoenen, T., Hummel, W., Berner, U., Curti, E.: The PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database 12/07, PSI Bericht, Hrsg.: Paul Scherrer Institut (PSI), 14-04, 416 S.: Villingen, Switzerland, Dezember 2014.

- /VKTA 11/ Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e. V. (VKTA):
Unterlagen zu den bestrahlten Brennstäben des RFR. An Gesellschaft für
Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, 17. November 2011.
- /VOL 13/ Volkmer, M.: Kernenergie Basiswissen, Hrsg.: Deutsches Atomforum e.V.
(DAtF), 94 S.: Berlin, November 2013.
- /WIL 16/ Williams, T., Kelley, C.: Gnuplot. 5.0.4, 2016.
- /WTI 08/ Wissenschaftlich Technische Ingenieurberatung GmbH (WTI) (Hrsg.):
CASTOR KNK. Datenblätter für die Behälterbeladungen 1 bis 4, Techni-
sche Notiz, T/WTI/08/029, 2. Aufl.: Jülich, 2008.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 3.1	CASTOR® V/19- /GNS 14c/ (links) und V/52-Behälter /GNS 14d/ (rechts)	14
Abb. 3.2	CASTOR® HAW28M-Behälter /GNS 14b/	15
Abb. 3.3	CASTOR® 1000/19-Behälter /GNS 14a/	15
Abb. 3.4	CONSTOR®-Behälter /GNS 14e/	16
Abb. 3.5	Technische Zeichnung eines POLLUX-10 Behälters (Maßangaben in mm) /THO 09/	17
Abb. 3.6	Technische Zeichnung einer BSK (Maßangaben in mm) /THO 09/	19
Abb. 3.7	Photographie /PEI 11/ (links) und schematische Darstellung /THO 09/ (rechts) einer CSD-V Kokille (Maßangaben in mm)	19
Abb. 4.1	Arbeitsmethodik bei der Anwendung von PHREEQC	21
Abb. 6.1	PHREEQC-Code zur Implementierung des Gasvolumens	36
Abb. 7.1	Festphasenmasse zu spezifischen Zeitpunkten (Basisfall, DWR-MOX)	37
Abb. 7.2	Elementare Metalle, Metalloxide, -hydroxide in Festphasen zu spezifischen Zeitpunkten (Basisfall, DWR-MOX)	38
Abb. 7.3	Berechnete Feststoffmassen (Linien) und tatsächliche Massen des Modellinventars (Symbole) zu spezifischen Zeitpunkten (Basisfall, DWR-MOX)	39
Abb. 7.4	Masse uranhaltiger Festphasen zu spezifischen Zeitpunkten (Basisfall, DWR-MOX)	40
Abb. 7.5	Masse plutoniumhaltiger Festphasen sowie Eu, NpO ₂ und ThO ₂ zu spezifischen Zeitpunkten (Basisfall, DWR-MOX)	41
Abb. 7.6	Masse der Festphasen zu spezifischen Zeitpunkten (Basisfall, DWR-UO ₂)	42
Abb. 7.7	Masse der Festphasen zu spezifischen Zeitpunkten (Basisfall, SWR-MOX)	42
Abb. 7.8	Masse der Festphasen zu spezifischen Zeitpunkten (Basisfall, SWR-UO ₂)	43
Abb. 7.9	UO ₂ Gew.-% an der Festphase für spezifische Zeitpunkte unterschiedlicher BE-Typen	44

Abb. 7.10	Masse der Festphasen zu spezifischen Zeitpunkten (VRoH, DWR-MOX).....	46
Abb. 7.11	Elementare Metalle und Metalloxide zu spezifischen Zeitpunkten (VRoH, DWR-MOX).....	47
Abb. 7.12	Berechnete Feststoffmassen der Metalle (Linien) und tatsächliche Massen im Modellinventar (Symbole) zu spezifischen Zeitpunkten (VRoH, DWR-MOX).....	48
Abb. 7.13	Masse von U-, Pu-, Np- und Th-haltigen Festphasen (VRoH, DWR-MOX).....	49
Abb. 7.14	Berechnete Feststoffmassen (Linien) und Massen im Modellinventar (Symbole) (VRoH, DWR-MOX).....	50
Abb. 7.15	Masse der Festphasen zu spezifischen Zeitpunkten (VRSI, DWR-MOX).....	52
Abb. 7.16	Berechnete Feststoffmassen (Linien) und Massen des Modellinventars (Symbole) (VRSI, DWR-MOX)	53
Abb. 7.17	Masse der Festphasen zu spezifischen Zeitpunkten (VROx, DWR-MOX).....	54
Abb. 7.18	Berechnete Feststoffmassen (Linien) und Massen im Modellinventar (Symbole) zu spezifischen Zeitpunkten (VROx, DWR-MOX)	55

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1	Erwartete Anzahl an Brennelementen unterteilt in Altersklassen für das Jahr 2050 /KOM 16/	4
Tab. 2.2	Spurenbestandteile im Kernbrennstoff /PEI 11/	5
Tab. 2.3	Materialzusammensetzung eines Hüllrohres (Zircaloy) /PEI 11/	6
Tab. 2.4	Zusammensetzung der Strukturteile für verschiedene Stahltypen /PEI 11/.....	7
Tab. 2.5	Verteilung der Kokillen auf Alterklassen zum Jahr 2050 /KOM 16/.....	9
Tab. 2.6	Zusammensetzung von Borosilikatglas /PEI 11/	10
Tab. 2.7	Mengengerüst abgebrannter Brennelemente aus Forschungs- und Prototypreaktoren /PEI 11/.....	10
Tab. 3.1	Bauteile mit Werkstoffen eines POLLUX-10 Behälters /PEI 11/	18
Tab. 3.2	Zusammensetzungen metallischer Werkstoffe (Tab. 3.1) eines POLLUX-10 Behälters, restliche Anteile sind Fe (bzw. Al für 3.0255) /PEI 11/.....	18
Tab. 5.1	Spezifikation der Kernbrennstoffe nach /PEI 11/	28
Tab. 5.2	Modellinventar in Massenkonzentrationen für DWR-MOX-BE.....	30
Tab. 6.1	Thermodynamische Daten für wasserstoffhaltige Festphasen /THO 14/.....	33
Tab. 6.2	Thermodynamische Daten für wasserstofffreie Festphasen /THO 14/	34
Tab. 7.1	Exemplarische Ladungsbilanz für den Basisfall (DWR-MOX)	45
Tab. A.1	Modellinventar mit Massenkonzentrationen für 19 DWR-UO ₂ -BE	74
Tab. A.2	Modellinventar mit Massenkonzentrationen für 52 SWR-MOX-BE.....	76
Tab. A.3	Modellinventar mit Massenkonzentrationen für 52 SWR-UO ₂ -BE	78
Tab. A.4	Verwendete thermodynamische Daten aus /THO 14/	79

Abkürzungsverzeichnis

AVM	Atelier Vitrification Marcoule
AVR	Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor Jülich
BE	Brennelement
BER II	Berliner Experimentierreaktor
BSK	Brennstabkokillen
CASTOR	Cask for Storage and Transport of Radioactive Materials
CCM	Cold Curieble Melter
CONSTOR	Concrete Storage Cask
CSD	Colis Standard des Dechet
CSD-B	Colis de Standard de Déchet Type B
CSD-C	Conteneur de Standard de Déchets Compacté
CSD-V	Conteneur de Standard de Déchets Vitrifiés
csv	Character-separated values
DWR	Druckwasserreaktor
EMIL	F&E zu Methoden und Instrumenten des LZSN
FRM II	Forschungsreaktor München II
FRMZ	Forschungsreaktor Mainz
FZJ	Forschungszentrum Jülich
GNS	Gesellschaft für Nuklear Service mbH
GWd	Gigawatt-Tage
IRF	Instant Release Fraction
KGR	Kernkraftwerk Greifswald
KKR	Kernkraftwerk Rheinsberg
KNK	Kompakte natriumgekühlte Kernreaktoranlage
LZNW	Langzeitsicherheitsnachweis
MTR	Material Test Reactor
MOX	Mischoxid
NAGRA	Nationalen Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle
NEA	Nuclear Energy Agency
NS	Nuklear angetriebenes Forschungsschiff
PSI	Paul Scherer Institut
PUREX	Plutonium-Uranium-Recovery by Extraction
RAD	Recommended Application Data
SD	Supplemental Data
SI	Sättigungsindex
SWR	Siedewasserreaktor
t_{SM}	Tonne Schwermetall
THTR	Thorium-Hochtemperaturreaktor
TLK	Trockenlagerkannen
VKTA	Vereins für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V.
VR	Variationsrechnung
VRoH	Variationsrechnung mit ausschließlich wasserstofffreien Festphasen
VRoX	Variationsrechnung mit oxidierenden Bedingungen
VRSI	VR mit verringertem Sättigungsindex als Ausfällungsgrenze
VSG	Vorläufige Sicherheitsanalyse Gorleben
WWER	Wasser-Wasser-Energiereaktor

A Anhang

A.1 Modellinventar DWR-UO₂

Das Brennelement eines Druckwasserreaktors des Typs UO₂ (DWR-UO₂-BE) besitzt eine mittlere Schwermetallmasse von 0,5153 t_{SM} /KOM 16/. Die überwiegende Anzahl an DWR-UO₂-BE in Zwischenlagern in Deutschland befinden sich in Behältern des Typs CASTOR[®] V/19 /GNS 15/. Ein CASTOR[®] V/19 enthält 19 Brennelemente /GNS 14c/. Somit wird die Masse eines Radionuklides für einen CASTOR[®] V/19 wie folgt berechnet.

$$m_{RN} = 19 \cdot 0,5153 t_{SM} \cdot c_{RN} \quad (9.1)$$

m_{RN}	Masse des Radionuklides [g]
c_{RN}	Massenkonzentration des Radionuklides [g/t _{SM}]

Das Modellinventar von 19 DWR-UO₂-BE hat eine Sauerstoffmasse von $1,317 \cdot 10^{06}$ g. Dies entspricht einer hypothetischen Wassermasse von $1,483 \cdot 10^{06}$ g (unter Berücksichtigung der Masse des Wasserstoffs).

Die Massenkonzentrationen der Radionuklide bzw. Elemente eines DWR-UO₂-BE im Verhältnis zur Wassermasse kg_{H₂O} zeigt Tab. A.1.

Tab. A.1 Modellinventar mit Massenkonzentrationen für 19 DWR-UO₂-BE

Element	c_{RN} zum Zeitpunkt nach Entladung [g/kg _{H2O}]						
	0 a	25 a	50 a	75 a	100 a	200 a	500 a
U	6,14E+03	6,14E+03	6,14E+03	6,14E+03	6,14E+03	6,14E+03	6,14E+03
Pu	8,11E+01	7,33E+01	7,03E+01	6,92E+01	6,86E+01	6,75E+01	6,61E+01
Zr	3,83E+01	4,06E+01	4,20E+01	4,27E+01	4,32E+01	4,36E+01	4,36E+01
Mo	3,58E+01	3,67E+01	3,67E+01	3,67E+01	3,67E+01	3,67E+01	3,67E+01
Cs	3,05E+01	2,28E+01	1,96E+01	1,77E+01	1,67E+01	1,55E+01	1,54E+01
Ba	1,63E+01	2,39E+01	2,71E+01	2,90E+01	3,00E+01	3,12E+01	3,13E+01
Pd	1,50E+01	1,67E+01	1,67E+01	1,67E+01	1,67E+01	1,67E+01	1,67E+01
Sr	9,40E+00	6,62E+00	5,23E+00	4,47E+00	4,07E+00	3,63E+00	3,59E+00
Tc	8,36E+00	8,39E+00	8,39E+00	8,39E+00	8,39E+00	8,38E+00	8,37E+00
Np	6,35E+00	5,87E+00	6,28E+00	6,72E+00	7,17E+00	8,81E+00	1,24E+01
I	2,24E+00	2,18E+00	2,18E+00	2,18E+00	2,18E+00	2,18E+00	2,18E+00
Am	2,07E+00	1,06E+01	1,28E+01	1,31E+01	1,29E+01	1,13E+01	7,57E+00
Eu	1,80E+00	1,43E+00	1,41E+00	1,42E+00	1,43E+00	1,47E+00	1,49E+00
Cm	9,96E-01	3,41E-01	1,62E-01	9,34E-02	6,67E-02	4,98E-02	4,81E-02
Sn	5,94E-01	5,91E-01	5,90E-01	5,90E-01	5,89E-01	5,89E-01	5,88E-01
Se	5,74E-01	5,74E-01	5,74E-01	5,74E-01	5,74E-01	5,74E-01	5,74E-01
Nb	3,05E-01	1,13E-04	1,98E-04	2,83E-04	3,68E-04	7,07E-04	1,72E-03
Br	2,23E-01	2,22E-01	2,22E-01	2,22E-01	2,22E-01	2,22E-01	2,22E-01
Al	1,57E-01	1,57E-01	1,57E-01	1,57E-01	1,57E-01	1,57E-01	1,57E-01
C	1,48E-01	1,48E-01	1,48E-01	1,48E-01	1,48E-01	1,48E-01	1,48E-01
Fe	1,13E-01	1,13E-01	1,13E-01	1,13E-01	1,13E-01	1,13E-01	1,13E-01
K	7,49E-02	7,49E-02	7,49E-02	7,49E-02	7,49E-02	7,49E-02	7,49E-02
Ca	7,43E-02	7,43E-02	7,43E-02	7,43E-02	7,43E-02	7,43E-02	7,43E-02
Si	4,51E-02	4,51E-02	4,51E-02	4,51E-02	4,51E-02	4,51E-02	4,51E-02
Mg	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02
P	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02
Na	3,74E-02	3,74E-02	3,74E-02	3,74E-02	3,74E-02	3,74E-02	3,74E-02
Cl	3,39E-02	3,39E-02	3,39E-02	3,39E-02	3,39E-02	3,39E-02	3,39E-02
Th	3,31E-02	3,32E-02	3,34E-02	3,35E-02	3,37E-02	3,46E-02	3,78E-02
F	3,00E-02	3,00E-02	3,00E-02	3,00E-02	3,00E-02	3,00E-02	3,00E-02
N	2,98E-02	2,98E-02	2,98E-02	2,98E-02	2,98E-02	2,98E-02	2,98E-02
Ni	2,78E-02	3,26E-02	3,27E-02	3,27E-02	3,27E-02	3,27E-02	3,27E-02
Li	7,59E-03	7,59E-03	7,59E-03	7,59E-03	7,59E-03	7,59E-03	7,59E-03
Mn	7,16E-03	7,19E-03	7,19E-03	7,19E-03	7,19E-03	7,19E-03	7,19E-03
B	3,08E-03	3,08E-03	3,08E-03	3,08E-03	3,08E-03	3,08E-03	3,08E-03
As	1,23E-03	1,21E-03	1,21E-03	1,21E-03	1,21E-03	1,21E-03	1,21E-03

A.2 Modellinventar SWR-MOX

Das Brennelement eines Siedewasserreaktors des Typs SWR-MOX (SWR-MOX-BE) besitzt eine mittlere Schwermetallmasse von $0,176 t_{SM}$ /KOM 16/. Die überwiegende Anzahl an SWR-MOX-BE in Zwischenlagern in Deutschland befinden sich in Behältern des Typs CASTOR[®] V/52 /GNS 15/. Ein CASTOR[®] V/52 enthält 52 Brennelemente /GNS 14c/. Somit wird die Masse eines Radionuklides für einen CASTOR[®] V/52 wie folgt berechnet.

$$m_{RN} = 52 \cdot 0,176 t_{SM} \cdot c_{RN} \quad (9.2)$$

m_{RN} Masse des Radionuklides [g]
 c_{RN} Massenkonzentration des Radionuklides [g/ t_{SM}]

Das Modellinventar von 52 SWR-MOX-BE hat eine Sauerstoffmasse von $1,313 \cdot 10^6$ g. Dies entspricht einer hypothetischen Wassermasse von $1,478 \cdot 10^6$ g (unter Berücksichtigung der Masse des Wasserstoffs).

Die Massenkonzentrationen der Radionuklide bzw. Elemente eines SWR-MOX-BE im Verhältnis zur Wassermasse kg_{H_2O} zeigt Tab. A.2.

Tab. A.2 Modellinventar mit Massenkonzentrationen für 52 SWR-MOX-BE

Element	c_{RN} zum Zeitpunkt nach Entladung [g/kg _{H2O}]						
	0 a	25 a	50 a	75 a	100 a	200 a	500 a
U	5,97E+03	5,98E+03	5,98E+03	5,98E+03	5,98E+03	5,98E+03	5,99E+03
Pu	2,72E+02	2,42E+02	2,31E+02	2,27E+02	2,25E+02	2,21E+02	2,16E+02
Zr	2,50E+01	2,61E+01	2,68E+01	2,71E+01	2,73E+01	2,75E+01	2,76E+01
Mo	3,01E+01	3,06E+01	3,06E+01	3,06E+01	3,06E+01	3,06E+01	3,06E+01
Cs	3,14E+01	2,49E+01	2,19E+01	2,03E+01	1,93E+01	1,83E+01	1,81E+01
Ba	1,44E+01	2,09E+01	2,38E+01	2,55E+01	2,64E+01	2,75E+01	2,76E+01
Pd	2,49E+01	2,69E+01	2,69E+01	2,69E+01	2,69E+01	2,69E+01	2,69E+01
Sr	4,58E+00	3,24E+00	2,56E+00	2,20E+00	2,00E+00	1,79E+00	1,77E+00
Tc	7,65E+00	7,67E+00	7,67E+00	7,67E+00	7,67E+00	7,67E+00	7,67E+00
Np	1,79E+00	2,37E+00	4,07E+00	5,94E+00	7,80E+00	1,46E+01	2,97E+01
I	2,71E+00	2,68E+00	2,68E+00	2,68E+00	2,68E+00	2,68E+00	2,68E+00
Am	1,52E+01	4,83E+01	5,67E+01	5,78E+01	5,68E+01	5,01E+01	3,45E+01
Eu	2,18E+00	1,70E+00	1,68E+00	1,70E+00	1,72E+00	1,78E+00	1,82E+00
Cm	8,23E+00	3,13E+00	1,62E+00	1,04E+00	8,19E-01	6,75E-01	6,55E-01
Sn	7,29E-01	7,26E-01	7,26E-01	7,25E-01	7,24E-01	7,24E-01	7,22E-01
Se	3,91E-01	3,91E-01	3,91E-01	3,91E-01	3,91E-01	3,91E-01	3,91E-01
Nb	1,96E-01	8,19E-05	1,37E-04	1,93E-04	2,49E-04	4,71E-04	1,14E-03
Br	1,62E-01	1,62E-01	1,62E-01	1,62E-01	1,62E-01	1,62E-01	1,62E-01
Al	1,57E-01	1,57E-01	1,57E-01	1,57E-01	1,57E-01	1,57E-01	1,57E-01
C	1,43E-01	1,43E-01	1,43E-01	1,43E-01	1,43E-01	1,43E-01	1,43E-01
Fe	1,13E-01	1,13E-01	1,13E-01	1,13E-01	1,13E-01	1,13E-01	1,13E-01
K	7,50E-02	7,50E-02	7,50E-02	7,50E-02	7,50E-02	7,50E-02	7,51E-02
Ca	7,43E-02	7,43E-02	7,43E-02	7,43E-02	7,43E-02	7,43E-02	7,43E-02
Si	4,51E-02	4,51E-02	4,51E-02	4,51E-02	4,51E-02	4,51E-02	4,51E-02
Mg	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02
P	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02
Na	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02
Cl	3,38E-02	3,39E-02	3,39E-02	3,39E-02	3,39E-02	3,38E-02	3,38E-02
Th	3,39E-02	3,40E-02	3,43E-02	3,46E-02	3,49E-02	3,70E-02	4,52E-02
F	3,00E-02	3,00E-02	3,00E-02	3,00E-02	3,00E-02	3,00E-02	3,00E-02
N	2,99E-02	2,99E-02	2,99E-02	2,99E-02	2,99E-02	2,99E-02	2,99E-02
Ni	2,74E-02	3,03E-02	3,04E-02	3,04E-02	3,04E-02	3,04E-02	3,04E-02
Li	7,76E-03	7,76E-03	7,76E-03	7,76E-03	7,76E-03	7,76E-03	7,76E-03
Mn	7,31E-03	7,33E-03	7,33E-03	7,33E-03	7,33E-03	7,33E-03	7,33E-03
B	3,08E-03	3,08E-03	3,08E-03	3,08E-03	3,08E-03	3,08E-03	3,08E-03
As	1,03E-03	1,02E-03	1,02E-03	1,02E-03	1,02E-03	1,02E-03	1,02E-03

A.3 Modellinventar SWR-UO₂

Das Brennelement eines Siedewasserreaktors des Typs UO₂ (SWR-UO₂-BE) besitzt eine mittlere Schwermetallmasse von 0,1718 t_{SM} /KOM 16/. Die überwiegende Anzahl an SWR-UO₂-BE in Zwischenlagern in Deutschland befinden sich in Behältern des Typs CASTOR[®] V/52 /GNS 15/. Ein CASTOR[®] V/52 enthält 52 Brennelemente /GNS 14c/. Somit wird die Masse eines Radionuklides für einen CASTOR[®] V/52 wie folgt berechnet.

$$m_{RN} = 52 \cdot 0,1718 t_{SM} \cdot c_{RN} \quad (9.3)$$

m_{RN}	Masse des Radionuklides [g]
c_{RN}	Massenkonzentration des Radionuklides [g/tSM]

Das Modellinventar von 52 SWR-MOX-BE hat eine Sauerstoffmasse von $1,313 \cdot 10^6$ g. Dies entspricht einer Wassermasse von $1,478 \cdot 10^6$ g (unter Berücksichtigung der Masse des Wasserstoffs).

Die Massenkonzentrationen der Radionuklide bzw. Elemente eines SWR-MOX-BE im Verhältnis zur Wassermasse kg_{H₂O} zeigt Tab. A.3.

Tab. A.3 Modellinventar mit Massenkonzentrationen für 52 SWR-UO₂-BE

Element	<i>c_{RN}</i> zum Zeitpunkt nach Entladung [g/kg _{H2O}]						
	0 a	25 a	50 a	75 a	100 a	200 a	500 a
U	6,18E+03	6,18E+03	6,19E+03	6,19E+03	6,19E+03	6,19E+03	6,19E+03
Pu	6,85E+01	6,24E+01	6,01E+01	5,92E+01	5,88E+01	5,79E+01	5,66E+01
Zr	3,42E+01	3,62E+01	3,74E+01	3,81E+01	3,84E+01	3,88E+01	3,88E+01
Mo	3,26E+01	3,32E+01	3,32E+01	3,32E+01	3,32E+01	3,32E+01	3,32E+01
Cs	2,73E+01	2,05E+01	1,76E+01	1,59E+01	1,50E+01	1,40E+01	1,38E+01
Ba	1,50E+01	2,16E+01	2,46E+01	2,62E+01	2,72E+01	2,82E+01	2,83E+01
Pd	1,48E+01	1,62E+01	1,62E+01	1,62E+01	1,62E+01	1,62E+01	1,62E+01
Sr	8,15E+00	5,78E+00	4,58E+00	3,93E+00	3,57E+00	3,19E+00	3,16E+00
Tc	7,58E+00	7,60E+00	7,60E+00	7,60E+00	7,60E+00	7,59E+00	7,59E+00
Np	4,84E+00	4,46E+00	4,78E+00	5,14E+00	5,49E+00	6,79E+00	9,65E+00
I	2,06E+00	2,02E+00	2,02E+00	2,02E+00	2,02E+00	2,02E+00	2,02E+00
Am	1,99E+00	8,70E+00	1,04E+01	1,07E+01	1,05E+01	9,24E+00	6,28E+00
Eu	1,62E+00	1,30E+00	1,29E+00	1,30E+00	1,30E+00	1,33E+00	1,34E+00
Cm	9,30E-01	3,15E-01	1,46E-01	8,06E-02	5,54E-02	3,95E-02	3,80E-02
Sn	5,58E-01	5,56E-01	5,55E-01	5,55E-01	5,54E-01	5,54E-01	5,53E-01
Se	5,14E-01	5,14E-01	5,14E-01	5,14E-01	5,14E-01	5,14E-01	5,14E-01
Nb	2,16E-01	9,99E-05	1,76E-04	2,51E-04	3,27E-04	6,30E-04	1,54E-03
Br	2,01E-01	2,01E-01	2,01E-01	2,01E-01	2,01E-01	2,01E-01	2,01E-01
Al	1,57E-01	1,57E-01	1,57E-01	1,57E-01	1,57E-01	1,57E-01	1,57E-01
C	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01
Fe	1,13E-01	1,13E-01	1,13E-01	1,13E-01	1,13E-01	1,13E-01	1,13E-01
K	7,49E-02	7,49E-02	7,49E-02	7,49E-02	7,49E-02	7,49E-02	7,49E-02
Ca	7,43E-02	7,43E-02	7,43E-02	7,43E-02	7,43E-02	7,43E-02	7,43E-02
Si	4,51E-02	4,51E-02	4,51E-02	4,51E-02	4,51E-02	4,51E-02	4,51E-02
Mg	3,76E-02	3,76E-02	3,76E-02	3,76E-02	3,76E-02	3,76E-02	3,76E-02
P	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02	3,75E-02
Na	3,74E-02	3,74E-02	3,74E-02	3,74E-02	3,74E-02	3,74E-02	3,74E-02
Cl	3,39E-02	3,39E-02	3,39E-02	3,39E-02	3,39E-02	3,39E-02	3,39E-02
Th	3,33E-02	3,35E-02	3,36E-02	3,38E-02	3,39E-02	3,48E-02	3,77E-02
F	3,00E-02	3,00E-02	3,00E-02	3,00E-02	3,00E-02	3,00E-02	3,00E-02
N	2,98E-02	2,98E-02	2,98E-02	2,98E-02	2,98E-02	2,98E-02	2,98E-02
Ni	2,82E-02	3,31E-02	3,33E-02	3,33E-02	3,33E-02	3,32E-02	3,32E-02
Li	7,55E-03	7,55E-03	7,55E-03	7,55E-03	7,55E-03	7,55E-03	7,55E-03
Mn	7,11E-03	7,15E-03	7,15E-03	7,15E-03	7,15E-03	7,15E-03	7,15E-03
B	3,07E-03	3,07E-03	3,07E-03	3,07E-03	3,07E-03	3,07E-03	3,07E-03
As	1,12E-03	1,11E-03	1,11E-03	1,11E-03	1,11E-03	1,11E-03	1,11E-03

A.4 Thermodynamische Datenbasis

Tab. A.4 Verwendete thermodynamische Daten aus /THO

Festphase ⁷	Chemische Formel	Oxidationsstufe	log K
(UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O(cr)	(UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	U(VI)	-5,9600
(NH ₄) ₄ NpO ₂ (CO ₃) ₃ (s)	(NH ₄) ₄ NpO ₂ (CO ₃) ₃	Np(VI)	-26,8100
Am(CO ₃) _{1,5} (am,hyd)	Am(CO ₃) _{1,5}	Am(III)	-16,000
Am(OH) ₃ (am)	Am(OH) ₃	Am(III)	16,9000
Am(OH) ₃ (cr)	Am(OH) ₃	Am(III)	15,6000
AmOHCO ₃ (am,hyd)	AmOHCO ₃	Am(III)	-20,2000
AmOHCO ₃ ·0,5H ₂ O(cr)	AmOHCO ₃ ·0,5H ₂ O	Am(III)	22,4000
AmO ₂ OH(am)	AmO ₂ OH	Am(V)	5,3000
Aragonite	CaCO ₃	Ca(II)	1,9928
As(cr)	As	As(0)	-40,9892
Baddeleyite	ZrO ₂	Zr(IV)	-7,0000
BaSeO ₃ (cr)	BaSeO ₃	Se(IV)	-6,5000
BaSeO ₄ (cr)	BaSeO ₄	Se(VI)	-7,5600
Becquerelite	CaU ₆ O ₁₉ ·11H ₂ O	U(VI)	40,5000
Brucite	Mg(OH) ₂	Mg(II)	16,8400
Calcite	CaCO ₃	Ca(II)	1,8490
CaSeO ₃ ·H ₂ O(cr)	CaSeO ₃ ·H ₂ O	Se(IV)	-6,4000
CaSn(OH) ₆ (s)	CaSn(OH) ₆	Sn(IV)	8,7000
Cassiterite	SnO ₂	Sn(IV)	-8,0000
Chernikovite	UO ₂ HPO ₄ ·4H ₂ O	U(VI)	-2,5000
Compreignacite	K ₂ U ₆ O ₁₉ ·11H ₂ O	U(VI)	37,1000
Dolomite(dis)	CaMg(CO ₃) ₂	Ca(II), Mg(II)	4,1180
Dolomite(ord)	CaMg(CO ₃) ₂	Ca(II), Mg(II)	3,5680
Eu(OH) ₃ (am)	Eu(OH) ₃	Eu(III)	17,6000
Eu(OH) ₃ (cr)	Eu(OH) ₃	Eu(III)	-21,7000
Eu ₂ (CO ₃) ₃ (cr)	Eu ₂ (CO ₃) ₃	Eu(III)	-35,0000
EuF ₃ (cr)	EuF ₃	Eu(III)	-17,4000
EuOHCO ₃ (cr)	EuOHCO ₃	Eu(III)	-21,7000
Fe(cr)	Fe	Fe(0)	13,8226
FeCO ₃ (pr)	FeCO ₃	Fe(II)	-0,1211
Fe(OH) ₃ (am)	Fe(OH) ₃	Fe(III)	5,0000
Fe(OH) ₃ (mic)	Fe(OH) ₃	Fe(III)	3,0000
Fluorite	CaF ₂	Ca(II)	-10,5997
Gibbsite	Al(OH) ₃	Al(III)	7,7559
Goethite	FeOOH	Fe(III)	-1,0000
Graphite	C	C(0)	-21,8192
Hausmannite	MnMn ₂ O ₄	Mn(II), Mn(III)	61,0300
Hematite	Fe ₂ O ₃	Fe(III)	1,1200
KNpO ₂ CO ₃ (s)	KNpO ₂ CO ₃	Np(V)	-13,1500
K ₃ NpO ₂ (CO ₃) ₂ (s)	K ₃ NpO ₂ (CO ₃) ₂	Np(V)	-15,4600
K ₄ NpO ₂ (CO ₃) ₃ (s)	K ₄ NpO ₂ (CO ₃) ₃	Np(VI)	-26,4000
Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Si(IV)	7,4350
Magnesite	MgCO ₃	Mg(II)	2,0410
Magnetite	FeFe ₂ O ₄	Fe(II), Fe(III)	10,0200
Manganite	MnOOH	Mn(III)	25,3400
Metaschoepite	UO ₃ ·2H ₂ O	U(VI)	5,9600
MgSeO ₃ ·6H ₂ O(cr)	MgSeO ₃ ·6H ₂ O	Se(IV)	-5,8200
MnSeO ₃ ·2H ₂ O(cr)	MnSeO ₃ ·2H ₂ O	Se(IV)	-7,6000
Mo(cr)	Mo	Mo(0)	19,6670
Molybdite	MoO ₃	Mo(VI)	12,0550
Na ₃ NpO ₂ (CO ₃) ₂ (cr)	Na ₃ NpO ₂ (CO ₃) ₂	Np(V)	-14,2200
Na ₆ Th(CO ₃) ₅ ·12H ₂ O(cr)	Na ₆ Th(CO ₃) ₅ ·12H ₂ O	Th(IV)	-42,2000
NaAm(CO ₃) ₂ ·5H ₂ O(cr)	NaAm(CO ₃) ₂ ·5H ₂ O	Am(III)	-21,0000
NaAmO ₂ CO ₃	NaAmO ₂ CO ₃ (s)	Am(V)	-10,9000
NaNpO ₂ CO ₃ ·3,5H ₂ O	NaNpO ₂ CO ₃ ·3,5H ₂ O	Np(V)	-11,0000
Nb ₂ O ₅ (cr)	Nb ₂ O ₅	Nb(V)	24,3410
NbO ₂ (cr)	NbO ₂	Nb(IV)	7,9780
Ni ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O(s)	Ni ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Ni(II)	-28,1000

⁷ Es werden die (englischen) Bezeichnungen aus /THO 14/ verwendet.

Festphase'	Chemische Formel	Oxidationsstufe	log K
Ni(OH) ₂ (cr,beta)	Ni(OH) ₂	Ni(II)	11,0200
NiCO ₃ (cr)	NiCO ₃	Ni(II)	-11,0000
NiCO ₃ ·5.5H ₂ O(s)	NiCO ₃ ·5.5H ₂ O	Ni(II)	-7,5300
NiO(cr)	NiO	Ni(II)	12,4800
NiSeO ₃ ·2H ₂ O(cr)	NiSeO ₃ ·2H ₂ O	Se(IV)	-5,8000
NpO ₂ (am,hyd)	NpO ₂	Np(IV)	-0,7000
NpO ₂ CO ₃ (s)	NpO ₂ CO ₃	Np(VI)	-14,6000
NpO ₃ ·H ₂ O(cr)	NpO ₃ ·H ₂ O	Np(VI)	5,4700
NpO ₂ OH(am,fr)	NpO ₂ OH	Np(V)	5,3000
NpO ₂ OH(am,ag)	NpO ₂ OH	Np(V)	4,7000
Pd(cr)	Pd	Pd(II)	-30,8000
Pd(OH) ₂ (s)	Pd(OH) ₂	Pd(II)	-3,3000
Portlandite	Ca(OH) ₂	Ca(II)	22,8000
Pu(HPO ₄) ₂ (am,hyd)	Pu(HPO ₄) ₂	Pu(IV)	-30,4500
PuO ₂ OH(am)	PuO ₂ OH	Pu(V)	5,0000
Pu(OH) ₃ (cr)	Pu(OH) ₃	Pu(III)	15,8000
PuO ₂ (hyd,ag)	PuO ₂	Pu(IV)	-2,3300
PuO ₂ (OH) ₂ ·H ₂ O(cr)	PuO ₂ (OH) ₂ ·H ₂ O	Pu(VI)	5,5000
PuO ₂ CO ₃ (s)	PuO ₂ CO ₃	Pu(VI)	-14,6500
PuPO ₄ (s,hyd)	PuPO ₄	Pu(III)	-24,6000
Pyrochroite	Mn(OH) ₂	Mn(II)	15,2000
Pyrolusite	MnO ₂	Mn(IV)	41,3800
Quartz	SiO ₂	Si(IV)	-3,7460
Rhodochrosite	MnCO ₃	Mn(II)	-0,8011
Rhodochrosite(syn)	MnCO ₃	Mn(II)	-0,0611
Rutherfordine	UO ₂ CO ₃	U(VI)	-14,7600
Se(cr)	Se	Se(IV)	-61,1500
Siderite	FeCO ₃	Fe(II)	-0,5612
SiO ₂ (am)	SiO ₂	Si(IV)	-2,7140
SnO ₂ (am)	SnO ₂	Sn(IV)	-7,3000
SrSeO ₃ (cr)	SrSeO ₃	Se(IV)	-6,3000
Strontianite	SrCO ₃	Sr(II)	1,0583
TcO ₂ ·1.6H ₂ O(s)	TcO ₂ ·1.6H ₂ O	Tc(IV)	-8,4000
ThF ₄ (cr,hyd)	ThF ₄	Th(IV)	-31,8000
ThO ₂ (am,hyd,ag)	ThO ₂	Th(IV)	8,5000
ThO ₂ (am,hyd,fr)	ThO ₂	Th(IV)	9,3000
Tugarinovite	MoO ₂	Mo(IV)	29,9560
UF ₄ ·2.5H ₂ O(cr)	UF ₄ ·2.5H ₂ O	U(IV)	-30,1200
UO ₂ (am,hyd)	UO ₂	U(IV)	1,5000
Witherite	BaCO ₃	Ba(II)	1,7672
Zr(OH) ₄ (am,fr)	Zr(OH) ₄	Zr(IV)	-3,2400

**Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) gGmbH**

Schwertnergasse 1
50667 Köln
Telefon +49 221 2068-0
Telefax +49 221 2068-888

Forschungszentrum
Boltzmannstraße 14
85748 Garching b. München
Telefon +49 89 32004-0
Telefax +49 89 32004-300

Kurfürstendamm 200
10719 Berlin
Telefon +49 30 88589-0
Telefax +49 30 88589-111

Theodor-Heuss-Straße 4
38122 Braunschweig
Telefon +49 531 8012-0
Telefax +49 531 8012-200

www.grs.de