



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6036

**Sammlung der Vorträge
anlässlich des internen
INE-Mitarbeiterseminars
am 3. – 4. Juli 1997**

A. Loida (Hrsg.)

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Dezember 1997

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6036

**Sammlung der Vorträge anlässlich des internen
INE-Mitarbeiterseminars am**

3.- 4. Juli 1997

zusammengestellt von
A. Loida

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1997

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Versuchsziele und Stand der Arbeiten zum Aufbau der Prototypverglasungsanlage <i>W. Grünewald, G. Roth</i>	3
Massenspektrometrische Untersuchung von simulierten HAW-Gläsern mittels Laser- Ablation <i>E. Fanghänel; K. Gompper; H. Geckeis</i>	11
Corrosion Behaviour of the WAK-HLW Glass <i>B. Grambow, B. Luckscheiter, M. Nesovic</i>	23
Photoelectron spectroscopy of corroded HLW glasses <i>D. Schild, B. Luckscheiter, M. Nesovic, J. Römer, K. Spieler, E. Soballa</i>	33
Barrier effect of the waste form spent fuel <i>A. Loida, B. Grambow, H. Geckeis, N. Müller</i>	43
Präzise Sauerstoffmessungen an Oxiden und Hydroxiden <i>W. Bernotat</i>	53
Oxidation State of Uranium Oxide from the Natural Fission Reactor Oklo, Gabon <i>W. Bernotat</i>	55
Barriere Abfallbehälter <i>E. Smailos, B. Fiehn, R. Weiler</i>	59
Entwicklungsarbeiten für die Laser-induzierte Breakdown Detektion von Kolloiden <i>W. Hauser, T. Bundschuh, R. Knopp, R. Götz, P. Donath, H.D. Hanke, J.I. Yun</i>	67
Erweitertes Modell zur Beschreibung des laserinduzierten Breakdowneffektes an Kolloiden <i>F.J. Scherbaum</i>	75
Strahlenchemische Effekte im Endlagernahbereich: γ -Radiolyse in 6 molaler NaCl – Lösung <i>M. Kelm, E. Bohnert</i>	81
Experimental Determination of Ion Interaction (Pitzer) Parameters for the TcO_4^- Ion in the Sea Water Salt System $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ at 25°C <i>V. Neck, Th. Könnecke and Th. Fanghänel</i>	91
Ladungsverteilung und Bindungsstärke in chemischen Komplexen der Lanthanoide und der Actinoide <i>B. Kanellakopulos</i>	103

Separation of Am(III) and Eu(III) by Selective Solvent Extraction with N-donor Extractants <i>Z. Kolarik, U. Müllich</i>	111
¹⁴ C Dating of Gorleben Groundwaters Strongly Affected by Mineralization of Sedimentary Organic Carbon (SOC) <i>Buckau, G. Artinger, R., Geyer, S., Wolf, M., Fritz, P. and Kim, J.I.</i>	123
A Study of the Surface Sorption Process on Silica by Time-resolved Laser Fluorescence Spectroscopy (I) <i>K.H.Chung, R.Klenze, K.K.Park, P.Paviet-Hartmann, J.I.Kim</i>	133
Komplexierung von Cm (III) mit Monokieselsäure <i>E. Steinle, Th. Fanghänel, R. Klenze</i>	143
Thermal Simulation of Drift Emplacement: 3D-Temperature Analyses <i>A.Pudewills</i>	153
Untersuchungen zum Kompaktierungsverhalten von Versatzmaterial (Salzgrus) <i>E. Korthaus</i>	159
Modellrechnungen zu Umlösevorgängen bei Laugenströmungen im Endlagernahbereich <i>E. Korthaus, Th. Könnecke</i>	165
Modellierung des geochemischen Milieus in einem Endlager im Steinsalz bei Anwesenheit von Zement. <i>B.Kienzler</i>	171
Nuklidmigration im Deckgebirge des Endlagers für radioaktive Abfälle Morsleben. <i>P. Vejmelka, D. Hentschel, K. Gompper, Chr. Marquardt, G. Rudolph, S. Fetzner, A. Görtzen, F. Leingang, R. Schuler</i>	181
Bestimmung von in-situ Elementverteilungen im Deckgebirge des Endlagers für radioaktive Abfälle Morsleben (ERAM) <i>H.Geckeis, C.Pohlmann, D.Degering, B.Luckscheiter, W.Bernotat, J. Römer, T. Bundschuh, K.Gompper, F.W.Geyer, C. Porzelt, T.Kisely, M. Ansbach, K. Spieler, A.Seither</i>	193

Versuchsziele und Stand der Arbeiten zum Aufbau der Prototypverglasungsanlage (PVA)

W. Grünwald, G. Roth

Nach Beschlussfassung des Landtages Baden-Württemberg wird die Verglasung des HAWC der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) in einer Standortverglasungsanlage durchgeführt. Der aktive Verglasungsbetrieb ist für die Jahre 2004 und 2005 vorgesehen.

Bereits in 1996 wurden für die als Verglasungseinrichtung Karlsruhe (VEK) bezeichnete Anlage erste Design -und Planungsarbeiten durchgeführt. Unterstützt werden diese Arbeiten durch Funktionsnachweise in einer derzeit im Bau befindlichen Prototypverglasungsanlage (PVA) im INE-Technikum Bau 714.

Versuchsziele

Zweck der Anlage ist es im Einzelnen:

- einen Kenntnispool für Bau und Betrieb der VEK zu schaffen, die auf dem Gelände der WAK errichtet werden soll

- die Erprobung neuer Technologien vorzunehmen. Diese betreffen
 - das Glasschmelzsystem, das aus einem neuartigen, zylindrischen keramischen Schmelzofen besteht, in dessen Konzeption alle Erfahrungen aus bisherigen Technologieprogrammen eingeflossen sind
 - den Ersatz von konventionellen Pumpen durch Diodenpumpen für die Flüssigkeitsförderung, Kreisläufe und Dosieraufgaben
 - den Einsatz eines prozeßspezifischen, bedieneroptimierten Leitsystems
 - sowie eine Optimierung der Abgasreinigungskomponenten

- den Nachweis der Beherrschung von definierten Betriebsstörungen zu führen

- den Qualifikationsnachweis für das technisch hergestellte Glasprodukt zu liefern.

Das Arbeitsprogramm für die PVA gliedert sich in:

- Funktionstests zur Inbetriebnahme der Anlage
- 6 Dauerversuchskampagnen mit unterschiedlicher Zielsetzung (Gesamtbetriebsdauer ca. 6 Monate)
- Fernhantierungstests zur Erprobung der Wechseltechnik fernhantierbarer Anlagenkomponenten in der Schmelzofenzelle
- Glasproduktuntersuchungen am technisch hergestellten Glas

Dieses Arbeitsprogramm soll in den Jahren 1997 - 1999 durchgeführt werden. Schwerpunkt der Arbeiten sind dabei die Dauerversuchskampagnen.

Dauerbetriebstest I

Im ersten Dauerbetriebstest der Anlage sollen 7.5 m³ HAWC-Simulat verglast werden. Im Vordergrund steht ein genereller Funktionsnachweis der Anlage. Die Durchsatzkapazität, die in den Vorplanungen mit 9 l/h Flüssigdurchsatz angesetzt wurde, soll ermittelt werden. Prozeß- und Betriebsführung werden festgelegt im Hinblick auf einen langfristigen, kontinuierlichen Verglasungsbetrieb. Beim Abfüllen der Glasschmelze in die Kokillen werden Glasproben gezogen, aus deren Analyse die Glasproduktzusammensetzung ermittelt wird. Das wesentliche Interesse gilt hierbei dem Verhalten der Platinmetalle. Darüber hinaus wird die Effektivität der optimierten Abgasreinigungskomponenten untersucht.

Dauerbetriebstest II

In einem zweiten Dauerbetriebstest sollen ebenfalls 7.5 m³ HAWC-Simulat verglast werden. Die Anlage wird dann mit den im ersten Test ermittelten Prozeßparametern betrieben. Im Gegensatz zur ersten Dauerkampagne soll der Betrieb jedoch ganz unter

Fernhantierungsbedingungen gefahren werden. Die entspricht weitgehend dem späteren Betrieb der aktiven Verglasungsanlage.

An die zweite Dauerversuchskampagne schließen sich drei weitere Tests mit spezieller HAWC-Simulatzusammensetzung an. Diese Tests sollen den Nachweis liefern, daß in der aktiven Anlage auch HAWC-Chargen mit einer vom Referenzwert abweichenden Zusammensetzung zu einem endlagergerechten, akzeptablen Glasprodukt verarbeitet werden können.

Dauerbetriebstest III

In diesem Test sollen 5 m³ Simulat mit einem minimalen Feststoffgehalt verglast werden. Ziel ist es, die Glasschmelzparameter und die Glasprodukteigenschaften zu ermitteln.

Dauerbetriebstest IV

In der vierten Testkampagne soll ein HAWC-Simulat mit einem maximalen Feststoffgehalt verarbeitet werden. Das Simulat-Volumen beträgt ebenfalls 5 m³. Hierbei steht neben der Ermittlung der Glasschmelzparameter und der Glasprodukteigenschaften die Förderbarkeit des Simulats im Vordergrund. Ebenfalls ist zu prüfen, ob sich das Simulat ausreichend homogenisieren läßt.

Dauerbetriebstest V

In der fünften Kampagne wird ein Simulat mit einer noch festzulegenden extremen chemischen Zusammensetzung mit einem Gesamtvolumen von 3 m³ verglast. Geprüft werden betriebliche Maßnahmen zur Verfahrens-/Produktabsicherung durch Zugabe von Chemikalien zur HAWC-Anpassung.

Dauerbetriebstest VI

In einem letzten geplanten Dauertest der Anlage sollen Störfallauswirkungen wie z.B. Simulatüberdosierung und Überfüllung des Glasbades betrachtet werden. Insgesamt werden 5 m³ Simulat mit nomineller Zusammensetzung verarbeitet.

Fernhantierungstests

In der Schmelzofenzelle sind der Schmelzofen selbst sowie seine Anbaukomponenten, der Naßentstauber, das Simulatdosiersystem, das Feedrohr, die Glasfrittzuleitung, das Ofenabgasrohr und das Abgasverbindungsrohr zwischen Naßentstauber und Kondensator fernhantiert wechselbar. Der Aus- und Einbau dieser Anlagenkomponenten soll in einem separaten Testprogramm demonstriert und dokumentiert werden.

Stand der Arbeiten zum Aufbau der PVA

Abb. 1 zeigt schematisch den Verglasungsprozeß der VEK. Die Prototypverglasungsanlage realisiert im Maßstab 1:1 die Bereiche HAWC/Glasfrittendosierung, den Schmelzofen, die Schmelzofenabgasreinigung sowie die Kokillenbehandlung mit Ausnahme des Deko-Bades und des Wischtestes. Mit kompletter Fernhantierungstechnik ausgestattet sind die Schmelzofenzelle und die Kokillenbehandlungszelle. Abb. 2 dokumentiert den derzeitigen Aufbaustand der Hauptprozeßzellen während Abb. 3 einen detaillierten Ausschnitt der Abgaszellen zeigt. Die Arbeiten zur Verrohrung der Anlage waren zum 1.7.1997 zu ca. 60 % abgeschlossen. Die Abbildungen 4 - 6 geben einen Überblick über die Fertigung des keramischen Schmelzofens RS 150, der Hauptkomponente der Verglasungsanlage. Die Ausmauerungsarbeiten wurden im April 1997 abgeschlossen. Zum Ende des Jahres 1997 wird der Aufbau der Prototypverglasungsanlage im wesentlichen abgeschlossen sein.

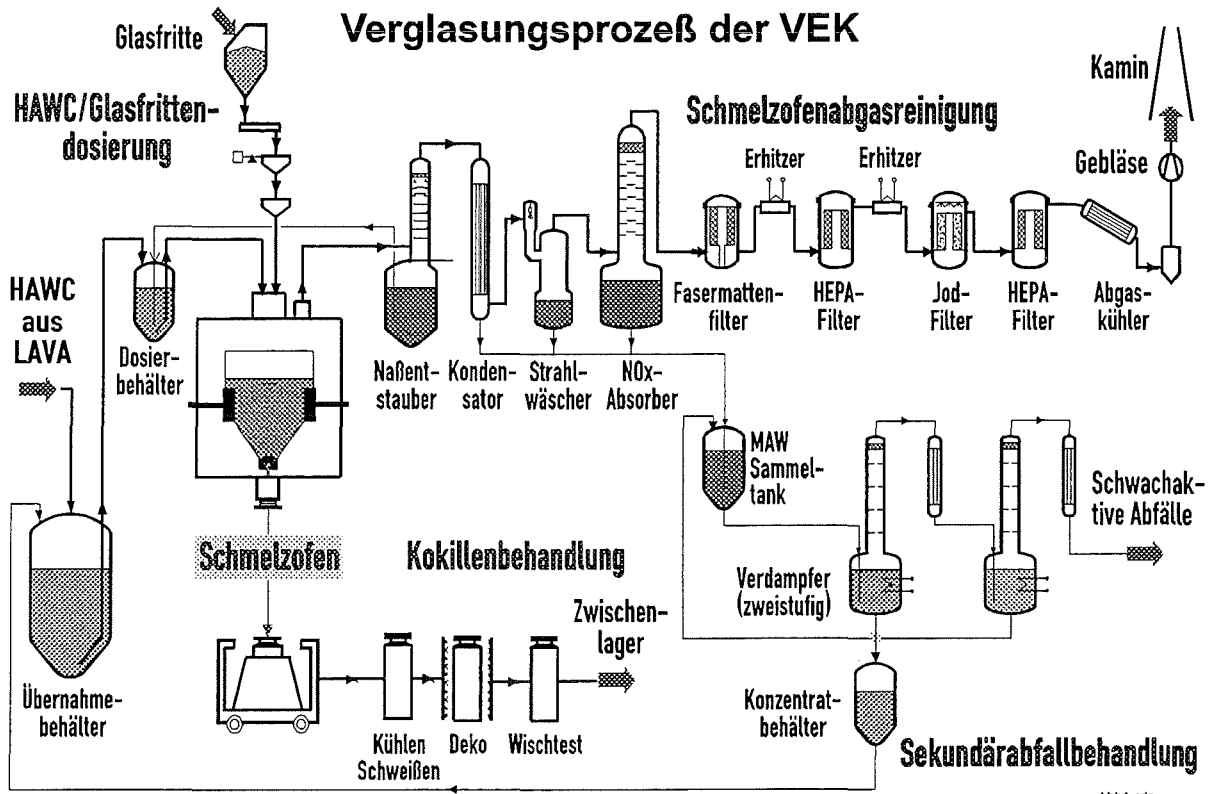


Abb. 1: Anlagenbereiche des Verglasungsprozesses der VEK

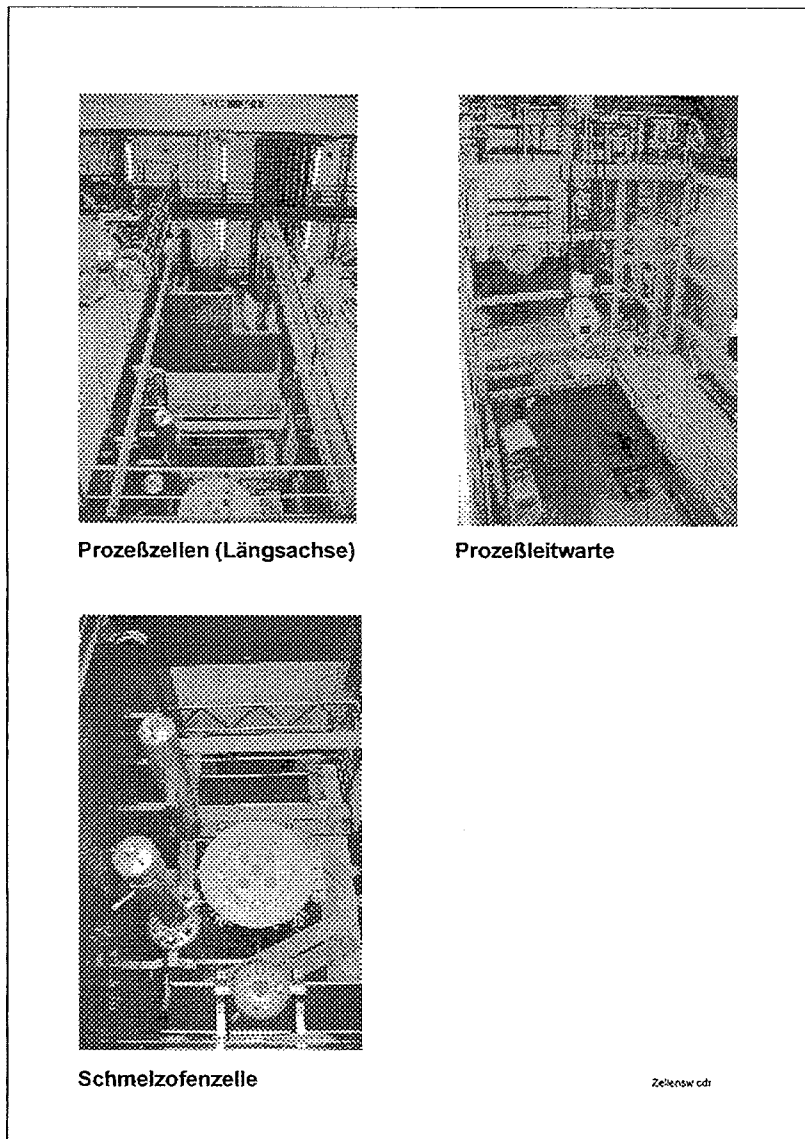


Abb. 2: Zellenaufbau der PVA (Stand 1.7.1997)

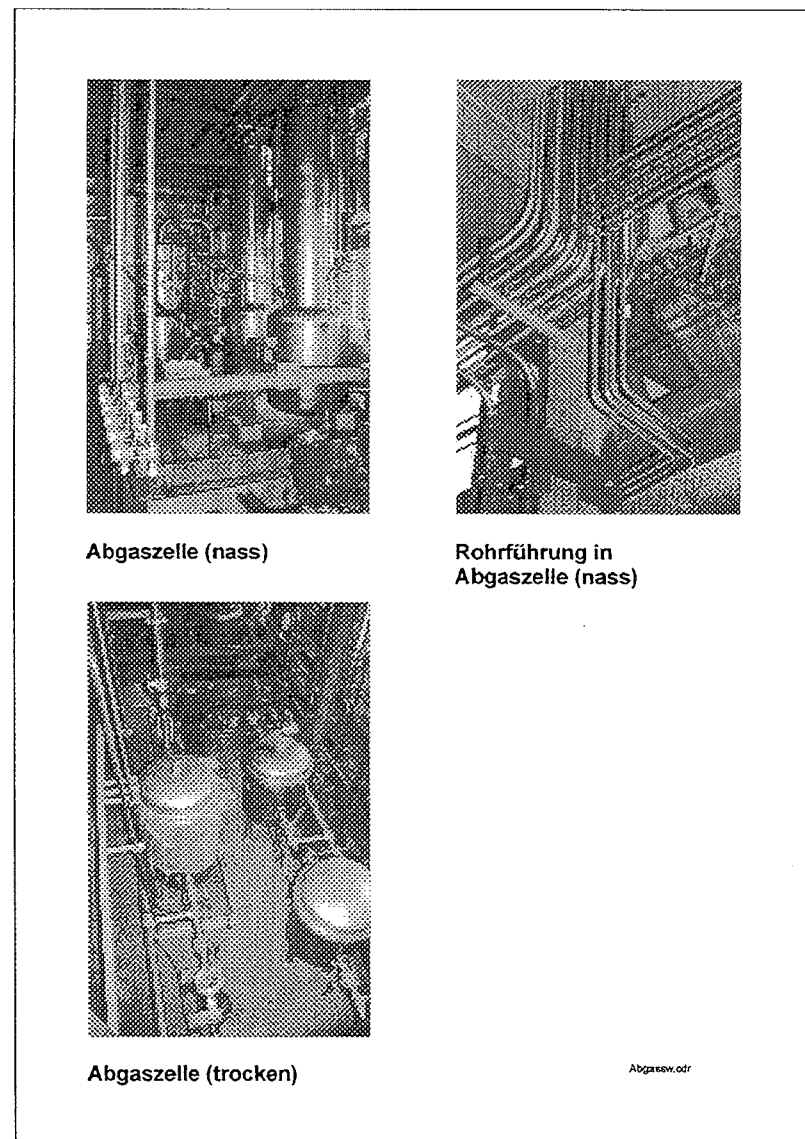
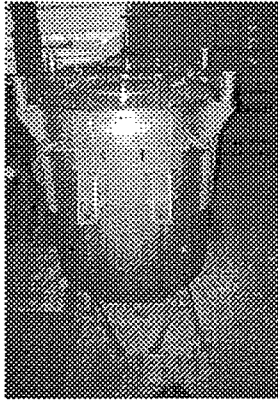
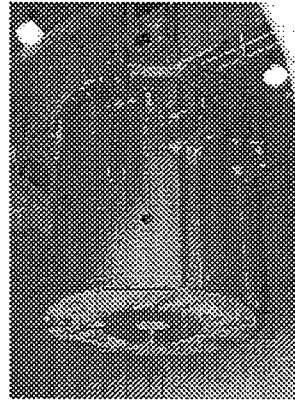


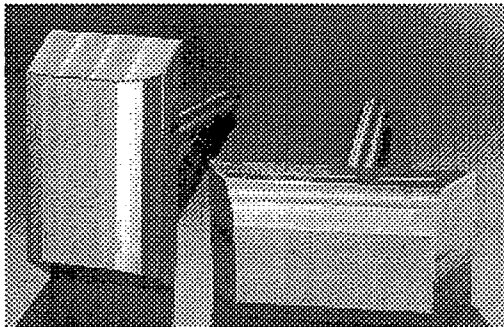
Abb. 3: Verrohrung der Abgasreinigungskomponenten



Fertigung des Ofencontainers in der Hauptwerkstatt des FZK

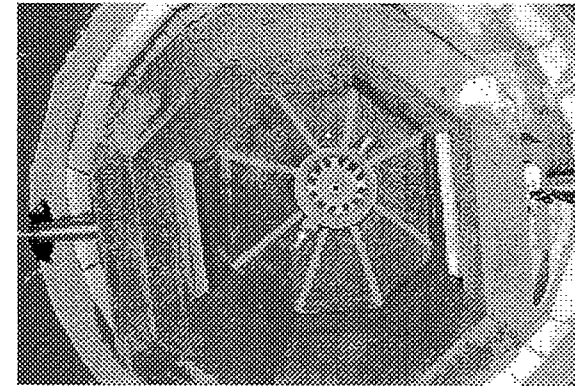


Transport des Ofencontainers in die Schmelzofenzelle in der PVA

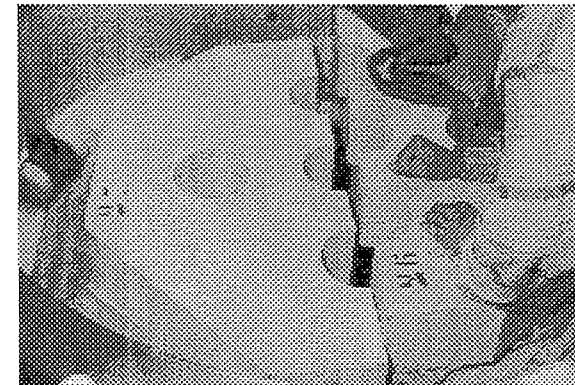


Schmelzbadelektroden aus Inconel 690

Ofen1aew.dr



Keramische Schmelzofenwanne



Setzen des Deckensteines

Ofen2sw.dr

Abb. 4: Fertigung des Schmelzofens RS 150 (Teil 1)

Abb. 5: Fertigung des Schmelzofens RS 150 (Teil 2)

Massenspektrometrische Untersuchung von simulierten HAW-Gläsern mittels Laser-Ablation

E. Fanghänel; K. Gompper; H. Geckels

1. Einleitung und Problemstellung

Hochradioaktive Abfallösungen (HAW-Lösungen) werden zur sicheren Zwischen- und Endlagerung in Borosilikatglas immobilisiert /1/. Zur Bilanzierung des Verglasungsprozesses und zur Quantifizierung des Glasproduktes (HAW-Glas) wird eine Methode entwickelt, die es ermöglicht, ohne aufwendige Probenpräparation, unter "heißen" Bedingungen, Bestandteile des Glasproduktes bis in den Spurenbereich quantitativ zu bestimmen. Es war zu prüfen, ob sich die Laserablation als Probenzuführungstechnik gekoppelt mit der ICP-Massenspektrometrie als Detektorsystem (LA-ICP-MS) zur Lösung dieser Aufgabe eignet. Diese Methode hat in den letzten Jahren für die direkte Analyse von Feststoffen zunehmend an Bedeutung gewonnen. Die LA-ICP-MS kombiniert die Vorteile der ICP-MS (einfache Massenspektren, hohe Empfindlichkeit, geringe Untergrundsignale) mit der direkten Verdampfung von Feststoffen durch den Einsatz eines Lasers bei Normaldruck. Eine zeitaufwendige Probenaufarbeitung ist nicht erforderlich. Wegen der geringen Probenmenge ist diese Methode besonders für radioaktive Materialien geeignet.

2. Stand der Technik

Im Zusammenhang mit der Entwicklung der ICP-MS (Massenspektrometrie, bei der die Ionen mittels eines induktiv gekoppeltem Plasmas erzeugt werden) hat in den letzten Jahren die Laserablation (LA) Anwendung gefunden. Die Kopplung von Laserablation und ICP-MS (LA-ICP-MS) kombiniert die Vorteile der ICP-MS (einfache Massenspektren, hohe Empfindlichkeit, geringe Untergrundsignale) mit der direkten Zuführung von durch einen Laser verdampften Proben aus Feststoffen bei Normaldruck. Im Gegensatz dazu sind andere massenspektrometrische Verfahren bei der Probenzuführung auf die Vakuumtechnik angewiesen.

Das Prinzip der Laserablation besteht darin, daß durch die Einwirkung eines fokussierten Laserstrahls auf die Probenoberfläche Teile der Probe verdampft werden, die dann mittels eines Argon-Gasstromes zum ICP-MS transportiert werden. Dort wird das ablatierte Material im Argonplasma (ICP-Teil) atomisiert und ionisiert und anschließend im Massenspektrometer

analysiert. Die LA-ICP-MS eignet sich vor allem für die Messung im Spurenbereich. Die Nachweisgrenzen liegen im sub-ppm-Bereich. Die LA-ICP-MS findet trotz ihrer Vorteile, wie einfache Probenpräparation durch direkte Atomisierung fester Proben, geringe Probenmengen und kurze Analysenzeit nur zögernde Anwendung in der Analytik. Grund dafür sind die immer wieder in der Literatur beschriebenen Schwierigkeiten bei der Verfahrenskalibrierung einerseits und andererseits die oftmals mangelhaften Signalreproduzierbarkeiten, die auf die Vorgänge während der Ablation zurückzuführen sind .

2.1. Kalibrierung

Die Voraussetzung für eine erfolgreiche Messung mit der LA-ICP-MS ist die Kalibrierung mit geeigneten Standards, deren Matrix annähernd der zu analysierenden Probe entspricht. Denn unterschiedlich zusammengesetzte Proben können verschiedene physikalische (Siedepunkt, thermische Leitfähigkeit) und optische Eigenschaften (Reflexion, Absorption und Transparenz für Licht) aufweisen und damit unterschiedliches Ablationsverhalten zeigen. Ein solcher matrixangepaßter Standard ist jedoch meist nicht verfügbar. In der Literatur werden z.T. recht unterschiedliche Wege zur Durchführung der Kalibrierung beschrieben.

Eine häufig beschriebene Vorgehensweise bei der Messung von geologischen Proben und Gläsern ist die externe Kalibrierung unter Verwendung eines synthetischen Glasstandards, wie z.B. NIST 610 oder 612 /3,7,8,9/. Dieser vom National Institute of Standards and Technology (NIST) in Gaithersburg (USA) ursprünglich für die Electron-Microprobe-Analyse (EMP) entwickelte Standard, wurde erstmals von Jackson et al. /7/ für die Laserablation angewendet. Die Standards enthalten 61 Elemente mit einer nominellen Konzentration von 50 ppm (NIST612) bzw. 500 ppm (NIST610), die homogen im Glas verteilt sind. Die Untersuchungen von Stix et al. /3/, Jackson et al. /7/, Fedorowich et al. /8/ und Jenner et al. /9/ zeigen, daß für unterschiedliche Proben (geologische Proben, Gläser) eine gute Kalibrierung für einen großen Konzentrationsbereich mit dem NIST-Standard erreicht werden kann.

Eine weitere Möglichkeit, die Kalibrier- und Analysenproben in chemischer Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften ähnlich zu gestalten, ist die Herstellung von synthetischen Standards in Form von Tabletten wie bei der Röntgenfluoreszenzanalyse. Dazu werden pulverförmige Referenzmaterialien (z. B. Geostandards) unter Zugabe eines Bindemittels bei einem bestimmten Druck zu Tabletten verpreßt, die dem Beschuß mit dem Laser standhalten müssen. Außerdem wird die Methode des Schmelzen eines pulverförmigen Standards mit Natrium- oder Lithiumborat zu einem Glastarget angewendet. Die Targets

sollen dabei eine bessere Homogenität aufweisen als Tablettenstandards . Für beide Methoden werden Genauigkeiten zwischen ± 5 bis ± 20 % angegeben /8,10,11/. Bei diesen beiden Verfahrensweisen muß beachtet werden, daß spatiale Analysen von Einschlüssen nicht durchgeführt werden können. Auch besteht durch die Bindemittelzugabe die Gefahr der Analytverdünnung bzw. durch das Aufmahlen des Pulvers eine Kontamination durch den Abrieb im Zerkleinerungsapparat, was sich besonders im Hinblick auf die Spurenanalytik negativ auswirken kann und deshalb Beachtung finden muß.

Eine andere Kalibrationstechnik erfordert die Zudosierung von Standardlösungen über einen Zerstäuber direkt in die sogenannte Quarzfackel, wo das induktiv gekoppelte Plasma des ICP-MS erzeugt wird /2/. Die Fackel muß dabei so gestaltet sein, daß zwei Zuführungskanäle vorhanden sind, sowohl für die zerstäubte Standardlösung als auch für das mit dem Argon-Gasstrom zugeführte ablatierte Material. Diese Methode ist jedoch, bezüglich der allgemeinen Regel der Ähnlichkeit von Standard und Probe in den physikalischer Eigenschaften, als sehr kritisch zu bewerten.

2.2. Signalschwankungen bei der Laserablation

Ein weiteres Problem bei der Analyse mit der LA-ICP-MS ist neben dem Fehlen geeigneter Kalibrierstandards das Auftreten von Signalschwankungen (Intensitätsschwankungen). Diese können durch eine Drift der Geräteempfindlichkeit oder differierende Materialmengen, die das Plasma erreichen und hauptsächlich durch den Ablationsprozeß selbst bedingt sind, hervorgerufen werden.

Vorhandene Inhomogenitäten der Probe führen zu Unterschieden in der räumlichen Konzentrationsverteilung der Elemente und damit auch zu inhomogenen physikalischen Stoffeigenschaften (Siedepunkt, thermische Leitfähigkeit, Absorption, Transparenz für Licht), woraus unterschiedlich ablatierten Probemengen pro Laserschuß resultieren können. Die dabei entstehenden Signalschwankungen können unter Verwendung eines Elements mit bekannter Konzentration als interner Standard korrigiert werden, indem die Intensitäten der zu bestimmenden Elemente durch die Intensität des internen Standards dividiert werden /8,12/.

Der interne Standard soll folgende Forderungen erfüllen :

- gleiche oder zumindest bekannte Konzentration in allen Proben (Kalibrierstandard und unbekannte Probe)
- möglichst monoisotopisch
- keine prägnanten spektralen Masseninterferenzen

Eine weitere Möglichkeit zur Senkung der Signalschwankungen, die durch Inhomogenitäten bedingt sind, ist die Homogenisierung der Probe durch mechanische Zerkleinerung bzw. Herstellung einer Schmelze /13/. Dies bedeutet aber wieder einen zusätzlichen Probevorbereitungsschritt.

2.3. Optimierung des Ablationsprozesses

Darüber hinaus läßt sich die Reproduzierbarkeit bei der Laserablation durch die Optimierung der Laserparameter: Wellenlänge, Pulsdauer und Pulsenergie erhöhen .

2.2.1. Wellenlänge

Die vorwiegend für die Laserablation eingesetzten Nd:YAG-Laser operieren bei einer Wellenlänge von 1064 nm. Diese Wellenlänge wird i.a. als optimal angesehen, da die meisten Materialien in diesem Wellenlängenbereich die Laserstrahlung absorbieren und keine Transparenz auftritt .

Von einigen Autoren werden seit einiger Zeit auch UV-Laser eingesetzt bzw. mit Hilfe eingebauter Kristalle (z.B. Kaliumdihydrogenphosphatkristalle) die Grundwellenlänge von 1064 nm frequenzverdoppelt (532 nm), -verdreifacht (355 nm) oder -vervierfacht (266 nm), um die Absorption des Laserstrahles durch das Probenziel zu erhöhen und damit die Qualität der Laserablation zu steigern /9,13/.

2.2.2. Pulsenergie und Pulsdauer des Laserstrahles

Bei Nd:YAG-Lasern werden diese Parameter vor allem durch den Pulstyp bestimmt, wobei zwischen q-switched (Güte geschaltet) und free-running (freilaufend) gewählt werden kann. Der markante Unterschied zwischen beiden Lasermoden liegt in der Pulsdauer. Beim q-switched-Modus produziert der Laser kurze Pulse (2,5-8 ns) mit hohen Energien. Als Ergebnis der hohen Energiedichte des Laserpulses kommt es zu einer Explosion von Mikropartikeln aus der Oberfläche bevor diese verdampft werden können, womit die Gefahr einer selektiven Verdampfung der Probenbestandteile reduziert wird. Es bildet sich direkt über der Probe ein Plasma aus, welches das Target vor weiterem Laserlicht abschirmt und dadurch, im Vergleich zum freilaufenden Modus, die Ablation von weniger Material erlaubt. Dies ist besonders wichtig, um mögliche Ablagerungen am Einlaßsystem (Skimmer, Sampler) des ICP-MS zu verhindern, die durch zu hohe Materialbeladungen des Argonstromes entstehen und zu Memory-Effekten führen, bzw. die Öffnungen ganz blockieren können. Die

beim q-switched Modus auf der Meßprobe entstehenden Krater sind flach und ausgedehnt, weshalb sich diese Laserbetriebsart besonders für Bulkanalysen eignet /8/.

Im freilaufenden Modus produziert der Laser lange, stetige Pulse mit Pulsdauern bis zu 200 μ s. Da die Pulsenergie zu gering ist, um ein laserinduziertes Plasma über der Probe zu erzeugen, kann der Laserstrahl während der gesamten Pulsdauer auf das Target einwirken. Infolge dieser längeren Wechselwirkung entstehen tiefere Krater mit geringeren Durchmessern, aus denen 20-30 mal mehr Material ablatiert wird als beim q-switched betriebenen Laser. Diese Betriebsart wird besonders für die Tiefenanalyse von Einschlüssen und Verunreinigungen empfohlen. Zu beachten ist allerdings, daß im freilaufenden Modus neben der Verdampfung auch Schmelzprozesse eine Rolle spielen, die zu Inhomogenitäten innerhalb der Probe führen und sich auf die Reproduzierbarkeit der Analyse negativ auswirken können /14/.

3. Beschreibung der Meßmethode

Die Untersuchungen wurden mit einem ICP-Quadrupol-Massenspektrometer vom Typ Elan 5000 in Kombination mit einem Lasersampler Modell 320 der Firma Perkin-Elmer Sciex durchgeführt. Der Aufbau der Laserablations-Apparatur ist schematisch in Bild 1 dargestellt. Die Optik und die Ablationszelle mit Probenstisch des Lasersamplers befinden sich in einer Handschuhbox, um auch radioaktive Proben untersuchen zu können.

Der Lasersampler besteht aus einem blitzlampengepumpten Nd:YAG Laser (Neodym dotierter Yttrium Aluminium Granat), der bei der Grundwellenlänge von 1064 nm und einer Pulsfrequenz von 10 Hz Pulsenergien bis zu maximal 500 mJ erzeugen kann. Es sind mit diesem Laser 2 Pulstypen realisierbar: freilaufend und q-switched. Im freilaufenden Modus ist die Pulsdauer bis zu 200 μ s lang und es kann eine maximale Energie von 500 mJ erreicht werden. Im q-switched Betrieb betragen die Pulslängen 2-8 ns bei einer Maximalenergie von 350 mJ. Der Laserstrahl gelangt über einen Umlenkspiegel und eine Fokuslinse auf die Probe, die sich in der gasdichten Quarzglaszelle auf einem verfahrbaren Probenstisch befindet. Durch Variation des Abstandes zwischen Linse und Probe kann der Laserstrahl auf die gewünschten Position der Probenoberfläche fokussiert werden, wobei die Größe des auf der Probenoberfläche entstehenden Kraters zwischen 50-2000 μ m variiert werden kann. Es besteht die Möglichkeit den Laserstrahl in einem Punkt auf die Probenoberfläche treffen zu lassen, bzw. entlang einer Linie oder Fläche zu ablatieren, je nach beabsichtigtem Ziel der Analyse.

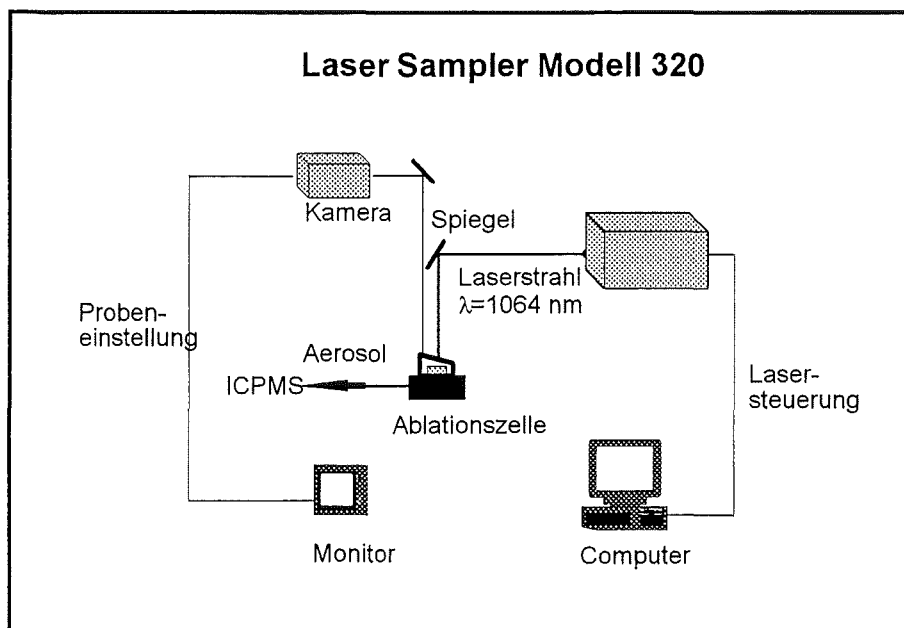


Bild 1: Schematischer Aufbau der Laserablations-Apparatur

Die Lasersteuerung und die Positionierung der Probe werden per Computer durchgeführt. Dazu ist der Lasersampller Modell 320 mit einer Videokamera und einem Monitor mit Fadenkreuz ausgerüstet, welches es ermöglicht, die mit dem Laserstrahl zu beschießende Stelle des Targets zu markieren. Die örtliche Fixierung der Probe erfolgt mit Hilfe eines softwaregesteuerten Stufenmotors, der den Probenstisch in die gewünschte Position bezüglich der X-Y-Z-Richtung verfahren kann.

Nach der, durch die Einwirkung des Laserstrahles auf die Probenoberfläche, erfolgten Materialverdampfung wird das Feststoffaerosol mit Hilfe eines durch die Ablationszelle fließenden Argon-Gasstromes über eine etwa 3 m lange Schlauchleitung in das ICP-MS gefördert. Da bei Aerosolen von einem laminaren Fließprofil ausgegangen werden kann, ist nicht anzunehmen, daß es in der Transferleitung zu Feststoffablagerungen kommt.

In der ICP-Fackel kommt es zu einer erneuten Verdampfung, Atomisierung und Ionisierung des ablatierten Materials. Die dann ins Quadropolmassenspektrometer gelangenden Ionen werden entsprechend ihres Masse/Ladungs-Verhältnisses analysiert und über die Gerätesoftware ausgewertet.

Eine Rejustierung des ICP-Massenspektrometers, speziell der Ionenoptik, bei Wechsel von Lösungsanalysen zur Laserablation ist nicht nötig. Im allgemeinen unterscheiden sich die optimalen Instrumentenparameter bei Flüssiganalysen und Laserablation nicht, da die PlasmalokTM Interface -Technologie Unterschiede im elektrischen Potential zwischen Plasma und Interface eliminiert .

4. Analyse von Gläsern

4.1. Experimentelles

Am Anfang der experimentellen Arbeiten stand die Ermittlung der optimalen Ablationsparameter für die massenspektrometrische Detektion. Die dazu durchgeführten Untersuchungen sind detailliert in /12/ dargestellt.

Für die Multielementbestimmung von Gläsern im Spurenbereich wurde das TotalQuant - Meßprogramm der Elan-5000 Software genutzt. Bei diesem Meßprogramm handelt es sich um eine semiquantitative Methode, die es gestattet, während einer Messung 81 Elemente im gesamten Massenbereich zu bestimmen. Das Programm erlaubt es, die durch Argon verursachten Blindwerte von den Intensitäten der Laserablation zu subtrahieren. Auftretende isobare Interferenzen werden teilweise durch die Software korrigiert.

Die Nachweisgrenzen wurden als 3-facher Wert der Standardabweichungen von 5 aufeinanderfolgenden Untergrundmessungen des Argongases bestimmt. Sie liegen für alle gemessenen Elemente im sub-ppm-Bereich.

Um die im Abschnitt 3 erläuterten Probleme bei der Laserablation zu minimieren, wurde stets mit einem externen Standard kalibriert, wodurch die, in der Software implementierte, Responsekurve über dem zu messenden Massenbereich abgeglichen wurde. Als Kalibrierstandards wurden hauptsächlich die Referenzgläser NIST 610 bzw. NIST 612 eingesetzt.

Da Silizium Hauptbestandteil von Gläsern ist, wurde es als interner Standard zum Ausgleich auftretender Signalschwankungen ausgewählt. Um einen „Overflow“ des Meßsignals zu verhindern wurde das weniger häufige Isotop ^{29}Si (4,67 Atom-%) ausgewählt. Dies hat auch den Vorteil, daß Molekülstörungen, die aus der Masse 28 des Stickstoffmoleküls N_2 (aus der Luft) resultieren, und nicht von der Masse des Hauptisotops ^{28}Si im Quadrupol-Massenspektrometer unterschieden werden können, unterbleiben.

Jedem Meßvorgang im ICP-MS wurde eine Ablation von 30 s vorangestellt, um zu gewährleisten, daß eine gleichbleibende ablatierte Substanzmenge das Massenspektrometer erreicht, und damit stabile, nicht driftende Signale existieren. Pro Glasprobe wurden jeweils 5 Meßpunkte analysiert und danach die Ergebnisse gemittelt. Die Meßzeit pro Meßpunkt betrug 94 s bei einem zu messenden Massenbereich von 6-11, 23-30, 42-254 amu. Auf jeder Masse wurden 3 Wiederholungsmessungen durchgeführt. Für alle Untersuchungen wurde der Laser im Q-switched Modus betrieben /15/.

4.2. Messung des WAK-Glases

Die Untersuchung des WAK-Glases wurde mit der Optimierung der Laserparameter eingeleitet, in deren Ergebnis sich folgende Einstellungen als optimal für dieses Glas erwiesen:

- Blitzlampeneinstellung: 40 J \cong 195 mJ Laserenergie, die auf Probe wirkt
- Fokus: 58.9 mm
- Q-switch Delay: 240 μ s
- Ablationszeit: 124 s

Die für die halbquantitative Analyse der relevanten Elemente (Sr, Y, Zr, Mo, Ru, Pd, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Gd) des technischen WAK-Glases mit der LA-ICP-MS nötigen matrixangepaßten Standards sind kommerziell leider nicht verfügbar. Deshalb wurden zur externen Kalibrierung die Referenzgläser NIST 610 / 612 verwendet. Als interner Standard fungierte wiederum ^{29}Si . Da beide NIST-Gläser etwas mehr Silizium im Vergleich zum WAK-Glas enthalten, wurde die gemessenen Analysenwerte mit dem Faktor 1.4 korrigiert. Der Faktor 1.4 entspricht dem Quotienten aus Siliziumgehalt des NIST-Glases und Siliziumgehalt des WAK-Glases. Die Meßergebnisse des WAK-Glases mit NIST 612 als Kalibrierstandard sind in Bild 2 zusammengefaßt.

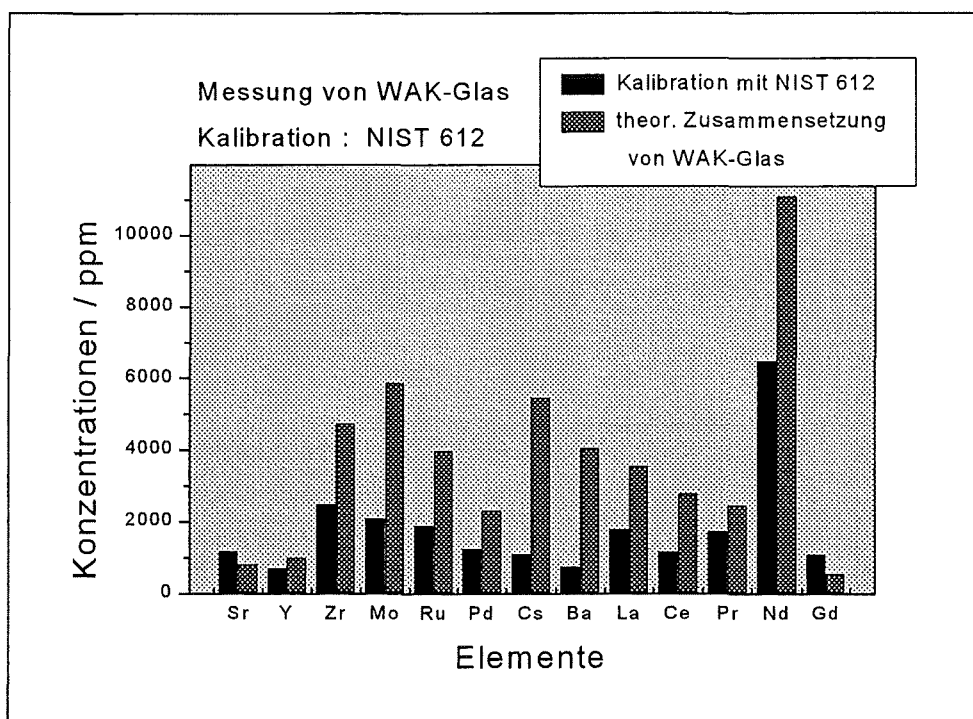


Bild 2: Meßwerte von WAK-Glas mit NIST 612 als Kalibrierstandard

Sie zeigen Wiederfindungsraten zwischen 3 und 70 %. Diese relativ schlechten Analysenwerte, die (mit Ausnahme von Sr und Gd) weit unter der theoretischen Zusammensetzung des WAK-Glases liegen, sind auf die unterschiedlichen optischen Eigenschaften des hellen, für die Laserstrahlung transparenten, Kalibrierstandards NIST 612 und dem dunklen WAK-Glas zurückzuführen, da die unterschiedliche Absorption der Laserenergie bei 1064 nm einen unterschiedlichem Probenabtrag beider Gläser zur Folge hat. Eine Kalibrierung mit dem NIST 612 ist daher nicht empfehlenswert.

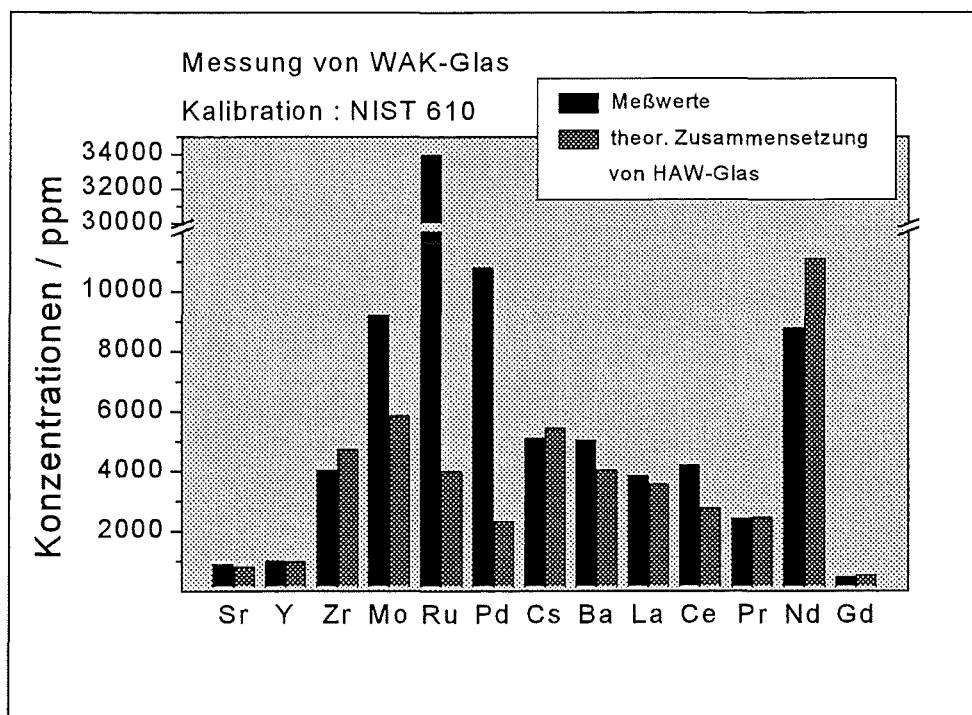


Bild 3: Meßwerte von WAK-Glas mit NIST 610 als Kalibrierstandard

Im Gegensatz dazu zeigen die Meßergebnisse mit dem dunklen NIST 610-Kalibrierstandard gute Wiederfindungsraten (49-99 %) bezogen auf die theoretische Zusammensetzung des WAK-Glases (Bild 3). Eine Ausnahme bilden hier die Elemente Mo, Ru und Pd, von denen bekannt ist, daß sie in den WAK-Gläsern inhomogen verteilt sein können /5/, so daß die Abweichung der gemessenen Elementkonzentrationen von der mittleren Zusammensetzung des Glases mit einer Anreicherung dieser Elemente in den gemessenen Proben erklärt werden kann.

5. **Schlußfolgerungen und Ausblick**

Die Ergebnisse der durchgeführten halbquantitativen Messungen an simuliertem technischen WAK-Glas zeigen, daß sich die LA-ICP-MS mit externer NIST 610- Kalibrierung zur Elementbestimmung in simuliertem hochradioaktiven Glasprodukt eignet.

Eine weitere Verbesserung dieser Methode ist möglich durch:

1. Einsatz optisch gleicher Standards für die externe Kalibrierung

Das Fehlen geeigneter Standards für eine erfolgreiche externe Kalibration bei der LA-ICP-MS ist durch die eigene Herstellung und den anschließenden Test matrixangepaßter Standards zu kompensieren.

2. Einbau eines Frequenzvervielfachers in den bestehenden Laser

Das sich bei der Laserablation im IR-Bereich über der Probe bildende Plasma ist für die nachfolgende Laserstrahlung quasi undurchlässig. Daraus resultiert eine Aufheizung des Plasmas, das seinerseits dann mit der Materialoberfläche in Wechselwirkung tritt. Es kommt zu einer unkontrollierten Ablation mit selektiver Verdampfung und überwiegenden Schmelz- und Diffusionsvorgängen. Im Vergleich dazu ist ein UV generiertes Plasma transparent für die Laserstrahlung, so daß es zu einer direkten Laser-Material-Wechselwirkung kommen kann. Dies bewirkt eine kontinuierliche Ablation mit Ablationskratern, die durch den Durchmesser des Laserspots und nicht durch die Größe des Plasmas definiert sind /16/.

6. **Literatur**

- /1/ Roth, G.; Grünewald, W.; Weisenburger, S.: *atw* (1996), 41(10), 638-41
- /2/ Cromwell, E. F.; Arrowsmith, P.: *Anal. Chem.* (1995), 67(1), 131-8
- /3/ Stix, J.; Gauthier, G.; Ludden, J. N.: *Can. Mineral.* (1995), 33(2), 435-44
- /4/ Jackson, S. E.; Longerich, H. P.; Dunning, G. R.; Fryer, B. J.: *Can. Mineral.* (1992), 30(4), 1049-64
- /5/ Krause, Ch.; Luckscheiter, B.: *J. Mater. Res.* (1991), 6(12), 2535-46
- /6/ Cromwell, E. F.; Arrowsmith, P.: *Anal. Chem.* (1995), 67(1), 131-8
- /7/ Jackson, S. E.; Longerich, H. P.; Dunning, G. R.; Fryer, B. J.: *Can. Mineral.* (1992), 30(4), 1049-64
- /8/ Fedorowich, J. S.; Richards, J. P.; Jain, J. C.; Kerrich, R.; Fan, J.: *Chem. Geol.* (1993), 106(3-4), 229-49
- /9/ Jenner, G. A.; Foley, S. F.; Jackson, S. E.; Green, T. H.; Fryer, B. J.; Longerich, H. P.: *Geochim. Cosmochim. Acta* (1993), 57(23-24), 5099-103

- /10/ Imai, N.; Yamamoto, M.: *Microchem. J.* (1994), 50(3), 281-8
- /11/ Van Heuzen, A. A.: *Spectrochim. Acta, Part B* (1991), 46B(14), 1803-17
- /12/ Jarvis, K. E.; Williams, J. G.: *Chem. Geol.* (1993), 106(3-4), 251-62
- /13/ Hoffmann, E.; Lüdke, C.; Scholze, H.; Skole, J.: *Fresenius J Anal Chem* 355(1996), 900-90
- /14/ Paul, M.: *At. Spectrosc.* (1994), 15(1), 21-6
- /15/ Fanghänel, E., Gompper, K., Geckeis, H.: *FZKA 5875*
- /16/ Moissette, A.; Shepherd, T.J.; Chenery, S.R.: *J. Anal. At. Spectrom.* (1996), 11(3), 177-185

Corrosion Behaviour of the WAK-HLW Glass

B. Grambow, B. Luckscheiter, M. Nesovic

Introduction

In order to evaluate the performance of glass as a barrier against radionuclide mobilisation in a repository, one must quantify the dissolution kinetics of the glass phase as well as retention processes of radionuclides in secondary phases or by sorption and/or coprecipitation. The corrosion mechanism can be divided into three steps, (1) interdiffusion, which forms a dealkalinized zone often referred as the „corrosion front“, (2) hydrolysis of the bonds between network-forming elements and congruent glass dissolution and (3) condensation and/or precipitation of the hydrolyzed species to form a largely amorphous alteration layer. The accumulation of dissolved silica and other glass constituents in solution leads to significant decrease in the dissolution rate. It has been shown that the saturation effect can be approximated by a first order dissolution reaction, which only depends on the silica concentration in solution:

$$r = k_+ \cdot \left(1 - \frac{C_{Si,solution}}{C_{Si,Saturation}} \right)$$

The glass phase is thermodynamically metastable with respect to a crystalline phase assemblage of similar composition. Consequently, even after reaching saturation, the disequilibrium between the bulk glass phase and the solution remains and the reaction will continue, though with a low rate, as long as an aqueous phase is present. The long-term dissolution may be driven by sorption of silica on the iron canister surface, by colloid formation or by a resumption of rate control by water diffusion/ion exchange. The long-term mechanisms are difficult to analyse, because the reaction rates are very low and associated errors large. If the long-term release of soluble elements is expressed by the empirical law $Q = k \cdot t^n$, time exponents n are normally between 0 and 0.5

The observed long-term release of Li, B or Cs in $MgCl_2$ -rich solutions under acid conditions can be described by a $t^{1/2}$ rate law. The release of less soluble elements such as REE or Mo also follow this square root of time rate law, as long as the solution concentrations of these elements remain lower than the solubility of secondary phase. Fig. 1 shows schematically the release of Li, B, Cs, Nd and Mo of HLW glasses as a function of $t^{1/2}$ typical for $MgCl_2$ -rich solutions at

190°C. Parallel straight lines in the double logarithmic plot are obtained with a slope of 1 for the soluble elements indicating diffusion controlled glass dissolution. At high reaction progress (long-term), the formation of Nd-molybdates limits further release of Nd and Mo. The parallel shift of the release curves to higher $t^{1/2}$ values can be explained by different diffusion coefficients for the various elements which reflect the stronger bonding or sorption of Nd and Mo in the hydrated glass surface layer. To quantify the sorption effect on the elemental release rate, sorption isotherms of Eu (as a homologue element for trivalent Actinides), Th (homologue for Pu(IV), U(IV) and Np(IV)) and U(VI) were determined with precorroded glass (GP WAK1) as substrate. Objectives of these sorption test are: (1) identification of the sorption effect, (2) determination of the sorption coefficients (R_s) and comparison with the leaching behaviour (desorption), (3) modelling of sorption.

Various corrosion experiments performed with the WAK-HLW glass GP WAK1² in salt brines revealed, that, except at 190°C in $MgCl_2$ -rich solutions, the time exponents of the elemental release are far below 0.5 (in some cases near 0), especially in NaCl-rich solutions under all corrosion conditions studied³. It appears from the experimental results that the time exponents of the release depend, besides on temperature and solution composition, above all on pH of solution.

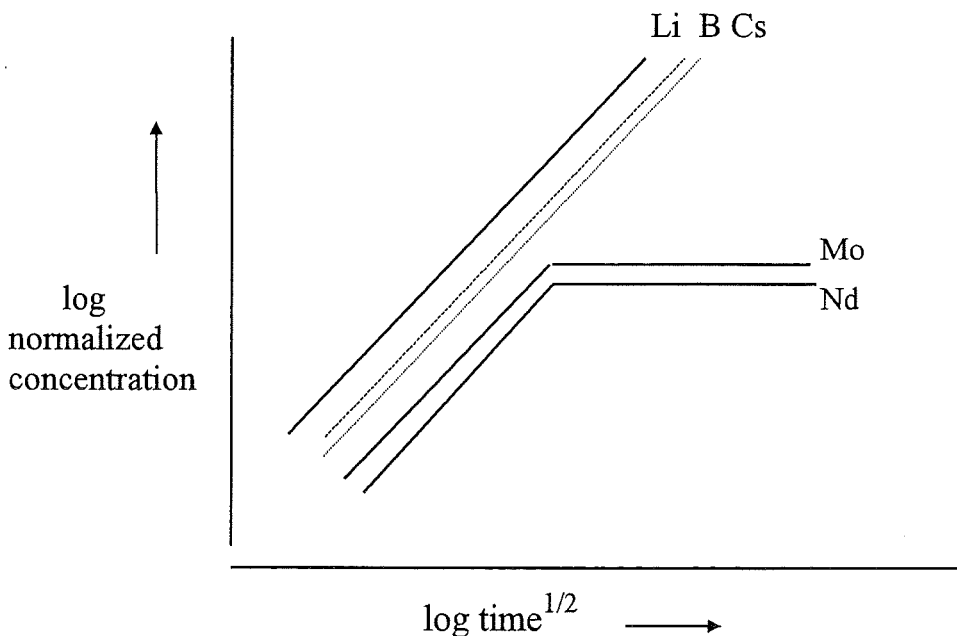


Fig. 1: Normalized concentrations of various elements of HLW glasses in $MgCl_2$ -rich solution at 190°C as a function of $t^{1/2}$ (schematically).

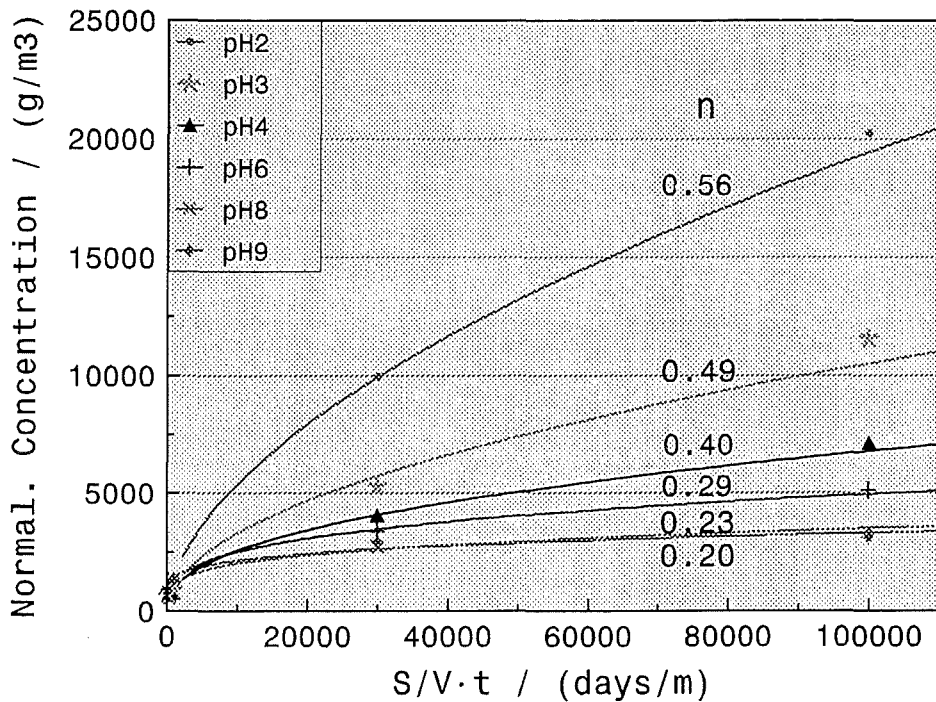


Fig. 2: Release of B in deionized water at 80°C for various pH values as a function of the product (S/V)·t.

By studying the pH-dependency of glass dissolution we found that the Si-saturation effect in deionized water and NaCl-rich solution is almost independent of pH, thus confirming the usefulness of a simple silica saturation based first order rate law as approximate representation for saturation effects. These the dissolution studies revealed that the release rates of the glass constituents Li, B and especially Ca decrease with increasing pH up to about pH 9, Al and Nd are retained to a significant extent in the glass surface layer (concentrations are near the detection limit at pH 4) whereas the release of Mo occurs with the same rate as Li and B under alkaline conditions. If the release of the soluble elements is expressed by $Q = k \cdot t^n$, the time exponents n of the elemental release decrease under Si-saturated conditions with increasing pH in deionized water from 0.54 at pH 2 to 0.2 at pH 9, as shown in Fig. 2. The studies of the pH-dependency of glass dissolution were accomplished by experiments in $MgCl_2$ -rich solution.

Determination of the sorption isotherms and/or coprecipitation of Eu, Th and U in the surface layer of glass GP WAK1

Sorption studies were performed on corrosion products from the glass GP WAK1 formed over a period of 40 days in deionized water at 80°C and $S/V=1000 \text{ m}^{-1}$. After 40 days the pH of the

solution was adjusted to various preselected values in the pH range 2-10. The pH was kept constant during the experiments by daily addition of either HNO₃ or NaOH. The sorption experiments were run at ambient temperature and 80°C for up to 10 days using various starting concentrations of Eu, Th and U. Sorption isotherms of Eu, Th and U(VI) on corrosion products were determined in deionized water, in NaCl-rich and MgCl₂-rich solution. Presently, data of the sorption studies in deionized water are available.

Results of the sorption experiments are given in the Figures in terms of Rs (l/g) values. Rs is calculated from amount of the element sorbed E_{sorb} divided by the elemental concentration in the solution E_{sol} and multiplied with the ratio solution volume (V) to mass of surface layer (m). E_{sorp} is the difference between the initial concentration in the solution and the concentration analyzed (equation):

$$R_s = E_{\text{sorb}} / E_{\text{solu}} \cdot V / m \quad [\text{l/g}]$$

The mass of surface layer m was calculated from the normalized B concentration minus the normalized Si concentration, multiplied with the surface area of the sample and corrected for a layer density of 2 g/cm³ (density of the glass 2.64 g/cm³). The quantity sorbed on the glass corrosion products and the calculated distribution coefficients Rs were deduced from the decrease of solution concentration after 10 days. Distinction was made between filtered and ultrafiltered solution samples to check for colloid formation.

Rs values for Eu sorption at 80°C after 10 days for the three initial concentrations of 10⁻⁶, 10⁻⁵ and 10⁻⁴ mol/l Eu as a function of pH are given in Fig. 3. Rs values independent on the initial Eu concentration were found in the pH range 2 to 6, clearly characterizing sorption behaviour. In this pH range, colloids were not observed. At higher pH values the Rs value increases with the initial Eu concentration. This may be an effect of solubility constraints with respect to phases such as Eu(OH)₃, EuOHCO₃ or Eu₂(CO₃)₂. Indeed, in this range colloid formation could be detected. The Eu concentrations in the 0.45 μm filtered solution samples were much higher than in the ultrafiltered solutions. Though, Rs values have no physical bearing if colloids are present, the respective values are included to illustrate the colloid effect.

In Fig. 4 the course of the sorption coefficient R_s (l/g) for Eu, Th and U in deionized water at 80°C and an initial concentration of 10^{-4} mol/l are presented as a function of pH. The R_s curves

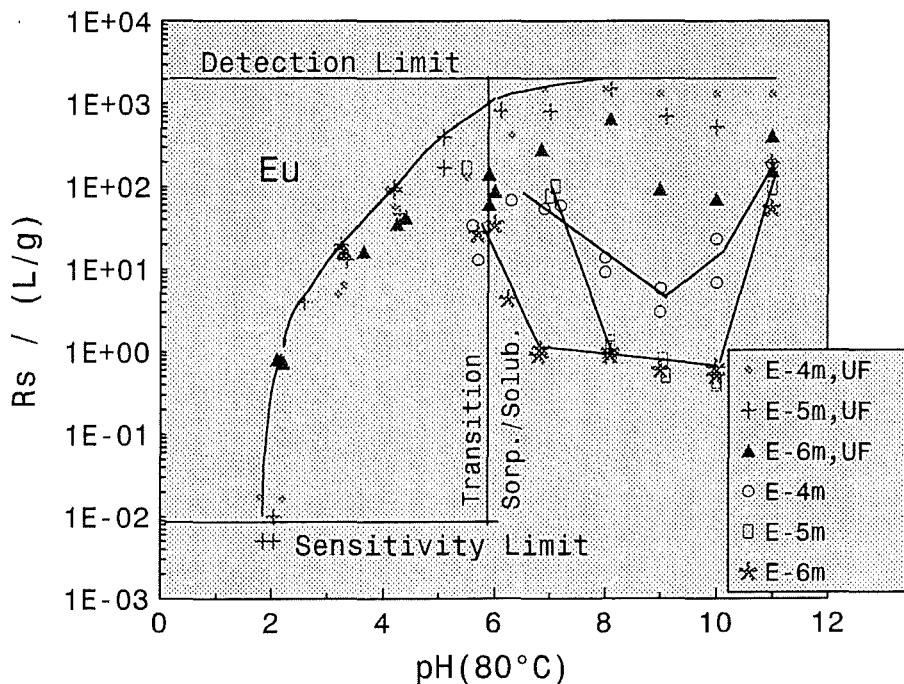
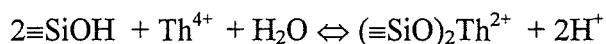


Fig. 3: Sorption behaviour of Eu on glass corrosion products at 80°C as a function of pH (UF: Ultrafiltrated)

reflect the different charges of the various ions and the corresponding sorption properties. The pH edge of Th runs at the lowest pH values and the R_s values increase strongly with increasing pH. Above pH 4 to 5 the R_s values remain constant as the Th concentration in the solution are in the range of the detection limits of about $5 \cdot 10^{-9}$ mol/l.

The strong increase with pH may be explained by a reaction of the type used by Östhols (1) for modelling of the Th sorption on amorphous silica:



$2\equiv\text{SiOH}$ denotes a combination of two surface sites on the glass surface which are close enough for a bidentate sorbing Th^{4+} ion. This equation would explain the strong effect of pH on the Th sorption. However, also monodentate sorption may occur and this would even give a stronger pH dependency. Our data are not sufficient to distinguish between these mechanisms. The R_s values of Eu are about one order of size below the Th values, the R_s values increase up to about pH 6-7 and then remain constant as the Eu concentrations are in the range of the detection limit,

as well. Finally, the pH edge of $\text{UO}_2(\text{VI})$, the R_s values are by about a factor of 100 lower than the Th value, thus reflecting the lowest loading of the three ions. At about pH 5 the R_s values remain constant up to about pH 7 and then the values decrease again as, presumably, anionic

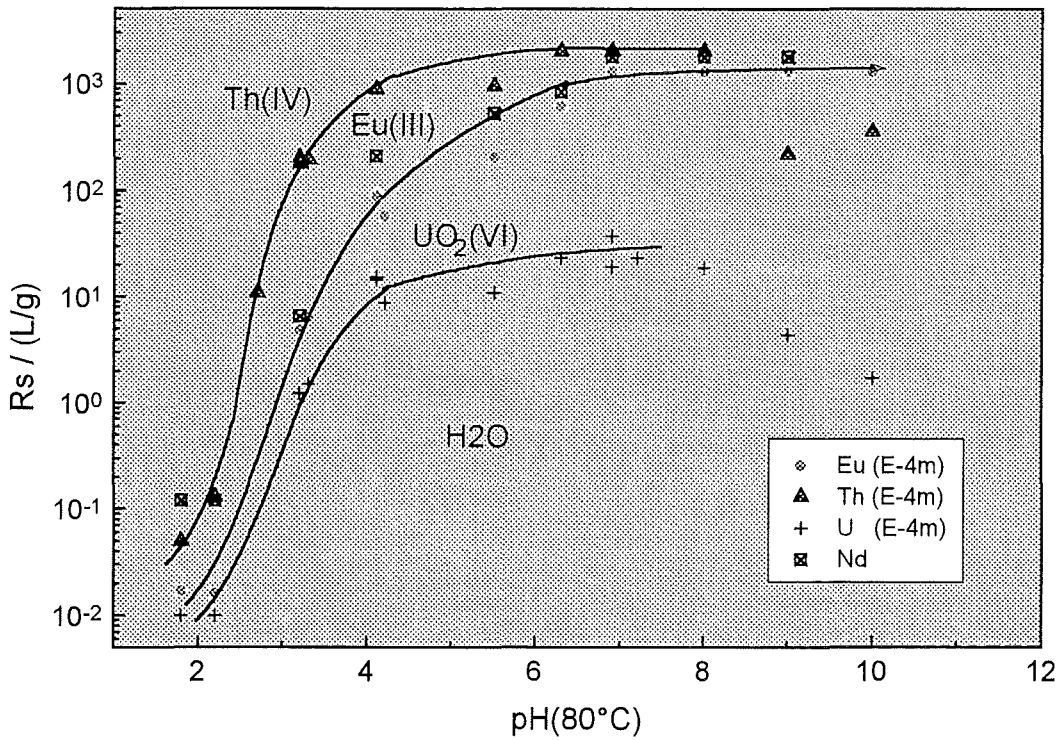


Fig. 4: Sorption coefficients (R_s) of Eu, Th and U(VI) as a function of pH at 80°C in deionized water.

carbonate complexes are formed due to solutions are in contact with air. During precorrosion of the glass and the following sorption tests, Nd is leached out of the glass. From the concentrations of Nd in the solutions a desorption coefficients (R_d) of Nd can be calculated. The results are included in Fig. 4. As can be seen from the diagram, the R_d values correspond quite well with the R_s data of chemically homologue Eu. Consequently, the observed retention of Nd in corrosion experiments can be explained by sorption at the surface layer on the glass.

For describing the sorption behaviour, the course of pH-isotherms is presented. In Fig. 5 the sorbed concentrations (mol/kg) of Eu, Th and U are plotted versus the concentration in the solution at pH values of 3.2 and 4.2. The sorption is about proportional to the solution concentration and, therefore, can be described by a Langmuir isotherm. In case of low solution concentrations, the Langmuir isotherm assumes the simple form:

$$C(M_{\text{sorb}}) = K_{\text{ad}} \cdot C_{\text{max}} \cdot C(M_{\text{solu}})$$

with $C(M_{\text{sorb}})$ = metal concentration sorbed (mol/kg), $C(M_{\text{solu}})$ = metal concentration in solution (mol/l), K_{ad} = adsorption constant and C_{max} = maximal possible sorption. The sorbed metal

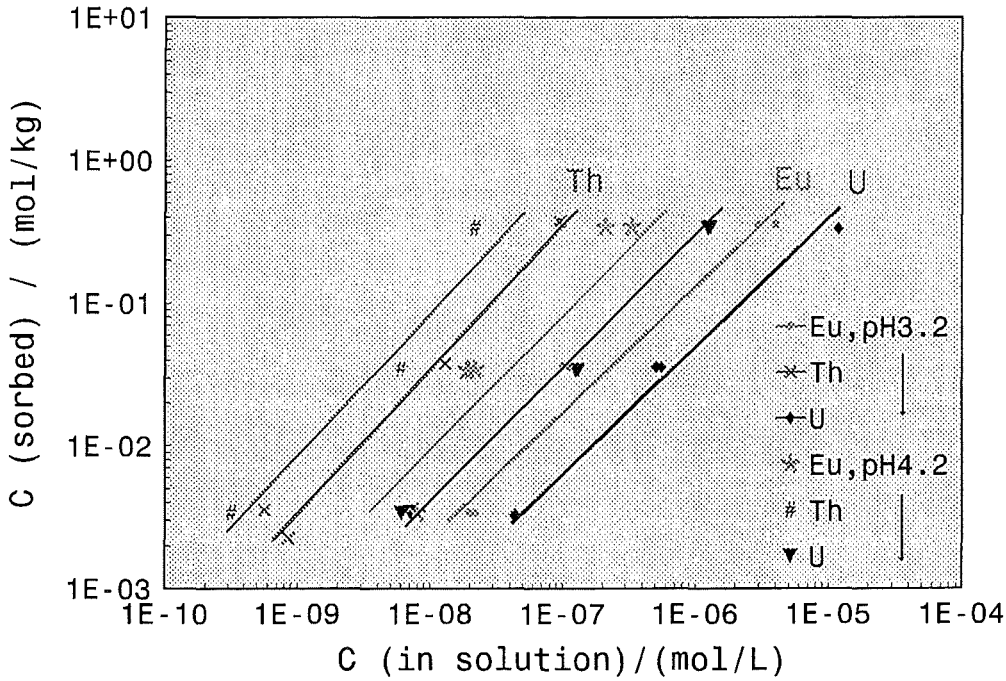


Fig. 5: pH-isotherms of Eu, Th and U(VI) in deionized water at 80°C for pH 3.2 and 4.2.

concentration is proportional to the concentration in solution. The log-log plots result in straight lines with a slope of one. With increasing pH the isotherms are shifted to the left as the concentrations sorbed are increasing. Even if the number of sorption data available is low the data show a relative large scattering, it is justified to assume a slope of one for the pH isotherms of Eu, Th and U and to interpret the retention of these elements with increasing pH as a sorption effect.

At higher pH values (above pH 6) colloid formation was detected, this may be an effect of solubility constraints with respect to amorphous phases such as $\text{Eu}(\text{OH})_3$, $\text{Th}(\text{OH})_4$ or $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. To find out whether the concentrations of the three elements are controlled by solid phases or by sorption, in Fig. 6 the concentrations of U are plotted versus pH for the three initial concentrations 10^{-6} , 10^{-5} and 10^{-6} mol/l. The concentrations are about constant above pH 4 and increase correspondingly with the initial concentration. That points to a sorption effect. The solubility data from literature of various U(VI) containing solid, also shown in Fig. 6, are well above the concentrations found in the sorption tests, except at the highest initial concentration

where the literature data run quite closely to the solution concentrations. Because of the low U concentrations we found, the U-containing colloids detected above pH 6 cannot consist of fine particles of U(VI) solid. Analyses of the ultrafilters revealed that the residues consist mainly of silica. Presumably, a part of U (as well as of Th and Eu) is sorbed on silicaparticles suspended

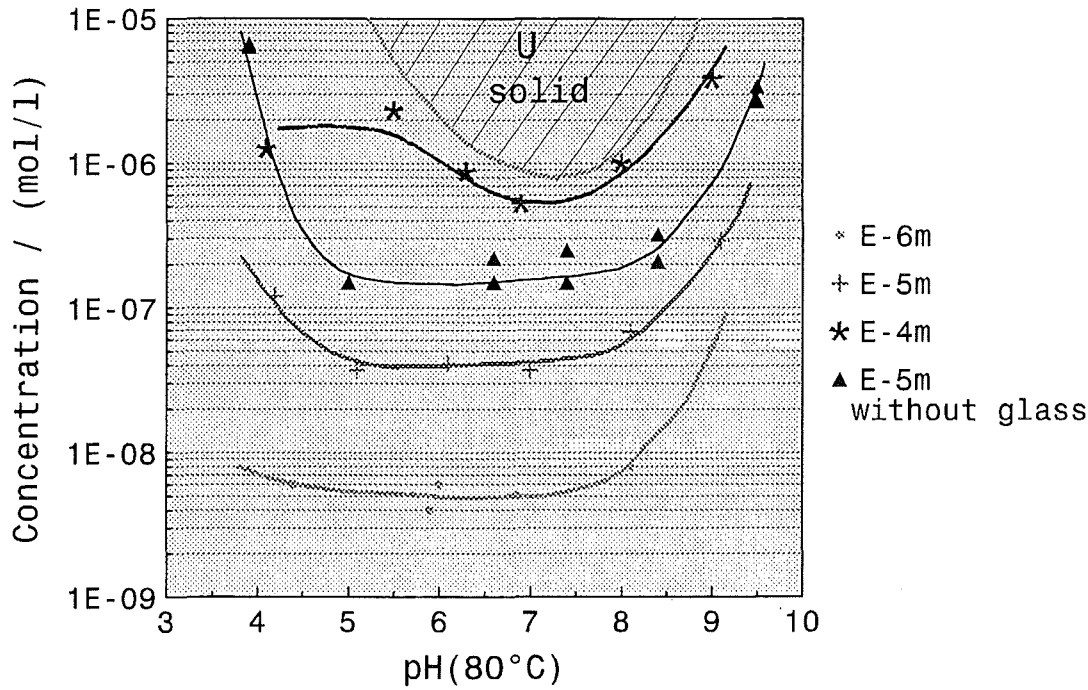


Fig. 6: Concentrations of U from the sorption tests in deionized water as a function of pH for three initial U concentrations.

in the solution. The figure also shows the U concentrations if the reaction vessel contains no glass powder for an initial concentration of 10^{-5} mol/l U. The difference between the concentrations without glass and with glass added shows the sorption effect of the corroded glass surface. The change in the solution concentrations in the absence of glass as a function of pH is attributed to sorption on the reaction vessel. Corresponding results were found in case of Th and Eu.

Determination of the pH-dependence of saturation concentration of Silica.

The investigations of the pH dependence of saturation concentration of silica and of the release of various glass constituent of the glass GP WAK1 were continued with studies in the $MgCl_2$ -rich solution 1 at $80^\circ C$. Results of these studies (30 days) are given in Fig. 7 in terms of normalized elemental mass losses. Data points are individual values of each of the two duplicate tests. The Si concentration in the range of about 16 mg/l is nearly constant between

pH 2 and 6 (higher pH values than about pH 6.5 can not be attained in the MgCl₂-rich solution because of precipitation of Mg(OH)₂). At pH 2 all elements analysed except Si are dissolved about congruently. With increasing pH the release of these elements decreases strongly and differences in the release values of the individual elements can be observed. Using B as indicative for glass matrix dissolution, besides Si three groups of elements can be distinguished

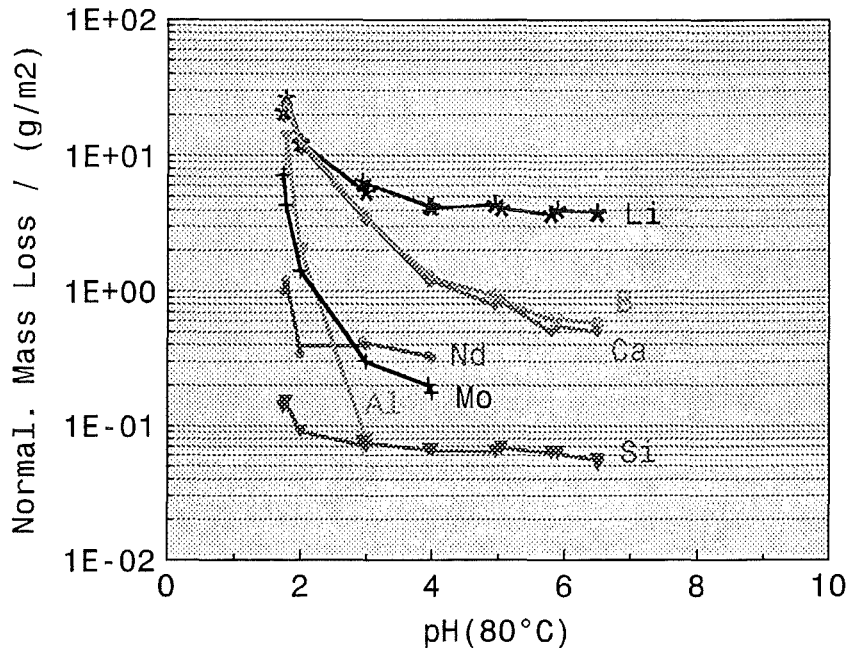


Fig. 7: pH-dependence of the normalized mass losses of various glass constituents in MgCl₂-rich solution 1 at 80°C, S/V=1000 m⁻¹ after 30 days

when comparing the NL data: (1) Ca which is leached with the same rate as B, (2) Li which is leached with a much higher rate as the glass matrix and (3) Al, Mo and Nd which are retained significantly in the surface layer of the glass. Higher release rates of Li compared to B were also observed in the long-term corrosion experiments in MgCl₂-rich solutions. Obviously, with increasing pH the B (and Ca) is retained in the gel layer by sorption, as well. For a more detailed interpretation, the results of the dissolution experiments over 100 days must be regarded still underway.

- (1) Östhols, E., Thorium sorption on amorphous silica, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.59, No. 7, 1995
- (2) Luckscheiter, B. and Nesovic, M., Development of glasses for the vitrification of high-level liquid waste in a Joule heated ceramic melter, *Waste Management*, Vol.16, No. 7, 1997

- (3) Luckscheiter, B. und Nesovic, M., Langzeitsicherheit der Endlagerung radioaktiver Abfälle: Entwicklung und Charakterisierung eines Glasprodukts für den HAWC der WAK, Wissenschaftliche Berichte FZKA 5825, 1996

Photoelectron spectroscopy of corroded HLW glasses

D. Schild, B. Luckscheiter, M. Nesovic, J. Römer, K. Spieler, E. Soballa

Introduction

The liquid high-level radioactive waste of the WAK reprocessing plant of Karlsruhe will be vitrified during decommissioning into a borosilicate glass matrix developed especially for the waste composition present. In contrast to the well-known R7T7 French glass, the WAK glass contains magnesium and titanium besides other elements. Corrosion experiments in various solutions were performed to investigate the chemical durability of the HLW glass. The HLW glass shows incongruent dissolution of the glass matrix. The dissolution process is affected by diffusion controlled leaching processes, by matrix dissolution, saturation of the leachate, precipitation and retention of elements in the corrosion layer formed. The concentrations of elements dissolved were observed to depend on the pH of the leachate, exposure time, temperature and SA/V ratio. Surface studies supplementary to solution studies on the pH dependence of glass corrosion in water were performed. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is applied to analyze the outermost layers of the glass surfaces.

Experimental

Glass specimens containing 16 wt-% simulated waste oxides were prepared in the laboratory. The specimens used for short term leaching experiments (1, 24, 75 and 195 hours) are doped with uranium (~ 1.3 wt-% U_3O_8). Discs of 1 mm thickness were cut from a 19 mm diameter glass rod with a diamond-bladed wafer saw operating at low speed. The discs were polished with ethanol as coolant and divided into four parts before inserted into teflon vessels containing 50 ml distilled water which results to a surface area to volume ratio (SA/V) of 3.4 m^{-1} . Leaching tests were performed at 353 K and pH values of 3, 6 and 9. The pH is controlled daily by addition of HNO_3 or $NaOH$. The solutions were neither stirred nor renewed. Specimens leached in water during 100 days at 353 K contained no uranium. The pH values of the leachates were controlled at pH 2, 7 and 9, respectively. The SA/V ratio was adjusted to 1000 m^{-1} by addition of glass powder with a grain size of (0.2-0.28) mm to obtain saturation of silica in the leachate within few days. Specimens leached without pH control contained no uranium and were exposed 1, 8, 100 and 500 hours to distilled water at 363 K and a SA/V ratio of 6.8 m^{-1} . After exposure the specimens were dried by blowing with air the leachate from the surface and by subsequent heating to 315 K in an oil-free vacuum.

The XPS spectrometer used is a Physical Electronics Incorporation Model 5600ci. The surface sensitivity of the technique is based on the short inelastic mean free path (.5-3.5 nm) of the photoelectrons from core levels (kinetic energy of the photoelectrons used for analysis typ. 100-1486.6 eV) generated by the illumination of the specimen surface with X-rays. XPS spectra were recorded with excitation by Mg K_{α} and monochromatic Al K_{α} X-rays. In this study the area of analysis selected is about 800 μm in diameter. The detection limit is about 1 at-% of the volume probed. Semiquantitative results (within 10-20 %) of the concentrations of elements with $Z > 2$ are obtained by evaluating the peak areas of the elemental lines with respect to sensitivity factors, to asymmetry parameters and to the transmission function of the analyzer. Elemental concentrations are calculated without the carbon portion originating from the hydrocarbon contamination of the surfaces. To investigate the glass surfaces with their complex elemental compositions present spectra are recorded at both X-ray energies available to analyze photoelectron lines superimposed by Auger lines in one of both spectra. Chemical state information of the elements can be deduced from the binding energies of the lines (chemical shift) by comparison with reference values. The energy scale of the spectrometer is calibrated with the Cu $2p_{3/2}$, Ag $3d_{5/2}$ and Au $4f_{7/2}$ lines taken from pure (99.999 %) and Ar^+ sputter cleaned metal foils, respectively.

Results

Before examination of the corroded HLW glass surfaces, XPS spectra of the original glass are recorded for comparison reason and to test which elements can be observed by XPS in this case. A pristine surface of the original glass was obtained by fracturing a specimen in the ultra-high vacuum (UHV) of the spectrometer ($6 \cdot 10^{-10}$ torr) to avoid hydrocarbon contamination observed usually on surfaces exposed to air. Survey spectra are recorded at a high pass energy of the analyzer (187.85 eV) for high transmission reason revealing the lines of elements with concentrations high enough to be analyzed by XPS (Fig. 1, 2). For comparison, expected relative intensities of elemental photoelectron lines are calculated from the nominal glass composition with respect to the sensitivity factors of the elemental lines (Tab. 1). Analyses of the spectra show however, that a total portion of about 11 at-% of the nominal metal content of the glass is not detected by XPS due to low elemental concentrations.

In addition, spectral superposition of photoelectron lines occur which complicates the determination of elemental concentrations especially if the only photoelectron line of an element is superimposed, especially Li 1s (with Fe 3p) and B 1s (with P 2s). As not all elemental con-

stituents of the glass are observed by XPS due to low elemental concentration or low sensitivity and a portion of peaks are superposed quantitative analysis is restricted.

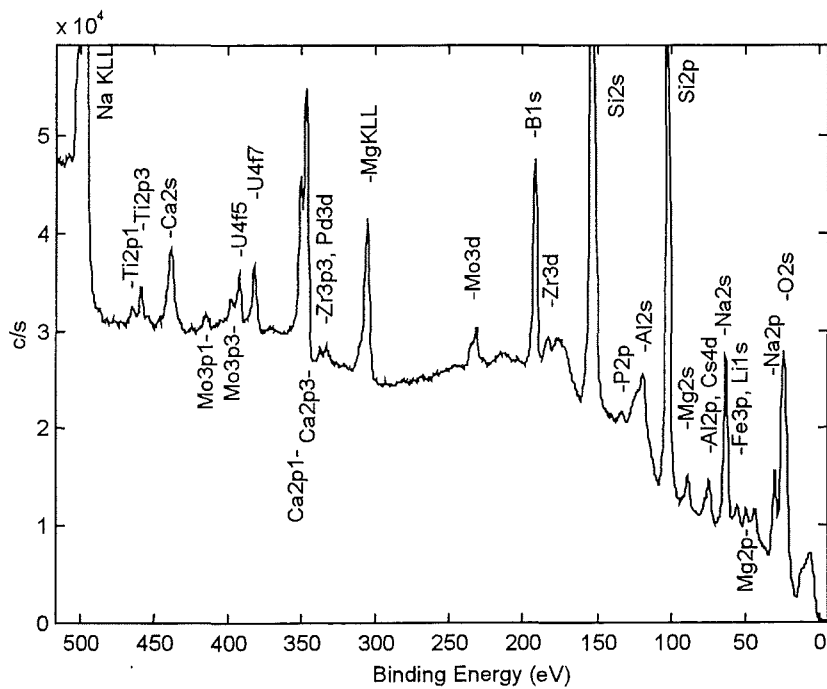


Fig. 1: Low binding energy range of the XPS spectrum of a pristine surface of the original glass excited with monochromatic Al K_{α} X-rays

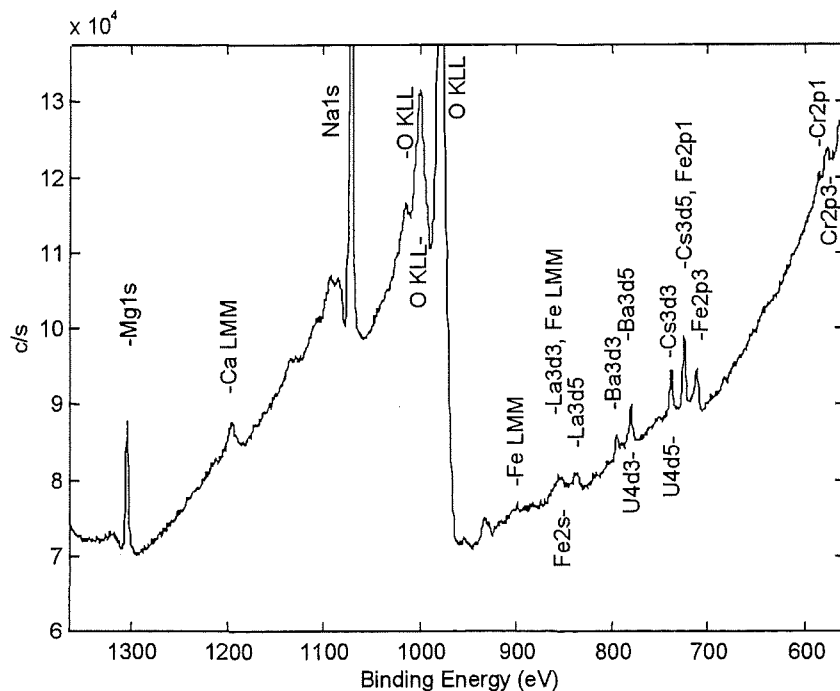


Fig. 2: High binding energy range of the XPS spectrum of a pristine surface of the original glass recorded with excitation by monochromatic Al K_{α} X-ray

Corroded glass specimens

Changes of the surface composition of the simulated HLW glass are detectable by XPS even after short terms of exposure to leachate. The elements detected at the surface with enhanced concentrations after long terms of exposure are less soluble or constituents of secondary phases or products of alteration. On the surfaces of some leached specimens sodium and

Oxide	Oxide [wt-%]	Metal [at-%]	Elemental main line	Sensitivity factor	Relative line intensity (calculated)
Ag ₂ O	0.02	0.004	Ag 3d _{5/2}	3.74	0.27
Al ₂ O ₃	2.58	1.071	Al 2p	0.26	4.70 *)
B ₂ O ₃	14.56	8.470	B 1s	0.17	24.81 *)
BaO	0.50	0.069	Ba 3d _{5/2}	7.34	8.67 *)
CaO	4.48	1.687	Ca 2p	1.93	55.69 *)
CdO	0.02	0.003	Cd 3d _{5/2}	4.15	0.20
CeO ₂	0.38	0.046	Ce 3d _{5/2}	7.34	5.83
Cr ₂ O ₃	0.54	0.149	Cr 2p _{3/2}	1.62	4.14 *)
Cs ₂ O	0.64	0.096	Cs 3d _{5/2}	7.00	11.51 *)
CuO	0.003	0.001	Cu 2p _{3/2}	2.63	0.04
Eu ₂ O ₃	0.03	0.003	Eu 3d _{5/2}	7.34	0.43
Fe ₂ O ₃	2.03	0.538	Fe 2p _{3/2}	1.96	18.09 *)
Gd ₂ O ₃	0.07	0.008	Gd 4d	2.68	0.38
K ₂ O	0.05	0.023	K 2p	1.55	0.60
La ₂ O ₃	0.46	0.060	La 3d _{5/2}	7.34	7.56 *)
Li ₂ O	2.90	3.837	Li 1s	0.03	1.84
MgO	1.95	1.022	Mg 1s	1.04	18.12 *)
MnO ₂	0.37	0.091	Mn 2p _{3/2}	1.76	2.74
MoO ₃	0.98	0.143	Mo 3d	3.54	8.69 *)
Na ₂ O	10.63	7.245	Na 1s	1.10	136.73 *)
Nd ₂ O ₃	1.40	0.176	Nd 3d _{5/2}	7.34	22.17 *)
NiO	0.32	0.090	Ni 2p _{3/2}	2.31	3.58
P ₂ O ₅	0.41	0.122	P 2p	0.53	1.09
PbO	0.001	0.000	Pb 4f _{7/2}	5.17	0.00
PdO	0.29	0.050	Pd 3d _{5/2}	3.31	2.81
Pm ₂ O ₃	0.001	0.000	Pm 3d _{5/2}	7.34	0.01
Pr ₂ O ₃	0.32	0.041	Pr 3d _{5/2}	7.34	5.15
Rb ₂ O	0.06	0.014	Rb 3d	1.67	0.39
Rh ₂ O ₃	0.14	0.023	Rh 3d _{5/2}	2.82	1.10
RuO ₂	0.57	0.090	Ru 3d _{5/2}	1.82	2.80
Sb ₂ O ₃	0.002	0.000	Sb 3d _{5/2}	5.33	0.03
SeO ₂	0.02	0.004	Se 3d	0.82	0.05
SiO ₂	49.63	15.866	Si 2p	0.37	100.00 *)
Sm ₂ O ₃	0.27	0.033	Sm 3d _{5/2}	5.00	2.81
SnO ₂	0.01	0.002	Sn 3d _{5/2}	4.89	0.17
SrO	0.11	0.022	Sr 3d	1.99	0.74
TeO ₂	0.14	0.018	Te 3d _{5/2}	5.85	1.83
TiO ₂	0.99	0.239	Ti 2p _{3/2}	1.39	5.66 *)
U ₃ O ₈	1.28	0.096	U 4f _{7/2}	10.80	17.85 *)
Y ₂ O ₃	0.14	0.026	Y 3d	2.34	1.06
ZnO	0.002	0.001	Zn 2p _{3/2}	2.77	0.03
ZrO ₂	0.71	0.121	Zr 3d	2.77	5.75 *)

*) detected by XPS

Tab. 1: Composition of the simulated HLW glass and comparison of calculated relative XPS line intensities with lines detected at the pristine surface of an original glass specimen fractured in UHV. Line intensities relative to the intensity of the Si 2p line are calculated from the atomic concentration and the sensitivity factor of the main line area, respectively

nitrogen lines are detected in combination. High resolution scans of the N 1s line show the presence of a nitrate compound annotated to NaNO_3 which is a residue of the dried solution.

The low SA/V ratios used at the short term leaching experiments simulate a water dominated system in which silica saturation of the solution is not reached. Contrary, long term leaching (100 days) at high SA/V values (1000 m^{-1}) produces a silica saturated system. All specimens leached for one hour show a nearly complete leaching of Mg and B within the depth analyzed by XPS. Cesium is not detected while sodium observed in combination with nitrogen is attributed to dried residues of the solution.

The main compound observed at the surface of specimens leached in distilled water at pH 3 during 1 and 8 hours is silica with contributions of Fe and Al (Fig. 3). The concentrations of Ti and Zr measured are of the same amount as of the original glass. Short term leaching at pH 3 is dominated by ion exchange/diffusion processes.

The main elements observed after 24 hours are besides silica less soluble elements especially iron and titanium with contributions of Cr, Zr, Mo and P (Fig. 4). After 75 hours of exposure Fe, Ti, Mo and Cr are observed with increased concentrations (Fig. 3, 4). Uranium is observed as a trace element. The surface compositions observed are similar after 75 and 195 hours of exposure.

A specimen leached at pH 2 during 100 days ($\text{SA/V} = 1000 \text{ m}^{-1}$, without uranium) shows oxygen and silicon as main elements with contributions of Fe, Cr, Ti, Zr, Mo and P which coincides with the elements observed at the surface of the specimens leached at pH 3 during 75 and 195 hours (Tab. 2). Soluble elements like B, Cs, Ca are not detected as these elements are completely dissolved from the surface area.

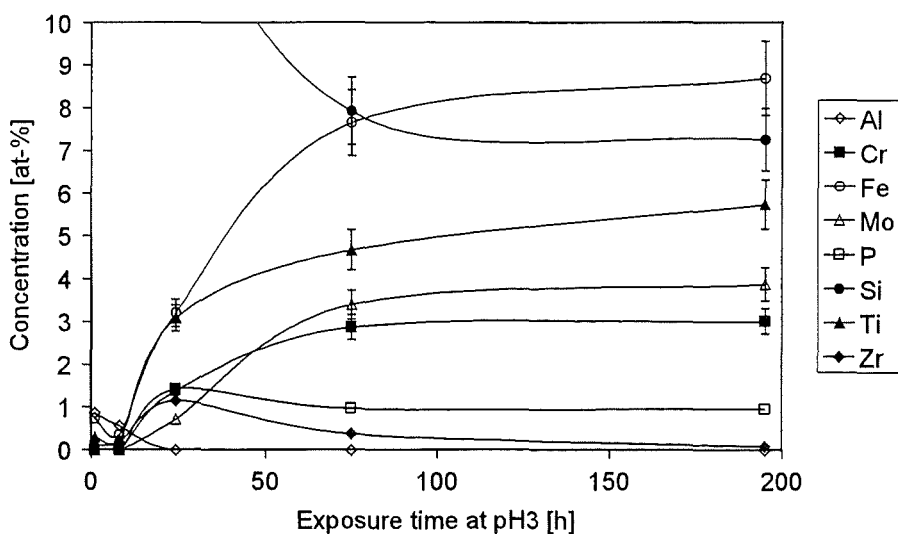


Fig. 3: Elemental concentrations at the surface of specimens leached at pH 3 and 353 K during 1, 8, 24, 75 and 195 hours. A relative error of $\pm 10\%$ is indicated at the concentration values

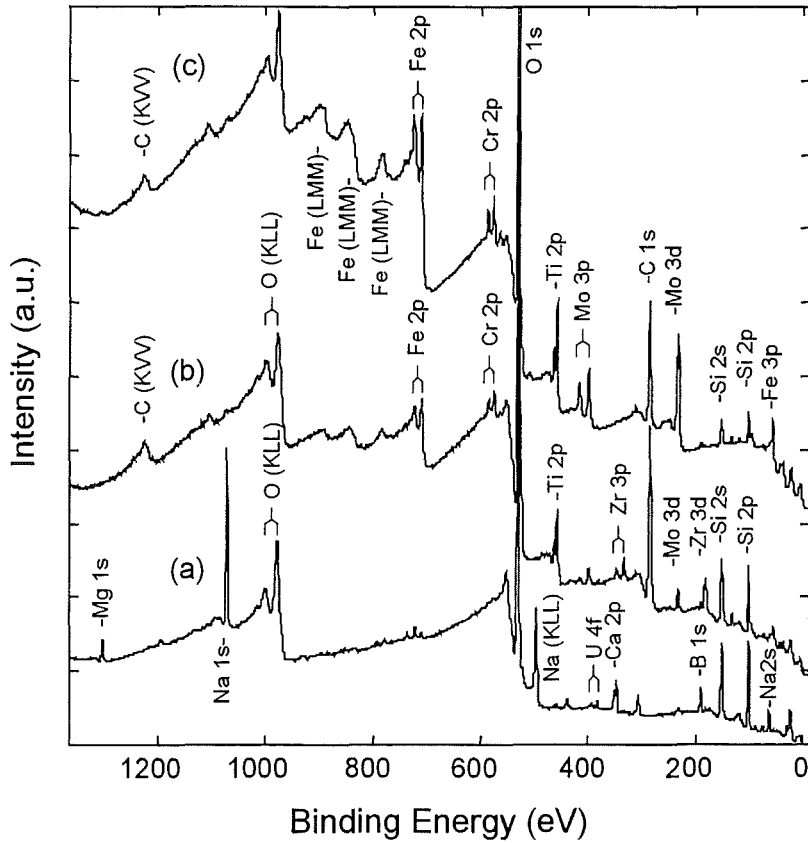


Fig. 4: XPS survey spectra of the pristine surface of the original glass (a), after leaching in water at pH 3, 353 K and SA/V = 3.4 m⁻¹ during 24 hours (b), and 195 hours (c)

at-%	Original glass	pH 2, 100 days		pH 7, 100 days		pH 9, 100 days	
		Leached surface	Gel layer removed	Leached surface	Gel layer removed	Leached surface	Gel layer removed
O	63.6	71.2	67.6	66.0	66.2	67.4	65.4
Si	17.9	15.3	25.2	20.1	22.6	22.0	24.6
B	7.4		2.7		4.0		1.2
Na	6.7		1.1		2.8		2.3
Ca	1.6		0.8	0.8	1.5	0.9	1.9
Al	1.3		1.3		1.3		2.3
Mg	0.7		0.2	9.7	0.6	9.2	0.8
Ti	0.3	3.2	0.4		0.4		0.5
Fe	0.2	2.4	0.5		0.4		0.6
Mo	0.16	1.1			0.16		
Zr	0.05	2.1	0.06		0.03		0.1
Cr	n.d.	1.6					
P	n.d.	2.4					
Ni	n.d.			1.9			
Traces:		Na		Na, Cs		Na, Cs	

Tab. 2: Elemental concentrations measured at the pristine surface of the original glass used (without uranium, selected elements are listed) in comparison with leached surfaces and with the gel layers removed. The specimens are leached at 353 K during 100 days with controlled pH values of pH 2, 7 and 9, respectively. The error of the concentrations is estimated to about 10-20 %

Leaching at pH 6 during 1 hour results in a surface composition with silica as main compound with contributions of Al, Ca and Fe. In addition, titanium and uranium are observed with concentrations similar to the original glass (Fig. 5). After 8 hours of exposure the main elements are again oxygen and silicon with increased contributions of Fe, Ti, Cr, La, Nd, Pr, Mn, Zr, Mo, P and U. A similar composition of the surfaces is also observed for exposure times of 24 and 75 hours. At pH 6 the concentrations of Fe, Cr, Ti, Zr and U at the surface are established after a short exposure time of 8 hours. 195 hours of leaching reduces the concentrations of magnesium, lanthanide elements and uranium on the surface while the concentrations of Fe, Mo and P are enhanced.

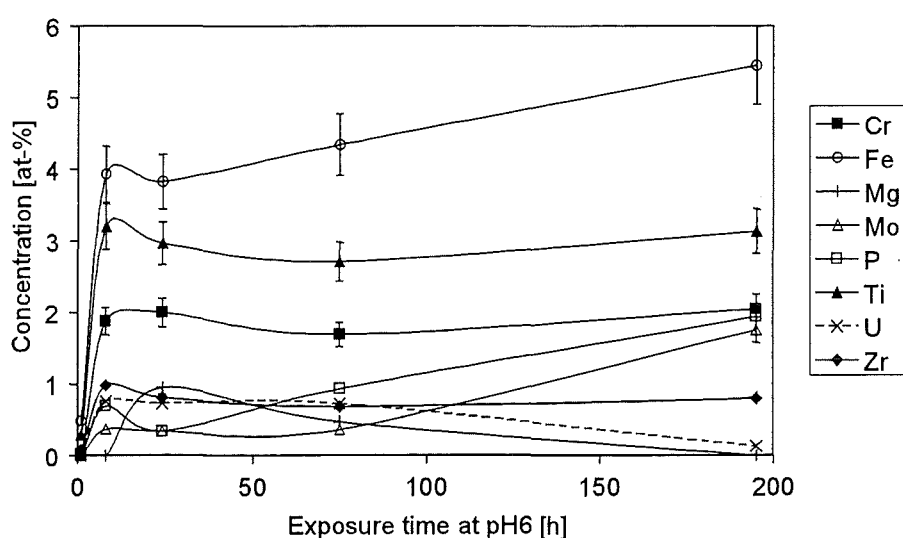


Fig. 5: Elemental concentrations at the surface of specimens leached at pH 6 and 353 K during 1, 8, 24, 75 and 195 hours. A relative error of $\pm 10\%$ of the concentration values is indicated

A specimen leached at pH 7 for 100 days (353 K, SA/V = 1000 m⁻¹, without uranium) shows O, Si and Mg as main elements on the surface with contributions of Ni and Ca (Tab. 2). The ratio of the concentrations of silicon to magnesium is about 2.1 which is compatible with the stoichiometry of mineral phases similar to the smectite group (montmorillonite).

Exposure of specimens to water at pH 9 during 1 hour shows again silica as main compound (Fig. 6). Compared to the spectrum of the original glass Na, Cs, B, Mg are leached and Ca is diminished. Zn is observed with about .6 at-% although contained in the original glass as a trace element. Specimens leached during 8, 24 and 75 hours show besides silica increased concentrations of Fe, Ti, Cr, Mg, Zr, U and lanthanide elements. The concentration of uranium is enhanced up to about 8 times compared to the original glass. Calcium is observed with increasing concentrations from 24 hours of leaching whereas the molybdenum concentration rests nearly constant and zinc is not detected. Increased surface concentrations of Mg, Ca, Al and P are observed after 195 hours of exposure whereas the concentrations of Ti, Zr, and Fe are reduced.

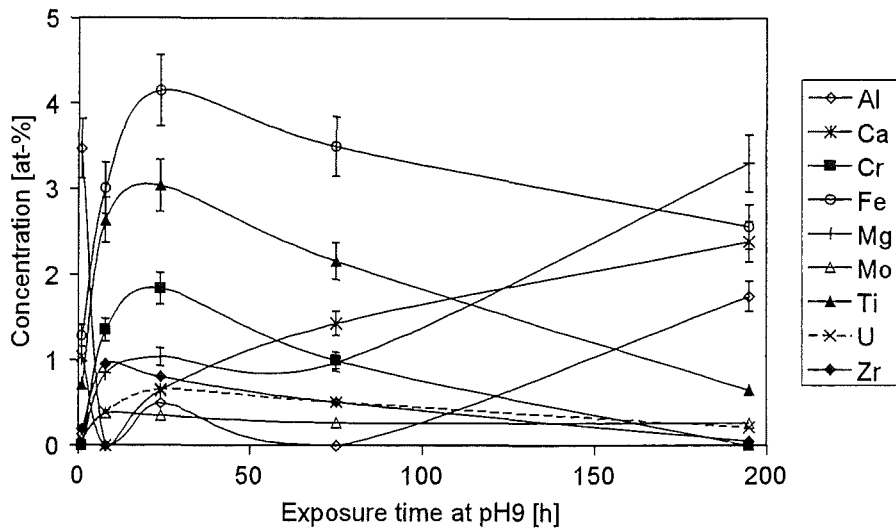


Fig. 6: Elemental concentrations at the surface of specimens leached at pH 9 and 353 K during 1, 8, 24, 75 and 195 hours. A relative error $\pm 10\%$ of the concentration values is indicated

The surface of a specimen leached at pH 9 during 100 days ($SA/V = 1000 \text{ m}^{-1}$, without uranium) shows O, Si and Mg as main elements with contribution from Ca (Tab. 2). The concentration ratio of silicon to magnesium is about 2.4 similar to the ratio observed at the surface of the specimen leached at pH 6. An enhanced magnesium concentration at the surface is also observed with EDX line scans taken with a scanning electron microscope from the gel layer removed (Fig. 7).

The solution pH in the experiments without pH control increases with time from an initial value of about pH 6 to about pH 8.5 after 500 hours. The specimens used for the experiments were not doted with uranium. Compared to the original glass the survey spectra recorded after 1 hour of exposure to water at 363 K show Na, B and Cs with decreased concentrations whereas the concentrations of Fe and Zn are increased (Fig. 8). After 8 hours of exposure the main elements detected on the surface are O, Si, Fe and Ti with contributions of Ca and Mg. In addition, zinc and transition elements e.g. Zr, Nd and Cr are observed with enhanced concentrations. The main elements detected on the surface after 100 hours are O, Si, Mg and Al with contributions of Ca, Fe, Ni. and traces of barium. After 500 hours of exposure Al is observed with diminished concentration. In addition, cesium is observed as a trace element whereas iron is not detected. The concentration ratio of silicon to magnesium is about 1.9 similar to the ratios observed at the specimens leached during 100 days with pH controlled at values of 7 and 9.

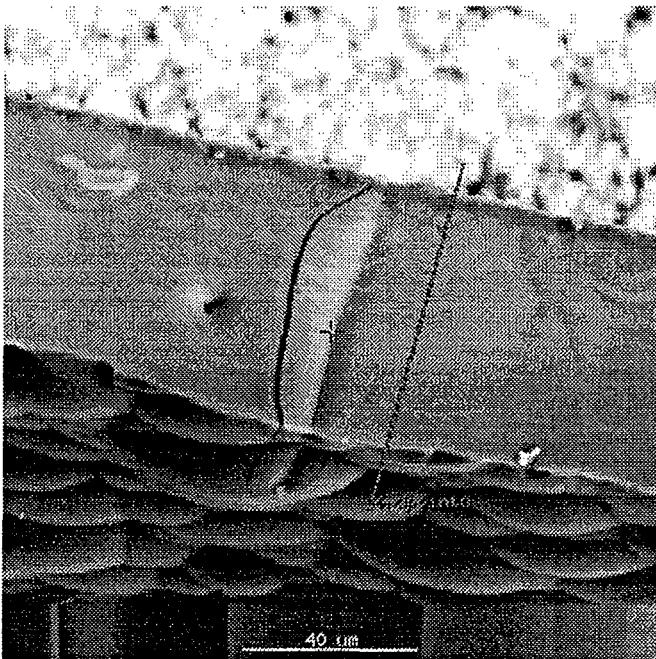
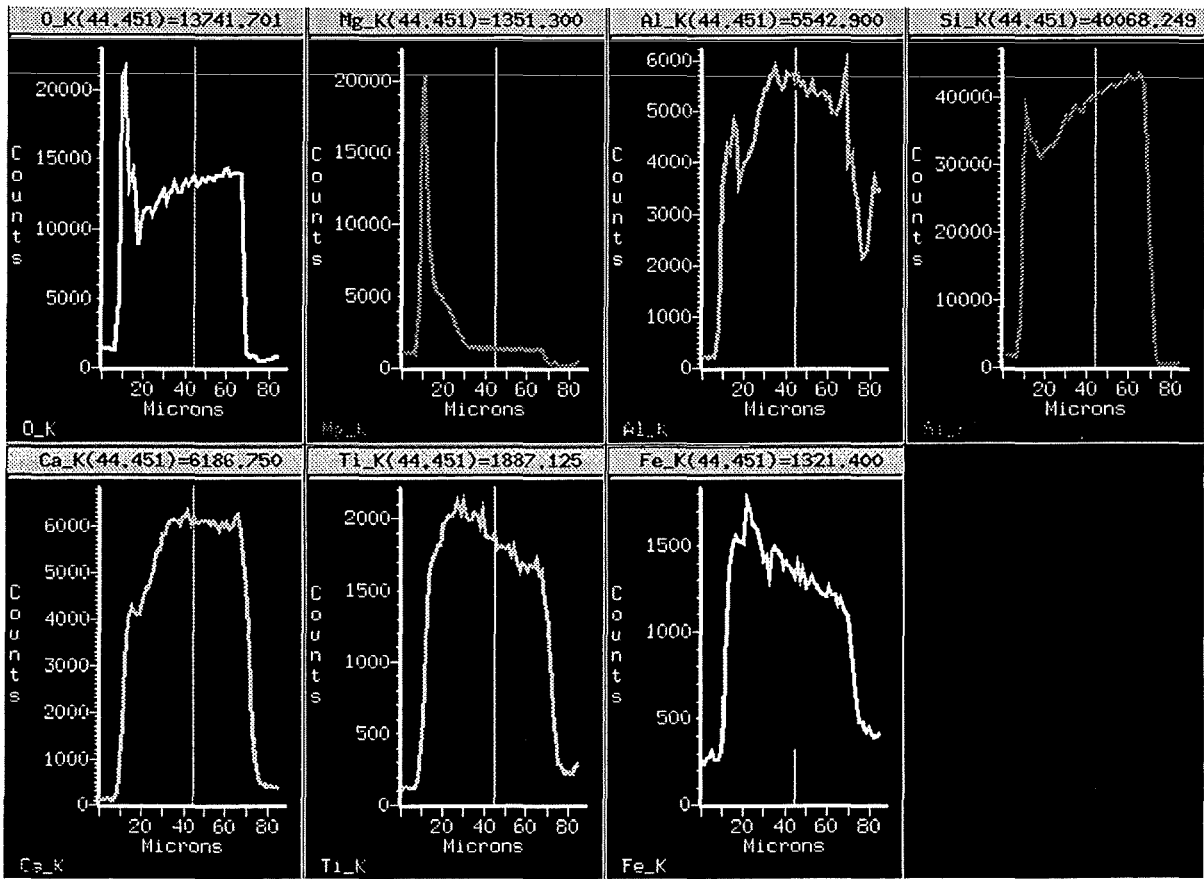


Fig. 7: EDX line scans of the gel layer peeled off from a specimen leached at 353 K and pH 9 during 100 days. Within the elemental line scan displays the left side of the curves represent the solution facing surface corresponding to the top of the line scan position indicated in the secondary electron image.

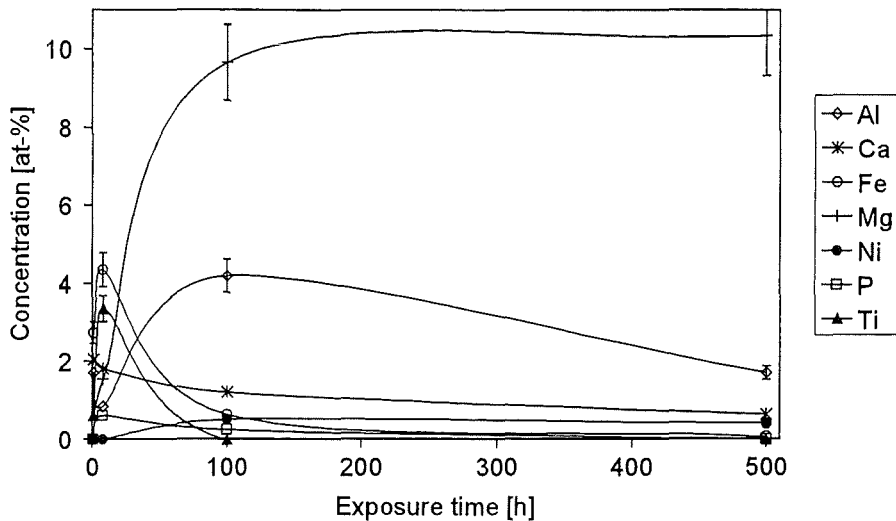


Fig. 8: Elemental concentrations at the surface of specimens leached at 363 K without pH control during 1, 8, 100 and 500 hours. A relative error of $\pm 10\%$ of the concentration values is indicated

XPS of the surface beneath the gel layer

Corrosion of the HLW borosilicate glass leached at 353 K and a SA/V value of 1000 m^{-1} during 100 days results to a relative thick alteration layer (gel layer). The gel layers are peeled off mechanically with a knife edge after drying at 315 K in vacuum. The gel layers of the specimens leached at pH 2 and 9 are removed easily. At the specimen leached at pH 7 the alteration layer adheres to the glass beneath and artificial fracture areas occurred during the peeling procedure. The gel layer thickness are determined from SEM images: pH 2: 24 - 28 μm , pH 7: 50 - 80 μm , pH 9: 52 - 62 μm . The elemental concentrations measured at the pristine surface of the original glass (without U), at the leached surfaces and at the surfaces with the gel layer removed are compared in Tab. 2. The main elements at the corroded surfaces of the specimens leached at pH 7 and 9 are O, Si and Mg. The ratio of the concentrations of silicon to magnesium is near to two which is compatible with the stoichiometry of the smectite group (montmorillonite).

In comparison to the original glass B and Na are leached partly beneath the gel layer and the concentrations of Ca and Mg are diminished at low pH. The different concentrations of B and Na at the specimens leached at pH 7 and 9 with the gel layer removed can be affected by two reasons: first, the B and Na concentrations observed may be correlated to the amount of adherence of the gel layer and second, due to the formation of fracture areas during the peeling procedure of the pH 7 specimen parts of the diffusion zone may be removed and the concentrations of the underlying glass contributes to the values observed.

Barrier effect of the waste form spent fuel

A.Loida, B.Grambow, H.Geckeis, N.Müller

1.Introduction

For the assessment of the potential performance of directly disposed spent fuel in a nuclear waste repository the chemical reactions of the fuel with possibly intruding aqueous solutions must be understood and the associated radionuclide release must be quantified. The chemical stability of spent fuel is assessed by performing leach (corrosion) tests and subsequent sample surface and solution analyses. Laboratory determined fuel dissolution rates and radionuclide release fractions are known empirically for various types of groundwaters. There is agreement that spent nuclear fuel represents a very stable material with respect to the retention of the most part of radionuclides, suitable for direct disposal as a waste form in a geological repository[1,2].

Our work aims at comprehensive characterizing and qualifying the chemical durability of unprocessed high burnup UO_2 fuel as waste form for disposal sites in salt and granite formations. A large research project is presently under realization, combining experimental approaches (in particular leach or corrosion tests) with modeling techniques. Dissolution test results of spent UO_2 fuel in salt solutions provide data on reaction rates, rate controlling processes and in some cases the results give upper limits of release of significant radionuclides including colloidal contributions. Essential results of that project are already reported [3,4,5].

Subject of this communication is to describe to which extent the overall corrosion behavior of this waste form is influenced, if

- * granitic ground water is contacting the fuel instead of NaCl-solution and if
- * metallic iron powder will be present

Spent UO_2 fuel static dissolution tests at high surface area to solution volume ratios in synthetic granitic water.

The aim of the present work is to study the dissolution behavior of spent fuel in granite water under experimental conditions, comparable to the experiments with spent fuel powders in saline solutions of the previous EU-project 1991-1995 [6]. Important issues addressed are (1) grain boundary and gap inventories of various radionuclides of the fuel pellets used (2)

corrosion rates for the fuel matrix (3) release of radionuclides from the fuel matrix (4) generation of colloids during spent fuel dissolution.

Similar as in the previous EU-project, the corrosion experiment were performed in gas tight Ti/0.02Pd lined autoclaves, equipped with two ball valves for solution and gas sampling. The powder was prepared under anoxic conditions by crushing and milling of decladded spent fuel fragments with subsequent washing and sieving afterwards. 2,8 g spent fuel powder (LWR-UO₂ from PWR Gösgen/CH; 50 MWd/kg U) of the grain size fraction < 10 µm was inserted in the autoclave together with 200 ml synthetic granite ground water. The atmosphere was 99,97% Ar and 0,03% CO₂. Additionally, cladding material (0,7 g), and a metal chip (1,6 g Ti/0.02Pd representing liner materials) were added. The experiments were started by a washing cycle of 54 days to remove gap inventories and possibly oxidized fuel surfaces. Afterwards the solution was replaced by a new one. In order to protect the experiment against air intrusion, the autoclaves were inserted into gas-tight canisters, which were filled with Argon/0.03%CO₂ before sealing. Solution samples were filtered by a microfilter membrane (45 µm) and aliquots were additionally ultrafiltered (18 A) by means of centrifugation. Filtered aliquots were acidified with 1m HNO₃ to stabilize the radionuclides in solution. Further preparation of the solutions and radiochemical analyses was performed in the same way as described in detail in the final report of the previous EU-program⁶. One parallel test was started with 200 ml of the blank solution as reference. Until now, the static experiment has been conducted for about 250 days (300 days total exposure to solution, including the wash cycle). Analytical data from sampling the wash cycle and for of solutions 49 and 201 days after start of the static test are available so far.

The amount of various radionuclides in solution after the end of the wash cycle (54d), 49 and 201 days after start of the static test in terms of FIAP (Fraction of inventory in the aqueous phase) values is shown in Figure 1. After 201 days of static testing FIAP values of most radionuclides were similar (around $1 \cdot 10^{-3}$), indicating a tendency to congruent dissolution. FIAP values of radioelemets as as Cs, Sr, REE, Am and Pu are increasing with time, whereas values of Np, U and Tc decrease, which may be an effect of sorption or precipitation.

Figure 2 shows the rate of matrix dissolution of different spent fuel samples represented by the fraction of the sample inventory of Sr90 found in the aqueous phase per day (Sr90 FIAP/d) as a function of time. The extent of dissolution of spent fuel powder in granite water was found to be roughly $1 \cdot 10^{-5}$ SrFIAP/d, similar as in NaCl solution. For

comparison the dissolution rates of spent fuel pellets corroded in NaCl solution or DI water, both in the order of ca. $1 \cdot 10^{-6}$ SrFIAP/d, are plotted additionally. No significant differences in the matrix corrosion rates were found when comparing dissolution tests in NaCl-solution, granite water or DI water.

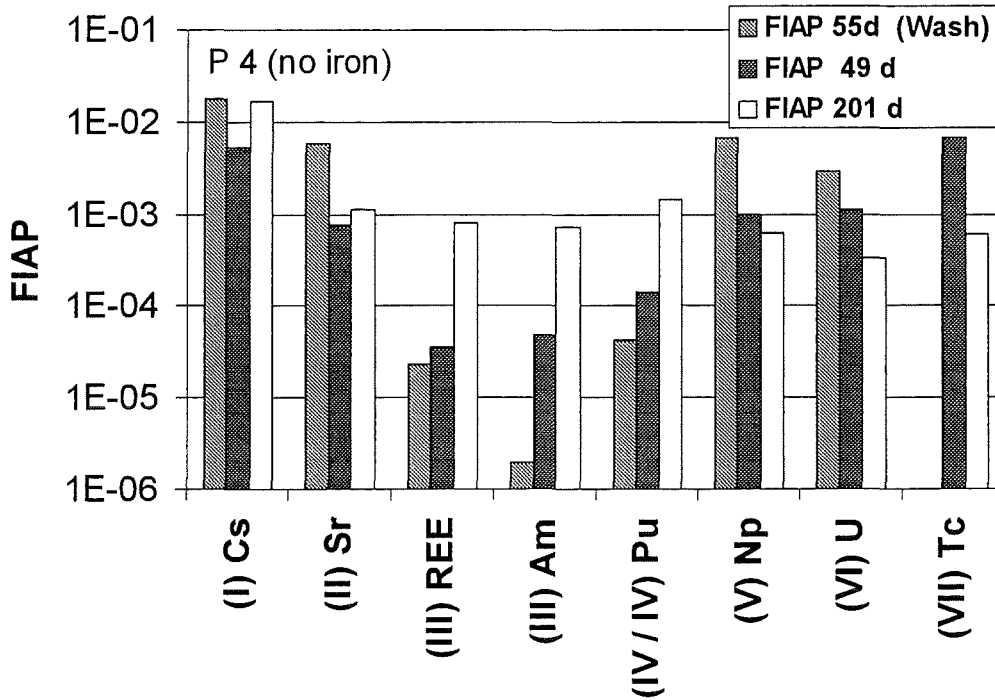


Figure 1: Fraction of inventory in the aqueous phase of various radionuclides when corroding spent fuel powder into synthetic granite water ($T=25^{\circ}\text{C}$, Ar(99,97%)/CO₂ (0,03%)-atmosphere) for 201 days.

Rates of spent fuel matrix corrosion

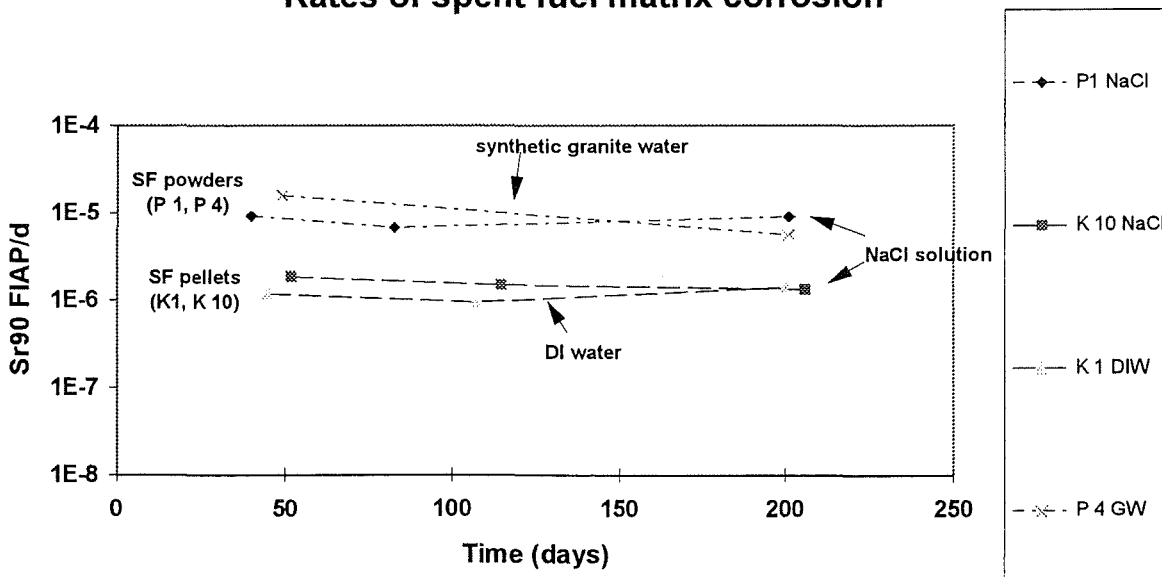
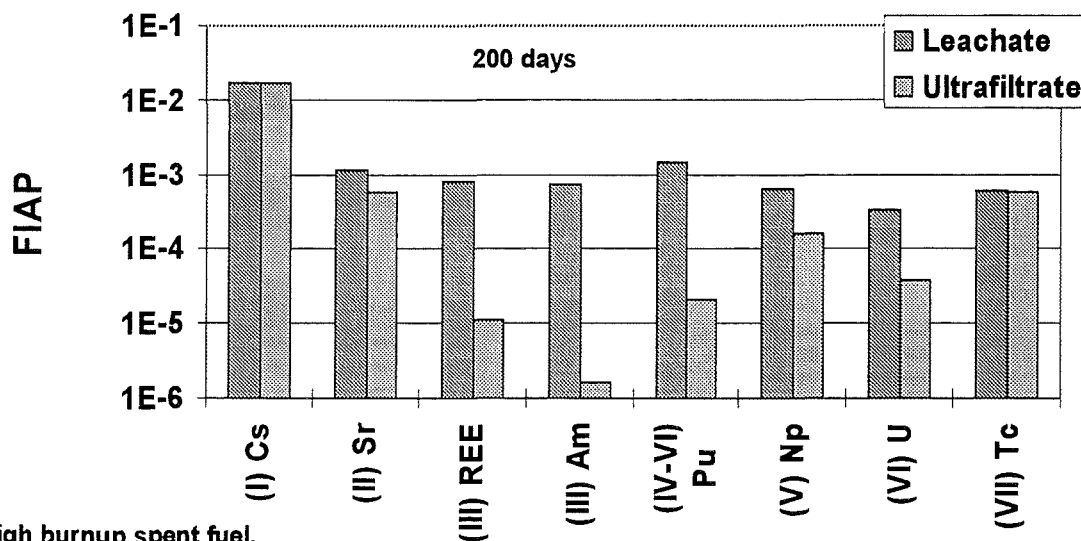


Figure 2: Matrix corrosion rates of spent fuel powders and pellets as a function of time in synthetic granite water ($T=25^{\circ}\text{C}$, Ar(99,97%)/CO₂ (0,03%)-atmosphere), NaCl-solution and DI-water

By ultrafiltrating solution aliquots the extent of colloid generation has been determined. In Figure 3 the fractions of sample inventory in the aqueous phase FIAP (colloids + truly dissolved) and the fractions of sample inventory determined in the 18 Å filtrates (FIS: Fraction of inventory truly dissolved) of various radionuclides are compared. The difference of both fractions may be attributed to colloid formation. However, also radionuclide sorption on filter membranes may cause some differences in the solution concentrations of radionuclides between the original and the filtrate solution. Consequently, differences between FIAP and FIS values give only upper values for colloid formation. In contrast to NaCl media, where almost no formation of colloids have been detected (previous EU program), colloids are present to a large extent in the experiments with granite water. Differences of two orders of magnitude or more between FIAP- and FIS-value were determined for Am, Cm, Pu, Eu and Ce. Np and U show a minor, but still significant difference of both fractions. The extent of colloid formation increased with time (not shown in this diagram). Almost no colloid formation was observed with Cs, Sr and Tc.



*high burnup spent fuel,
closed system, static conditions, 25°C, 200 d

Figure 3: Fraction of inventory in the entire aqueous phase(FIAP) and in solution (FIS) of various radionuclides when corroding spent fuel powder into synthetic granite water (T=25°C, Ar(99,97%)/CO₂ (0,03%)-atmosphere) for 201 days.

Effects of near field materials: Co-dissolution of spent fuel with metallic iron

The performance of spent fuel in a repository is not an inherent materials property but depends significantly on presence or absence of other materials in the near field. These materials may sorb radionuclides, they may alter the geochemical environment (e.g. the Eh and pH-values) and they may dissolve themselves and their dissolved constituents may reprecipitate as corrosion products, incorporating radionuclides within their structure in solid solution. A very significant engineered barrier material is the container material. In many repository designs the mass of container materials well exceeds the spent fuel mass. Many countries have selected iron as principal container material, either for the whole container (Germany, Spain) or as part of a composite copper/iron container (Sweden, Finland). Iron is known to effectively reduce the more soluble penta- and hexavalent oxidation states of the actinide elements to sparingly soluble tri- and tetravalent states. Additionally, iron corrosion products are known for their strong sorption capacity for many fission products and actinides.

In order to assess the effect of metallic iron and iron corrosion products on the corrosion behavior of spent fuel, static tests were started using spent fuel powder, synthetic granite ground water and metallic iron powder. For this experiment 2,8 g spent fuel powder (LWR-UO₂ from PWR Gösgen/CH; 50 MWd/kg U) was prepared in the same way as described before. As leachant 200 ml synthetic granite ground water, saturated with Ar/CO₂ (99,97% / 0,03%) was used. Iron powder (2,6 g), cladding material (0,7 g), and a metal chip (1,6g Ti/Pd: same material as the liner) were added into the autoclave. The gas phase in the autoclave (ca. 200 mL) was Ar/CO₂ (99,97% / 0,03%). Details of the experimental procedure were similar as described in the previous section, including prevention for gas tightness, washing of samples (54 days) prior to starting the static test and sampling and filtration procedures. Sampling of solutions was performed 50 and 196 days after start of the static test. The washing cycle has been performed without adding iron

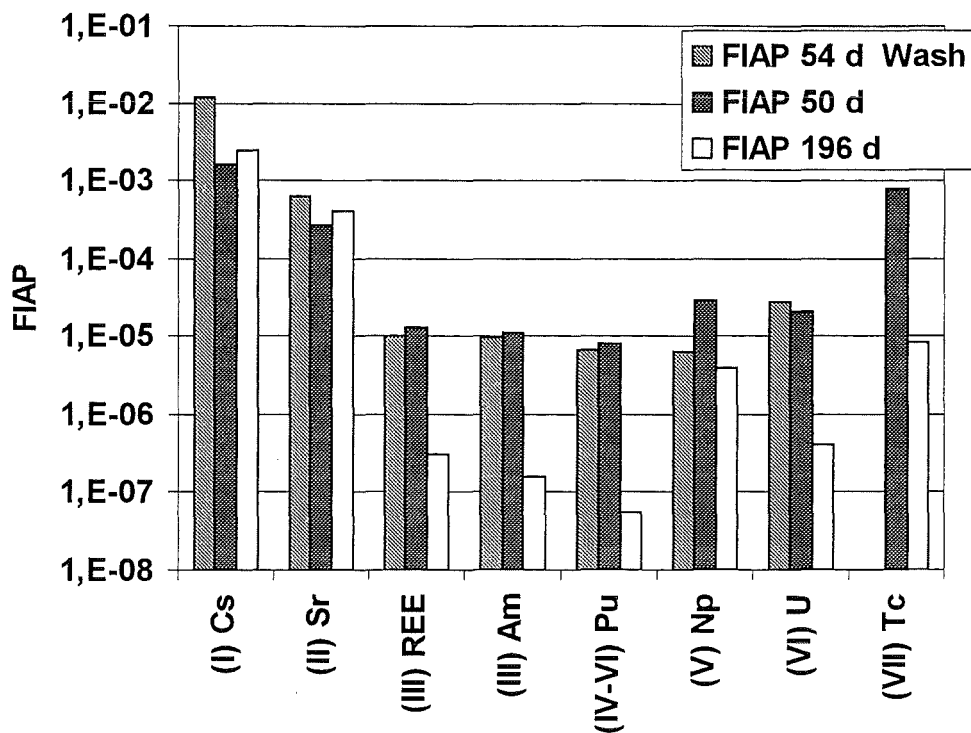


Figure 4: Fraction of inventory in the aqueous phase of various radionuclides when corroding spent fuel powder into synthetic granite water ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{Ar}(99,97\%)/\text{CO}_2(0,03\%)$ -atmosphere) in the presence of Fe-powder for 196 days.

Figure 4 shows the fractions of inventory in the aqueous phase (FIAP) of various radionuclides determined after the wash cycle (54 d, no iron), 50 and 196 days after starting of the static test in the presence of Fe powder. Matrix corrosion, represented by FIAP of Sr90 was found to be a factor of 2-3 reduced when compared to the experiment without Fe. The FIAP values of most radionuclides (Eu 154, Eu155, Ce144, Am241, Np237, Cm242, Cm244, Pu238, Pu239/40, U) were reduced by about almost one order of magnitude after 50 days and in some cases (Eu, Am, Pu) about ca. two orders of magnitude after 196 days (see also Figure 1). Cs was found to be released at a slightly higher extent than matrix corrosion indicator element Sr. The FIAP values of all radionuclides except those of Cs and Sr are decreasing from 50 to 196 days sampling.

The effect of the presence or absence of Fe powder on the matrix corrosion rates (FIAP/d based on Sr 90 data) of powdered spent fuel after start of the static test is shown in the diagram in Figure 5. For comparison results from the previous EU-project obtained in NaCl solution are included. The latter were obtained from fuel pellets instead of powders used in the present work. As has been found in the previous EU-project, corrosion rates of fuel powder were about a factor of 10 higher than those of fuel pellets. Both, in granite water

and in NaCl-solution, the presence of Fe powder resulted in a reduction of the corrosion rates by about a factor of three.

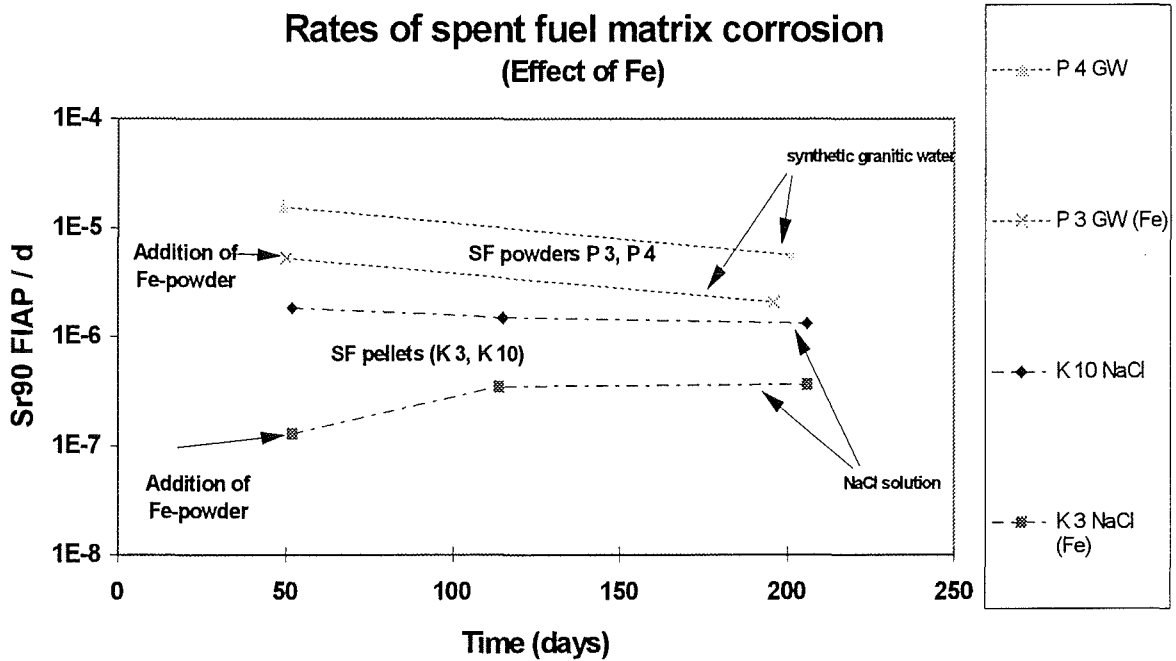


Figure 5: Matrix corrosion rates of spent fuel powders and pellets as a function of time in synthetic granitic water (T=25°C, Ar(99,97%)/CO2 (0,03%)-atmosphere) and NaCl-solution in the presence or absence of Fe-powder.

FIAP values of radionuclides resulted in the absence (P 4) and in the presence of Fe-powder (P3) determined after 200 days of static corrosion are compared in Figure 6. Similar as in NaCl-solution FIAP values of almost all other nuclides were reduced to a large extent in the presence of Fe powder. A reduction of FIAP values of roughly 4 orders of magnitude can be observed for REE, Am, and Pu. Less, but still 2-3 orders of magnitude reduction can be noticed for Np, U and Tc and „small“ reductions (factor 3 – 7) for Sr and Cs.

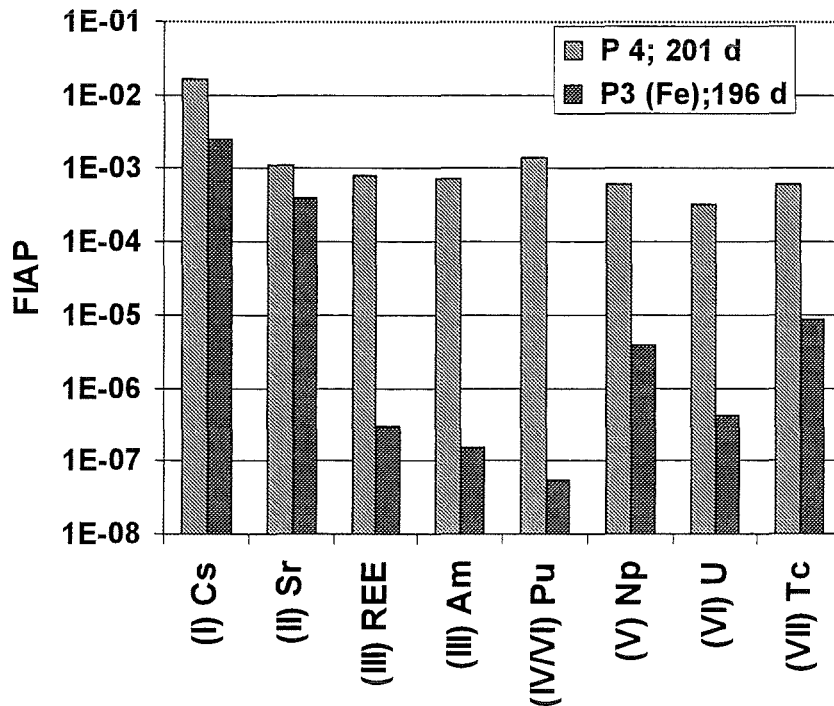


Figure 6: Effect of iron: Fraction of inventory in the aqueous phase of various radionuclides when corroding spent fuel powder into synthetic granite water ($T=25^{\circ}\text{C}$, Ar(99,97%)/CO₂ (0,03%)-atmosphere) in the absence or presence of Fe-powder for 201 or 196 days.

Since in the presence of iron solution concentrations of most radioelements were found to be near or below the detection limit, the assessment if colloids were formed, deduced from the nuclide concentrations in the micro- and ultrafiltrated solutions is difficult. Indications on colloid formation might be assumed for Am, Cm and U, based on their reduced concentrations in the truly dissolved fraction (ca. 1 order of magnitude) in comparison to their fractions in the entire aqueous phase.

Preliminary conclusions

During 200 days of testing period no significant differences in the matrix corrosion rates were found when comparing dissolution tests in NaCl-solution, granite water or DI-water. Matrix bound radionuclides were released to a similar extent to the aqueous phase as matrix indicator element Sr, which indicates congruent dissolution of the fuel. Distinct colloid formation, increasing with time was found for Am, REE, Pu, U and Np. The presence of iron powder results in a reduced matrix corrosion rate (factor 2 – 3) and a significant reduction (up to many orders of magnitude in part) of almost all radionuclides into the aqueous phase. Indications of colloid formation might be assumed so far with respect to Am, Cm and U.

References

- ¹L.H. Johnson, D.W. Shoesmith, "Spent Fuel"; in Waste Forms for the Future, Lutze, Ewing ed. (1988)
²L. H. Johnson, L.O. Werme, MRS Bulletin 12/1994
³A. Loida, B. Grambow, P. Dressler, K. Friese, H. Geckeis, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 333, pp 417-424 (1994)
⁴B. Grambow, A. Loida, P. Dressler, H. Geckeis, P. Diaz, J. Gago, I. Casas, J. de Pablo, KfK 5377 (1994)
⁵A. Loida, B. Grambow, P. Dressler, H. Geckeis, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 353, pp 577-584 (1995)
⁶B. Grambow, A. Loida, P. Dressler, H. Geckeis, P. Diaz, J. Gago, I. Casas, J. de Pablo, FZKA 5702 (1996)

This work is supported in part by the European Commission, Brussels,
Contract FI 4W – CT 95 - 0004

Recent publications related on this topic

A. Loida, B. Grambow, H. Geckeis

“Anoxic Corrosion of Various High Burnup Spent Fuel Samples“,
Journal of Nuclear Materials - Special Issue (Spent Fuel Workshop 95),
Vol 238 (1996), No 1, pp 11 - 22

J. Quiñones, B. Grambow, A. Loida, H. Geckeis

“Coprecipitation Phenomena During Spent Fuel Dissolution. Part 1: Experimental Procedure
and Initial Results on Trivalent Ion Behavior“.

Journal of Nuclear Materials - Special Issue (Spent Fuel Workshop 95)

Vol 238 (1996), No 1, pp 38 - 42

P. Diaz Arocas, J. Gacia-Serrano, J. Quiñones, H. Geckeis, B. Grambow,

“Coprecipitation of mono-, di-, tri-, tetra- and hexavalent Ions with Na-Polyuranates“,
Radiochim. Acta 74, pp 51-58

B. Grambow, A. Loida, H. Geckeis, I. Casas, M.E. Torrero, J. Giménez, J. de
Pablo, J. Gago

“Direct Disposal of Spent Fuel - Chemistry of Reactions“

Radioactive Waste Management and Disposal, Proc. 4th EU Conf, Luxemburg, 1996
25.- 29.3.1996 , pp 224 - 238, EUR 17543 EN

B. Grambow, A. Loida, E. Smailos

“Long-term Stability under Corrosive Repository Conditions of Waste Packages Containing
Spent Nuclear Fuel“ - (PTE-Statusbericht, 6.-7. Dez. 1995)

Nuclear Technology , in print

A. Loida, B. Grambow, G. Karsten, P. Dressler

„Radionuclide release from spent MOX fuel“

MRS-Symposium, Sept. 1997, Davos;

(Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 365)

Präzise Sauerstoffmessungen an Oxiden und Hydroxiden (Energiedispersive Analyse von festen Phasen mit dem Rasterelektronenmikroskop)

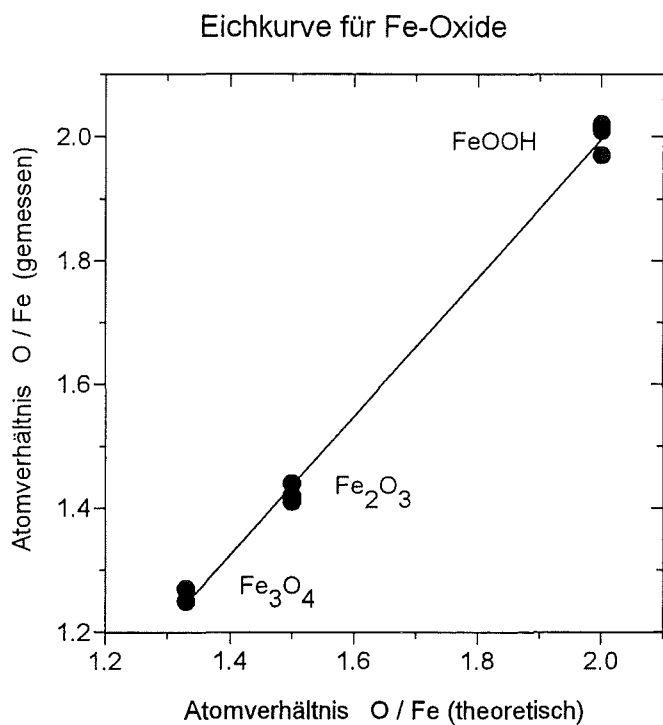
W. Bernotat

Geeignet gewählte Natürliche Analoga liefern Informationen über die langfristig wirkenden physikalisch-chemischen Konditionen in einer geologischen Formation, die der geologischen Barriere eines Endlagers für hochradioaktive Abfälle entspricht. Für die Langzeitsicherheit ist von Bedeutung, dass das Migrationsverhalten vieler toxischer Elemente von ihrem Oxidationszustand abhängt. Das Redox-Potential im Nahfeld eines Endlagers - und damit das Rückhaltevermögen - hängt sowohl von der geologischen Barriere wie vom Behältermaterial ab. Eine genaue Kenntnis des Oxidationszustands von Alterations- und Korrosionsprodukten, die sich aus Behältermaterial und radioaktivem Abfall unter Einwirkung der auf sie einwirkenden salzhaltigen oder granitischen Wässer langfristig bilden, ist daher erforderlich.

Dies macht eine genaue Messung des Sauerstoffgehalts fester Phasen - etwa von Oxiden und Hydroxiden des Fe und U - notwendig. Präzise Sauerstoffmessungen an festen Phasen in mikroskopischem Massstab geben darüber hinaus Auskunft über lokale Gleichgewichte oder Ungleichgewichte der Redox-Verhältnisse. Die langfristige Stabilität der Korrosionsprodukte von Behältermaterial und aktiven Abfällen hängt auch davon ab, ob die neugebildeten festen Phasen entweder einfache Silicate und Oxide sind oder aber Hydroxide, Hydrate und Gele. Bei der energiedispersiven Analyse unter dem Rasterelektronenmikroskop lässt sich aus der quantitativen Bestimmung der Kationen allein nicht ermitteln, ob OH-haltige Phasen vorliegen. Bei genauer Messung des Sauerstoffgehalts zeigt ein Sauerstoffüberschuss jedoch an, daß wir es mit einer solchen Phasen zu tun haben.

Detektoren mit ultradünmem Fenster erlauben energiedispersive Messungen von Sauerstoffgehalten am Rasterelektronenmikroskop durchführen. Die starke Absorption der Röntgenstrahlung von Sauerstoff durch selbst geringe Kontaminationsschichten auf Detektor und Probe kann die Messungen jedoch stark verfälschen. Die zur zuverlässigen Bestimmung von Sauerstoff in Silicaten entwickelte Methode (1) ist auch auf Nichtsilicate anwendbar. Es zeigt sich jedoch, dass die Vergleichsmessung von Sauerstoff in zusammen mit der Probe eingebettetem SiO₂-Glas zur Korrektur der Absorption nicht immer ausreicht. Für OH-haltige Substanzen oder bei Oxiden von Kationen, die in mehreren Oxidationsstufen auftreten, sind Eichkurven zu erstellen.

Mit Standards lässt sich für Eisen eine Eichgerade bestimmen, aus der sich ablesen lässt wie gross der Anteil an FeII und FeIII in einem Eisenoxid ist. In Proben von korrodiertem Behältermaterial der Kokillen von verglastem HAW lässt sich so zwischen Hämatit, Magnetit und Limonit unterscheiden. Ebenso lässt sich mit zuverlässigen Standards eine Eichkurve für Uranoxide und -hydroxide aufstellen. Auch bei Schichtsilicaten kann der gemessene Sauerstoffüberschuss anhand von Eichkurven in OH-Gehalte umgerechnet werden. Würde der zur Oxidation der Kationen hinausgehende, gemessene Sauerstoffüberschuss einfach in einen OH-Gehalt umgerechnet, so ergäbe sich ein zu hoher OH-Gehalt.



(1) Walter Bernotat und Jürgen Roemer : Genaue standardlose EDS-Messung von Sauerstoff und Kationen in Silicaten. Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. u. Analyse v. Oberfl. **29**, 95-100 (1996)

Oxidation State of Uranium Oxide from the Natural Fission Reactor Oklo, Gabon (Energy Dispersive Analysis with the Scanning Electron Microscope)

W. Bernotat

Introduction

UO₂ has a very low solubility in water under reducing conditions. The solubility of uranium oxide depends upon the oxidation potential and chemistry of its environment and may vary by orders of magnitude. The investigation of uranium ore minerals with respect to their oxidation state provides data for modelling the solubility and the long-term migration of uranium. With this respect uranium deposits are Natural Analogues for nuclear waste repositories and their geological barriers. Reducing conditions in the geological barrier and especially in the near field of a nuclear waste repository would improve the long-term safety considerably.

The Oklo uranium deposits give us a unique opportunity for studying the long-term migration of uranium. Nuclear fission reactions took place 2000 million years ago. Detailed investigations of the oxidation state of the uranium ores provide information upon events that may or may not have changed its solubility.

Experiments on the solubility of uranium oxide showed, that its mobility starts with UO_{2.33} and increases significantly at higher oxidation states (1,2). Low ratios of U⁶⁺ / U⁴⁺ in areas close to the Oklo reactors prove that reducing conditions prevailed locally and especially in organic matter bearing aquifers. But the redox control and evolution of groundwaters in the area is very complex (3). Precise quantitative measurements of the oxygen contents with EDS during the detailed inspection of solid samples of uranium ore by scanning electron microscopy will tell us, if and to which extent redox equilibria are locally present.

Method:

Here a method is proposed to determine the oxygen content of uranium oxide or hydroxide by EDS and SEM. Oxygen measurements are possible with EDS detectors with ultrathin windows. But precision suffers from two facts:

First: The x-rays of oxygen are strongly absorbed by the layer of the carbon coating on the sample (necessary for SEM inspection) and by unavoidable contamination layers on sample and detector window. It is not sufficient to determine the „contamination layer“ on the detector window by the

commonly used Cu-K/Cu-L method. A very reliable correction method was proposed (4) using the software „Voyager“ of Noran for quantitative analysis.

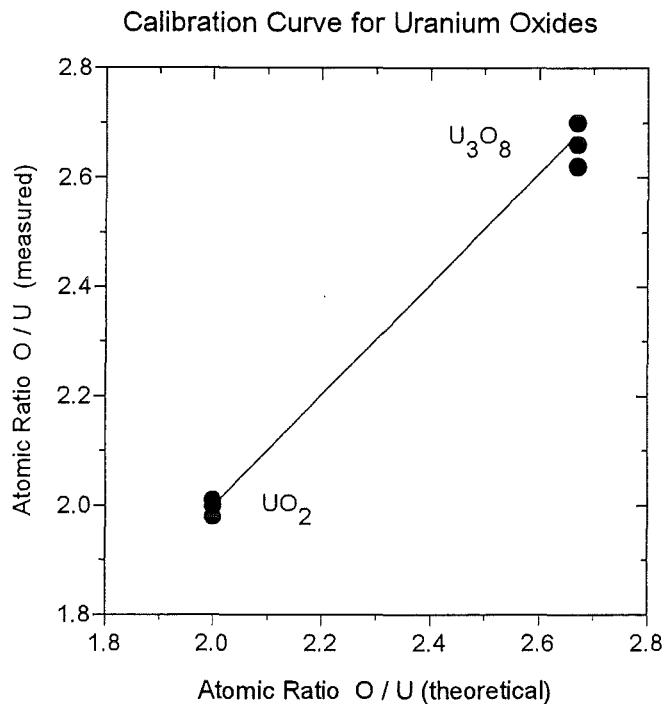
Second: There is the enormous difference of atomic weight between oxygen and uranium. Small uncertainties of the uranium measurement have serious consequences for the oxygen content because of the matrix effect. An excitation energy of 15 kV for the electron beam of the SEM proved to give optimal results.

Because of these difficulties a calibration curve was established with the following reference materials (5): with UO_2 (sintered pellet) CBNM EC Nuclear Reference Material No. 110 and with U_3O_8 CBNM EC Nuclear Reference Material no. 171. The calibration curve has the slope of 1. This means that the theoretical and the measured oxygen content of the oxide standards agree perfectly (see Figure). This is not always the case. The calibration curves for other oxides and hydroxides have slopes which deviate more or less from one (6).

Results:

The calibration curve is not only valid for pure uranium oxides but also for uranyl hydroxides with variable amounts of H_2O . This was checked with several compounds whose OH or H_2O content had been measured in the laboratory.

A sample of uranium oxide from Oklo was analysed. The grains have a diameter of a few μm . Some grains are intergrown with the Fe-Mg-phyllsilicate chlorite. The oxides contain no PbS but always PbO. The grains have a PbO content between 6,2 and 7,8 weight %. Also the oxygen content varies somewhat from grain to grain. All grains have an oxidation state above U^{4+} and their composition varies between $\text{UO}_{2,3}$ and U_3O_8 . However, grains with a nominal composition of U_3O_8 are rare.



- (1) L.H. Johnson and D.W. Shoesmith : In „Radioactive Waste Forms for the Future“, W. Lutze and R.C. Ewing (eds.), Elsevier Science Publications, 635-698 (1988)
- (2) S. Sunder and D.W. Shoesmith : Chemistry of UO₂ Fuel Dissolution in Relation to the Disposal of Used Nuclear Fuel. Atomic Energy of Canada Report AECL - 10395 (1991)
- (3) P.L. Blanc : Oklo, natural analogue for a radioactive waste repository: a summary of results of the analytical phase. Oklo Working Group - Proc. 3rd joint EC-CEA progress meeting Brussels 11-12 Oct. 1993, (H. von Maravic ed.), series EUR 16098 EN/FR. p. 3-11 (1995)
- (4) Walter Bernotat und Jürgen Roemer : Genaue standardlose EDS-Messung von Sauerstoff und Kationen in Silicaten. Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. u. Analyse v. Oberfl. **29**, 95-100 (1996)
- (5) Certified Nuclear Reference Material - Commission of the European Communities - Joint Research Centre - Central Bureau for Nuclear Measurement CBNM, Geel, Belgium
- (6) Walter Bernotat : Präzise Sauerstoffmessungen an Oxiden und Hydroxiden (Energiedispersive Analyse von festen Phasen mit dem Rasterelektronenmikroskop). See this edition (1997).

Barriere Abfallbehälter

E.Smailos, B. Fiehn, R. Weiler

1. Einleitung

Ziel des Vorhabens ist die Qualifizierung von Werkstoffen für langzeitbeständige HAW-Endlagerbehälter und die quantitative Beschreibung des Behälters als Radionuklidbarriere im Endlager. Dies erfordert detaillierte Kenntnisse über das Korrosionsverhalten der Behälterwerkstoffe unter Normal- und Störfallbedingungen im Endlager und über die Rückhaltung von Radionukliden an Korrosionsprodukten der Behälter. Die Untersuchungen erfolgen im Rahmen eines vom INE koordinierten EU-Vorhabens (Laufzeit: 1996-1998).

Im Berichtszeitraum (1. Halbjahr 1997) konzentrierten sich die Arbeiten hauptsächlich auf zwei Punkte:

- Untersuchung des Einflusses des Elektronenstrahlschweißens (Simulation einer Behälterverschlußtechnik) auf die Korrosion der aussichtsreichen Behälterwerkstoffe Feinkornbaustahl TStE355 und Ti99,8-Pd in einer MgCl₂-reichen Lösung.
- Bestimmung des Korrosionsverhaltens von Kupfer und Kupfer-Nickellegierungen in einer NaCl-reichen Lösung. Damit werden diese Werkstoffe als mögliche alternative Behältermaterialien zu Baustahl geprüft.

2. Einfluß des Elektronenstrahlschweißens auf die Korrosion von Feinkornbaustahl TStE355 und Ti99,8-Pd in einer Salzlösung

Ein wichtiger Aspekt der Korrosionsuntersuchungen an Behälterwerkstoffen ist die Qualifizierung eines Schweißverfahrens zur Herstellung eines korrosionsresistenten Behälterverschlusses. Ein potentiell geeignetes Schweißverfahren für Baustähle und Ti/Ti-Legierungen ist das Elektronenstrahlschweißen (EB-Schweißen). Korrosionsuntersuchungen an Schweißverbindungen sind wichtig, da im Schweißnahtbereich und an der angrenzenden Wärmeeinflußzone (HAZ) neben der Entstehung von Zugspannungen starke Veränderungen im Gefüge und eine Erhöhung der Härte gegenüber dem Grundwerkstoff entstehen können. Alle diese Effekte können das Korrosionsverhalten des Werkstoffs stark verändern.

Unter diesem Aspekt wurde der Einfluß des EB-Schweißens auf das Langzeit- Korrosionsverhalten von Feinkornbaustahl TStE355 (0,17 Gew.% C; 0,44 Gew.% Si; 1,49 Gew.% Mn; Rest Fe) und Ti99,8-Pd in der MgCl₂-reichen „Q-Lösung“ (26,8 Gew.% MgCl₂) untersucht. Zum Vergleich wurden entsprechende Untersuchungen auch an ungeschweißten Proben durchgeführt. Die Experimente erfolgten in Autoklaven bei 150°C mit und ohne Gamma-Strahlenfeld von 10 Gy/h. Bisher wurde eine maximale Versuchsdauer von 5 Monaten erreicht. Experimente bis zu 1 Jahr sind noch im Gange. Eine detaillierte Beschreibung der Experimente und der Versuchseinrichtungen findet sich in [1].

Alle Werkstoffproben wurden auf Flächenkorrosion (Massenänderung) und Lochkorrosion mittels Gravimetrie, Oberflächenprofilometrie und Metallographie nachuntersucht.

Die wichtigsten Ergebnisse am Feinkornbaustahl sind in Tab.1 dargestellt. Abbildung 1 (Schliffbild) zeigt beispielhaft die Korrosion einer EB-geschweißten Stahlprobe nach 76 Tagen Auslagerung in der Lösung bei 150°C und 10 Gy/h. Die Ergebnisse am Baustahl und Ti99,8-Pd lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- In Q-Lösung ohne Gammastrahlung ist sowohl bei den ungeschweißten als auch bei den EB-geschweißten Stahlproben eine ungleichmäßige Flächenkorrosion festzustellen. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen hat das EB-Schweißen keinen signifikanten Einfluß auf die mittlere Korrosionsrate des Stahls (nach ca. 100 Tagen: 79 µm/a für geschweißte bzw. 88 µm/a für ungeschweißte Proben). Allerdings treten in der Wärmeeinflußzone (HAZ) der geschweißten Stahlproben muldenförmige Korrosionsangriffe auf, deren maximale Tiefe (160 µm nach 100 Tagen) größer ist als bei den ungeschweißten Proben (100 µm) (Tab.1).
- In der Q-Lösung mit Gamma-Strahlenfeld (10 Gy/h) ist die mittlere Korrosionsrate der geschweißten Stahlproben (ca. 73 µm/a nach 153 Tagen) deutlich niedriger als diejenige der ungeschweißten Proben (ca. 124 µm/a nach 162 Tagen) (Tab.1). Der Grund dafür ist, daß sich der Korrosionsangriff bevorzugt auf die Wärmeeinflußzone und die Schweißnaht konzentriert (Abb.1). Die maximale Tiefe dieser muldenförmigen Angriffe betrug nach ca. 150 Tagen 730 µm und ist damit wesentlich größer als bei den ungeschweißten Proben (110 µm/a nach 162 Tagen). Damit zeigt sich, daß in Gegenwart von starken Oxidanten

(z.B. ClO⁻), wie sie bei der Radiolyse der Lösung entstehen, das EB-Schweißen die Korrosionsbeständigkeit des Stahls stark vermindert.

- Bei Ti99,8-Pd ist sowohl mit als auch ohne Gamma-Strahlenfeld kein Einfluß des EB-Schweißens auf die Korrosion in Q-Lösung festzustellen. Unter allen Prüfbedingungen ist der Werkstoff beständig gegenüber Lochkorrosion und seine Flächenkorrosion ist gering (< 1µm/a).

Tab.1: Korrosion von ungeschweißtem und EB-geschweißtem Stahl TStE355 in Q-Lösung bei 150°C

Werkstoff-zustand	Prüfbedingungen	Mittlere integrale Korrosionsrate (µm/a)	Max. Lokalkorrosion (µm)		
			Grundmat.	HAZ	Schweißnaht
Ungeschweißt	95 d, ohne γ	87,5 ± 4,0	100	-	-
	244 d, ohne γ	58,0 ± 4,2	90	-	-
EB-geschweißt	98 d, ohne γ	78,6 ± 4,5	35	160	120
Ungeschweißt	99 d, 10 Gy/h	173,5 ± 3,0	70	-	-
	162 d, 10 Gy/h	124,0 ± 14,9	110	-	-
EB-geschweißt	76 d, 10 Gy/h	83,5 ± 11,2	40	160	140
	153 d, 10 Gy/h	72,6 ± 4,4	50	730	730

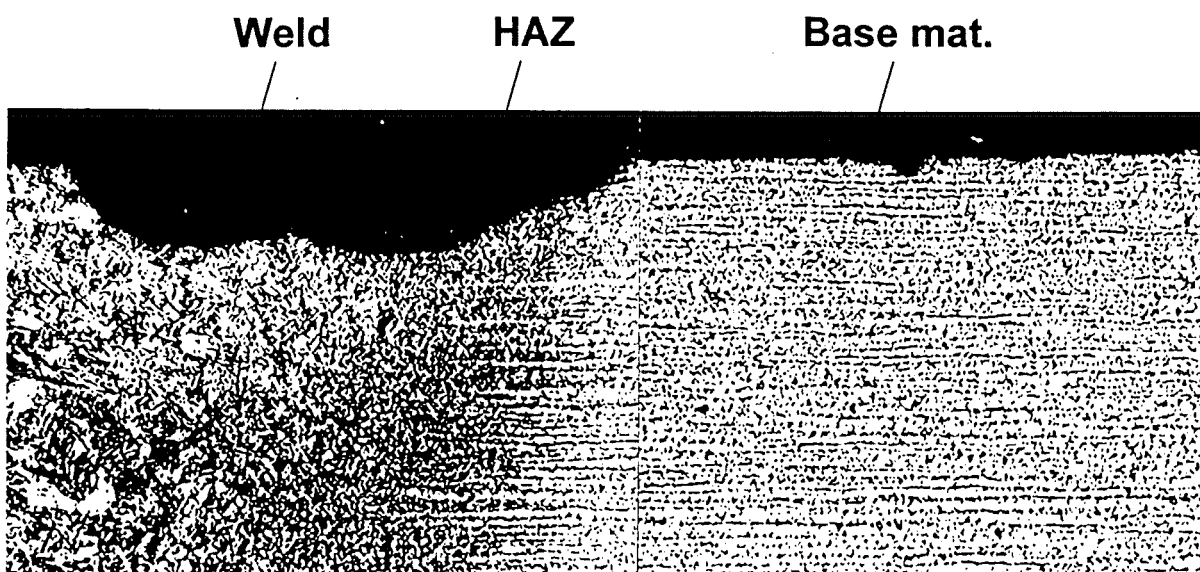


Abb.1: Schlibbilder von EB-geschweißtem Stahl TStE355 nach 76 Tagen Korrosion in Q-Lösung bei 150°C und 10Gy/h

3. Korrosion von Kupfer und Kupfer-Nickellegierungen in einer NaCl-reichen Lösung

Im Sinne einer starken Reduzierung des Korrosionswasserstoffs und der Behälterwandstärke bei Beibehaltung des korrosionszulassenden Behälterkonzeptes werden Kupfer und Kupfer-Nickellegierungen als mögliche alternative Materialien zu Baustahl untersucht. Unter diesem Aspekt wurde im Berichtszeitraum mit Korrosionsuntersuchungen an reinem Cu, Cu-Ni 90-10 und Cu-Ni 70-30 bis zu ca. 1 Jahr in einer NaCl-reichen Lösung (25,9 Gew% NaCl) bei 150°C begonnen. Bisher liegen Ergebnisse nach einer maximalen Prüfzeit von 5 Monaten vor.

Die bisher gewonnenen Ergebnisse zeigen, daß alle untersuchten Werkstoffe beständig gegenüber Lochkorrosion in der Lösung sind. Bei allen Proben wurde eine fast gleichmäßige Flächenkorrosion beobachtet. Abbildung 2 zeigt charakteristische Schliffbilder von Werkstoffproben nach 5 Monaten Auslagerung in der Lösung bei 150°C. Die aus den Massenverlusten und der Werkstoffdichte ermittelten integralen Korrosionsraten sind in Tab.2 angegeben. Zum Vergleich sind in der Tabelle auch die in früheren Untersuchungen ermittelten Korrosionsraten des Feinkornbaustahls TStE355 aufgeführt [2]. Im allgemeinen kann festgestellt werden, daß die Korrosionsraten von Cu und Cu-Ni-Legierungen (3 µm/a-14 µm/a je nach Werkstoff und Korrosionszeit) zu technisch akzeptablen Behälterwandstärken führen und daß sie niedriger sind als die Korrosionsraten des Stahls (19-25 µm/a).

Weitergehende Korrosionsuntersuchungen an Cu und Cu-Ni-Legierungen auch in der MgCl₂-reichen „Q-Lösung“ sind im Gange.

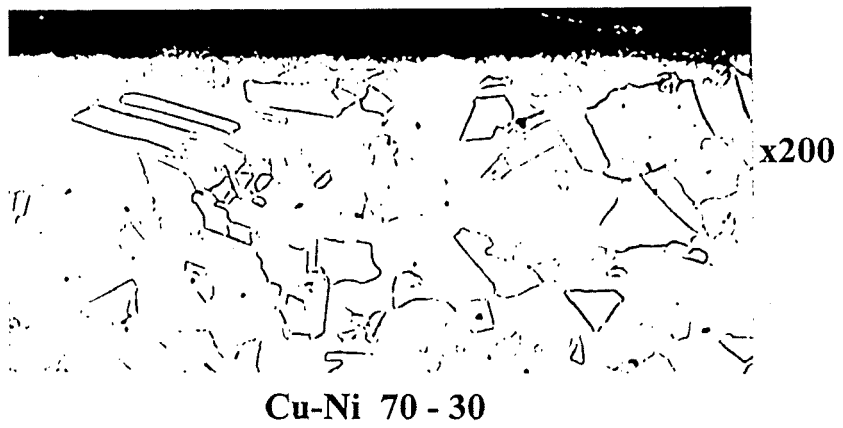
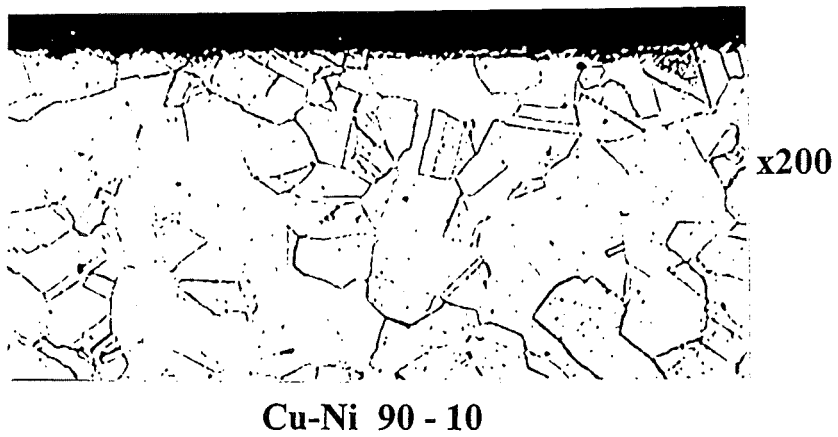
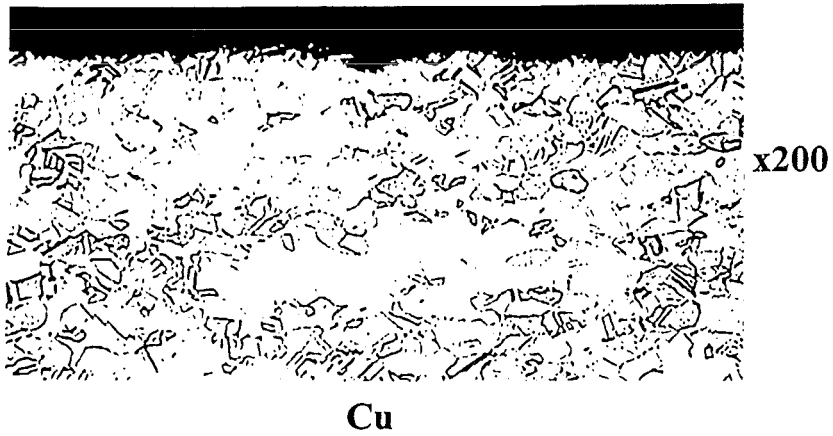


Abb.2: Schliffbilder von Kupferbasiswerkstoffen nach 5 Monaten Auslagerung in NaCl-reicher Lösung bei 150°C

Tab.2: Korrosionsraten von Kupferbasiswerkstoffen und Baustahl TStE355 in NaCl-reicher Lösung bei 150°C

Werkstoff	Auslagerungszeit (d)	Integrale Korrosionsrate ($\mu\text{m/a}$)
Cu	72	9,1 \pm 0,7
	134	3,1 \pm 0,3
Cu-Ni 90-10	63	9,1 \pm 0,4
	154	13,6 \pm 0,4
Cu-Ni 70-30	58	3,9 \pm 0,3
	139	6,4 \pm 0,2
Stahl TStE355	95	25,0 \pm 2,0
	166	19,1 \pm 1,5

4. Literatur

- [1] E. Smailos, D. Schild, K. Gompper, „Gamma Irradiation-Corrosion Studies and Surface Analytical Investigations of the HLW Container Material Ti99,8-Pd“, FZKA Report 5869 (1997).
- [2] E. Smailos, J.A. Gago, I. Azkarate, B. Fiehn, „Corrosion Studies on Selected Packaging Materials for Disposal of Heat-Generating Radioactive Wastes in Rock-Salt Formations“, FZKA Report 5587 (1995).

VERÖFFENTLICHUNGEN IN 1996 UND 1997

1. E. Smailos, I. Azkarate, J.A. Gago, P. Van Iseghem, B. Kursten, T. McMEnamin, „Corrosion Studies on Metallic HLW Container Materials“, Proceedings of the Fourth Conference of the European Commission on the Management and Disposal of Radioactive Waste, Luxembourg, 25-29 March 1996, S.209-223, EUR-17543 EN (1997).
2. E. Smailos, „In-Situ Corrosion Testing of Selected HLW Container Materials“, Proceedings of the Seventh Annual International Conference „High-Level Radioactive Waste Management“, Las Vegas, USA, April 29-May 3, 1996, p.462.
3. E. Smailos, „Assessment of the Effect of Gamma Radiation on the Corrosion of HLW Carbon Steel Containers in Salt Repository Environments“, Proceedings of EUROCORR'96, Nice, France, 24-26 September, 1996, Session IX, OR36.
4. S. Kudelka, A. Michaelis, E. Smailos, J.W. Schultze, „Ti and Ti_{0.2}Pd as Container Materials for High-Level Waste Disposal: Corrosion Tests with Microscopic Investigation of Passivity“. 189th Meeting of the Electrochemical Society Inc., Los Angeles, USA, May 5-10, 1996.
5. A. Michaelis, S. Kudelka, E. Smailos, J. W. Schultze, „Simulation of the Gamma-Photoeffect on Single Grains of the Ti/TiO₂ System by focused UV-Laser Irradiation“. 189th Meeting of the Electrochemical Society Inc., Los Angeles, USA, May 5-10, 1996.
6. B. Grambow, E. Smailos, H. Geckeis, R. Müller, H. Hentschel, „Sorption and Reduction of Uranium(VI) on Iron Corrosion Products under Reducing Saline Conditions“, Radiochimica Acta 74, 149-154 (1996).
7. B. Grambow, A. Loida, E. Smailos, „Long-term Stability under Corrosive Repository Conditions of Waste Packages Containing Spent Nuclear Fuel“, PTE-Statusbericht, Karlsruhe, 6.-7-Dezember, 1995, Karlsruhe
8. E. Smailos, D. Schild, K. Gompper, „Gamma Irradiation-Corrosion Studies and Surface Analytical Investigations of the HLW Container Material Ti_{99,8}-Pd“, FZKA Report 5869 (1997).

9. E. Smailos, J. A. Gago, B. Kursten, G. Marx, I. Azkarate, „Corrosion Evaluation of Metallic Materials for Long-Lived HLW/Spent Fuel Disposal Containers“, FZKA Report 5889 (1997).
10. E. Smailos, J. A. Gago, I. Azkarate, B. Fiehn, „Corrosion Studies on Selected Packaging Materials for Disposal of Heat-Generating Radioactive Wastes in Rock-Salt Formations“, EUR Report 17108 EN (1997).
11. E. Smailos, D. Schild, K. Gompper, „Corrosion of Ti99,8-Pd under Gamma Irradiation in MgCl₂-rich Brine“, to be presented at the MRS'97 Conference in Davos, Switzerland, September 28- October 3, 1997.

Entwicklungsarbeiten für die Laser-induzierte Breakdown Detektion von Kolloiden (LIBD)

W. Hauser, T. Bundschuh, R. Knopp, R. Götz, P. Donath, H.D. Hanke, J.I. Yun

Einleitung

Die Laser-induzierte Breakdown-Detektion (LIBD) wurde in jüngster Zeit als Methode zur hochempfindlichen Quantifizierung von Kolloiden in Lösungen etabliert (1, 2, 3). Im Vergleich zu konventionellen Methoden, wie statische / dynamische Streulichtdetektion oder Photonenkorrelationsspektroskopie hat diese Methode insbesondere für Partikel < 100 nm den Vorteil einer um mehrere Größenordnungen niedrigeren Nachweisgrenze. Allerdings konnte dies bisher nur mit relativ hohem apparativem Aufwand realisiert werden. Zur Erzeugung des Breakdowns wurden als gepulste Laser-Lichtquellen ein Excimerlaser-gepumpter Farbstofflaser bzw. Blitzlampengepumpte Nd:YAG-Laser mit hoher Pulsenergie eingesetzt. So konnte das Verfahren bisher weder in Feldversuchen eingesetzt werden, noch bestand Interesse an einer kommerziellen Nutzung.

Aufgrund neuester Entwicklungen im Bereich der gepulsten Nd:YAG-Laser sind jetzt kleine, kompakte Laser verfügbar. Mit geeigneter Pulsenergie erfüllen sie die hohen Anforderungen hinsichtlich Laserstrahl-Profil und -Divergenz und sind damit als Lichtquelle für die LIBD geeignet. Für den mobilen Einsatz des Verfahrens wurde ein kompaktes System entwickelt, bei dem ein kleiner gepulster Nd:YAG-Laser eingesetzt wird. Es ist für Online-Messungen, z.B. für Säulenversuche oder zur Qualitätskontrolle bei der Herstellung von hochreinen Lösungen geeignet und kann vor Ort eingesetzt werden. Die Anlage wurde als „Nanopartikelzähler“ auf der Achema '97 vorgestellt.

Prinzip

Das Prinzip der Laser-induzierten Breakdown-Detektion (LIBD) basiert auf der Erzeugung eines dielektrischen Zusammenbruchs (Breakdown) im Fokus eines energiereichen gepulsten Laserstrahls. Da die Energieschwelle zur Breakdown-Auslösung in fester Materie niedriger liegt als in Flüssigkeiten bzw. Gasen, können bei geeigneter Pulsenergie Breakdown-Ereignisse selektiv durch im Fokusvolumen anwesende Partikel ausgelöst werden. Aus der Breakdown-Häufigkeit lässt sich mittels einer Kalibrierung mit monodispersen Partikel-Standards die Konzentration der Kolloide in der Lösung bestimmen.

Methode

Fig. 1 zeigt den Messaufbau. Eingesetzt wird ein gepulster Nd:YAG-Laser mit Frequenzverdopplung (532 nm). Er liefert Pulsenergien bis zu 10 mJ bei einer Repetitionsrate von 20 Hz. Die mit einem variablen Abschwächer (Graukeil) eingestellte Pulsenergie wird mit einem Pyro-Detektor gemessen. Eine Sammellinse fokussiert den Laserstrahl in eine 1 cm Quarzküvette mit der zu untersuchenden Probenlösung. Die bei der Breakdown-Auslösung entstehende Druckwelle wird mit einem Druckwellen-Sensor (piezoelektrischer Detektor, (4)) detektiert. Die Aquisition der Daten und Auswertung der Messergebnisse erfolgt durch einen Personal Computer.

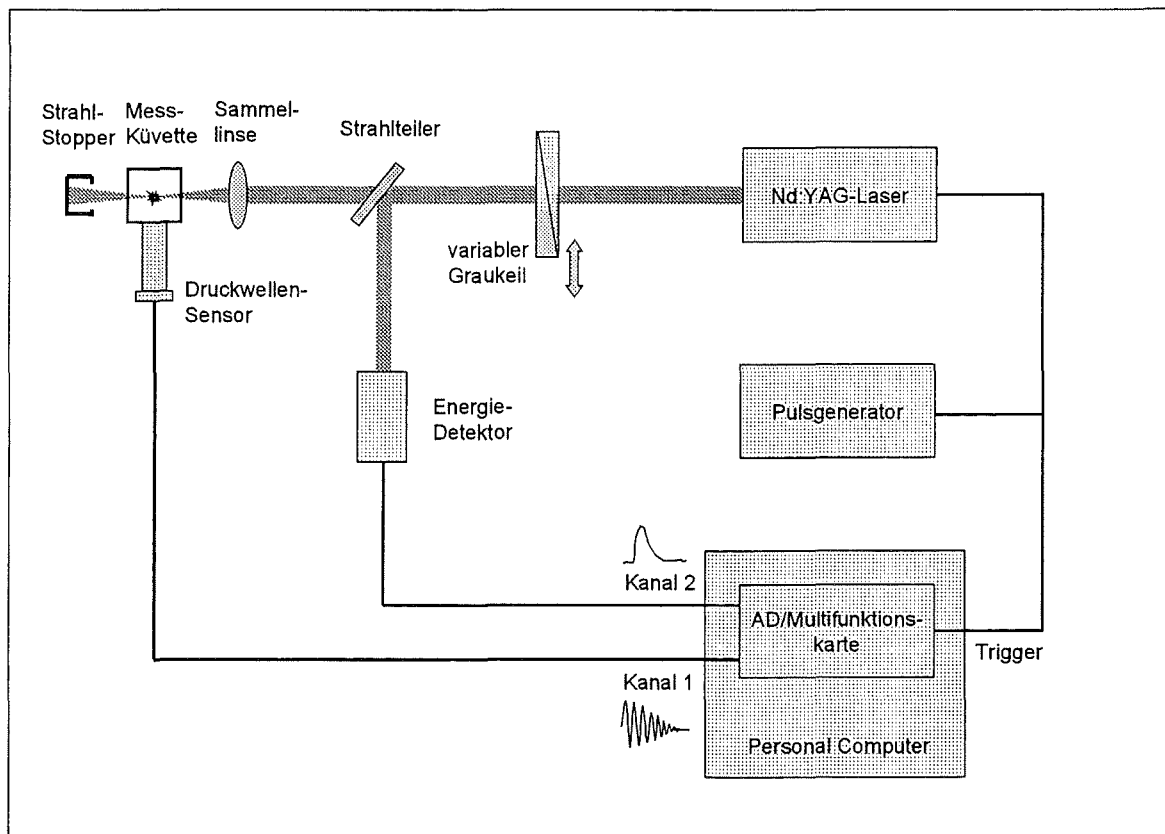


Fig. 1

Messaufbau für die Laser-induzierte Breakdown-Detektion

Im eingesetzten Pentium P166-Rechner wird eine Analog/Digital-Wandler (AD) Multifunktionskarte mit internen, voneinander unabhängigen Timern verwendet. Bezogen auf das vorgegebene Laser-Triggersignal wird hiermit für die beiden Eingangskanäle „Druckwellen-Sensorsignal“ und „Energiesignal“ der Zeitpunkt zum Auslesen der jeweiligen Spannungswerte frei wählbar festgesetzt. Für eine vorgegebene Anzahl von Laserschüssen werden bei der Messung die Spannungswerte beider Kanäle synchron aufgezeichnet und abgespeichert (Einzelschuß-Messung). Die detektierte Anzahl von Breakdown-Ereignissen bezogen auf die Anzahl der abgegebenen Laserschüsse ergibt die Breakdown-Häufigkeit.

Den kompletten mobilen Messaufbau für „vor-Ort“-Messungen zeigt Fig. 2. Hier wird ein Nd:YAG-Laser verwendet, dessen Gesamtlänge von 28 cm (inclusive Frequenzverdopplung und Wellenlängentrennung) um einen Faktor ca. 10 (Excimerlaser gepumpter Farbstofflaser, (1)) bzw. Faktor ca. 4 (Nd:YAG-Laser im Labor-Messaufbau (5, 6)) kleiner ist als die der bisher verwendeten Laser.

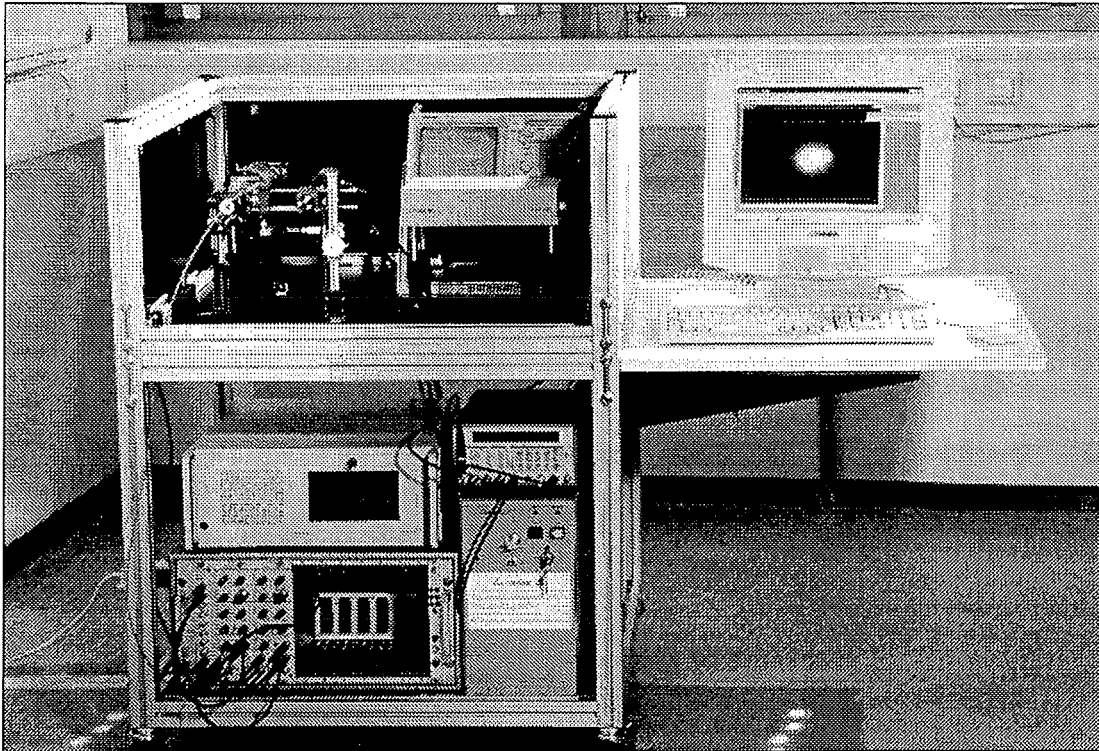


Fig. 2

LIBD-Messaufbau („Nanopartikelzähler“) für den mobilen Einsatz

Strahlprofil und Zählcharakteristik

Voraussetzung für eine stetige, rotationssymmetrische Energieverteilung im Fokusbereich ist ein Gauß-förmiges Laser-Strahlprofil (3). Aus diesem Grund wurde für diese Anordnung das Strahlprofil ermittelt. Die Messung erfolgte mit einer Strahlprofil-Meßsonde der Firma Spiricon, wobei die Meßsonde hinter Graukeil und Strahlteiler angeordnet war. Nach Fig. 3 zeigt der durch den Graukeil bzw. Strahlteiler modifizierte Laserstrahl eine gute Übereinstimmung mit einem rotationssymmetrischen Gaußprofil. Gemittelt über die Laserstrahl-Querschnittsfläche liegt die Übereinstimmung bei ca. 85 % bei einer Pulsenergie von 2,7 mJ. Reduziert man die Pulsenergie mit dem Graukeil auf 10 % dieses Wertes, so liegt die Übereinstimmung noch bei ca. 68 %. Mit diesem Aufbau können damit die für das LIBD-Messverfahren erforderlichen Laser-Pulsenergien frei eingestellt werden, ohne daß größere Abweichungen vom Gauß-förmigen Strahlprofil auftreten.

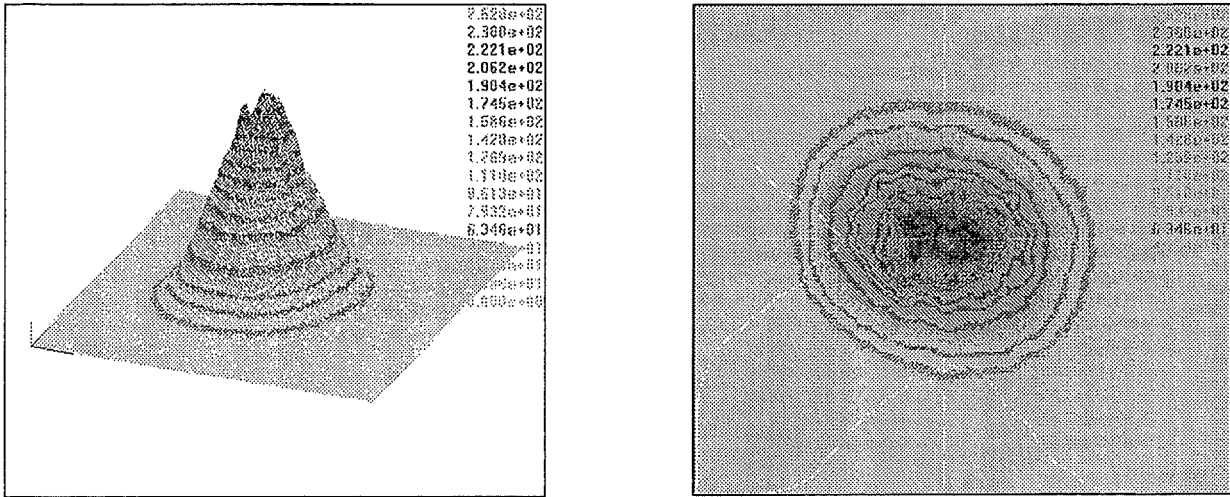


Fig. 3

Laser-Strahlprofil im mobilen Messaufbau („Nanopartikelzähler“)

Zur Detektion der Breakdown-Ereignisse wird ein im INE, zunächst für die Laser-induzierte Photoakustik-Spektroskopie entwickelter Druckwellensensor (4, 7) verwendet. Wie in Fig. 4 dargestellt, liefert dieser Sensor nach der Anregung ein nahezu ungestörtes, Sinus-förmiges, gedämpftes Spannungssignal. Hierbei schwingt der Druckwellensensor bei geeigneter Anregung in seiner Resonanzfrequenz von ca. 200 kHz. Von diesem für jedes Triggersignal auftretenden zeitabhängigen Signal liest die AD-Wandler-Karte zu einem festen Zeitpunkt einen Spannungswert aus und gibt diesen an den Rechner weiter.

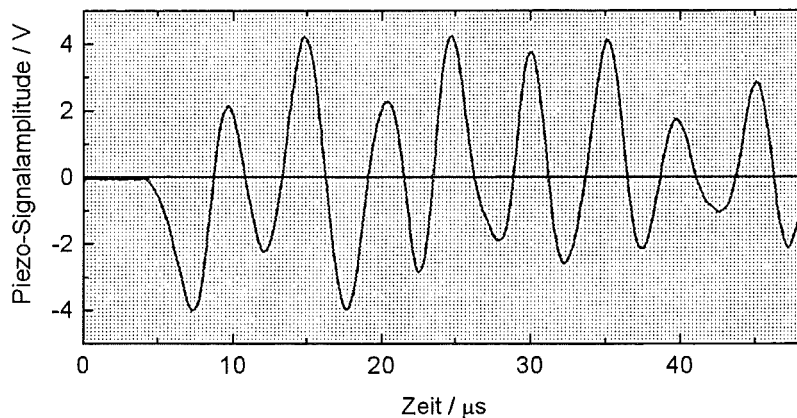


Fig. 4

Zeitabhängiges Breakdown-Signal (detektiert mit dem Druckwellensensor (4))

Die statistische Verteilung der so ermittelten Spannungswerte zeigt Fig. 5. Hier findet eine eindeutige Trennung statt zwischen den Breakdown-Ereignissen und den Ereignissen bei denen kein Breakdown stattfindet. Mit insgesamt 3000 Laserschüssen wurde für die Breakdown-Ereignisse eine mittlere Piezo-Signalamplitude von ca. 1,8 Volt gemessen. Die Breakdown-Häufigkeit liegt bei 0,85.

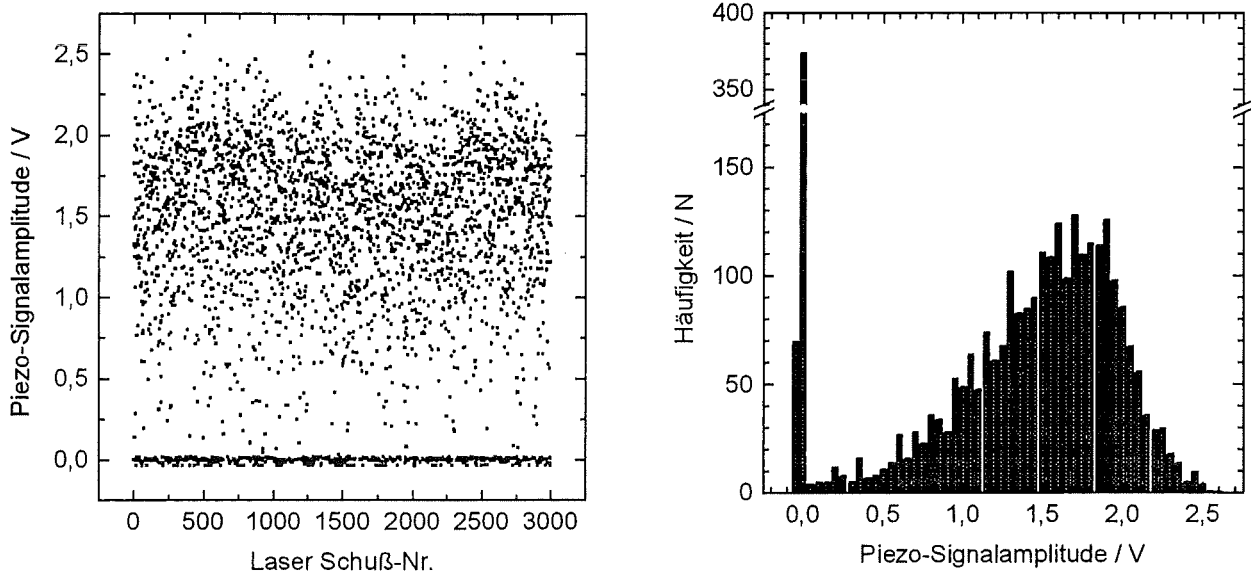


Fig. 5

Häufigkeitsverteilung der Piezo-Signalamplitude

(Polystyrol-Partikel, Durchmesser 19 nm, Konzentration 100 ppt, Laser-Pulsenergie 1,3 mJ)

Empfindlichkeit des Messverfahrens und Nachweisgrenzen

Wie man bei der aufgezeichneten Abhängigkeit der Breakdown-Häufigkeit von der Laser-Pulsenergie (Fig. 6) sieht, konnte für den bisher verwendeten Laboraufbau (Surelite-Aufbau) eine hohe Nachweisempfindlichkeit ermittelt werden. Bei einer Laser-Pulsenergie von 0,5 mJ, d.h. der Pulsenergie mit dem größten Signal/Untergrund-Verhältnis, konnten Polystyrol-Partikel mit 19 nm Durchmesser in einer Konzentration von 10 ppt noch problemlos von „Reinstwasser“ (Milli-Q Wasser, 18,2 MΩ/cm) unterschieden werden. Es hat sich gezeigt, daß die Nachweisempfindlichkeit für 19 nm Partikel bis in den Sub-ppt-Bereich reicht.

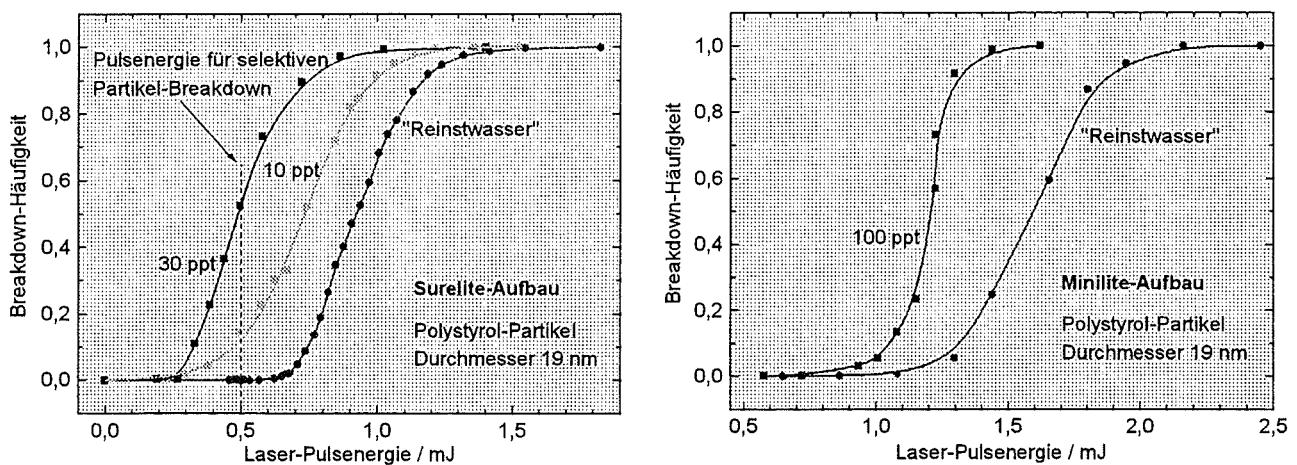


Fig. 6

Breakdown-Häufigkeit in Abhängigkeit von der Laser-Pulsenergie

Erste Messungen mit dem mobilen Messaufbau („Nanopartikelzähler“, Minilite-Aufbau, Fig. 5) ergaben eine Verschiebung der Breakdown-Häufigkeitskurven zu höheren Energien hin, was auf die größere Strahldivergenz des Nd:YAG-Lasers (kürzerer Resonator) zurückzuführen ist. Etwa das gleiche Signal/Untergrund-Verhältnis wurde bei einer um den Faktor 10 höheren Partikelkonzentration ermittelt. Allerdings konnten bei dieser Messung die Breakdown-Ereignisse noch nicht so eindeutig, wie oben beschrieben, von den Ereignissen bei denen kein Breakdown stattfand getrennt werden. Daraus ersieht man jedoch, daß auch mit dem mobilen Messaufbau in etwa die gleiche Empfindlichkeit zu erzielen ist.

Die im Berichtszeitraum mit dem LIBD Labor-Messaufbau (Surelite-Aufbau) ermittelten Nachweisgrenzen für das Verfahren zeigt Fig. 7. Die als Funktion der Partikelgröße dargestellten Ergebnisse werden mit der konventionellen Streulicht-Detektion (1, 2) verglichen, wobei die für Partikel mit 19 nm bzw. 32 nm Durchmesser ermittelten Nachweisgrenzen mit einem Photonen-Korrelationspektrometer (Brookhaven Instruments Corporation) gemessen wurden. Im Vergleich zu früheren LIBD-Messungen (6) konnten die Nachweisgrenzen um den Faktor ca. 10 verbessert werden. Damit liegt die LIBD-Nachweisgrenze für 19 nm-Partikel um 8 Größenordnungen unter der für die Streulicht-Detektion.

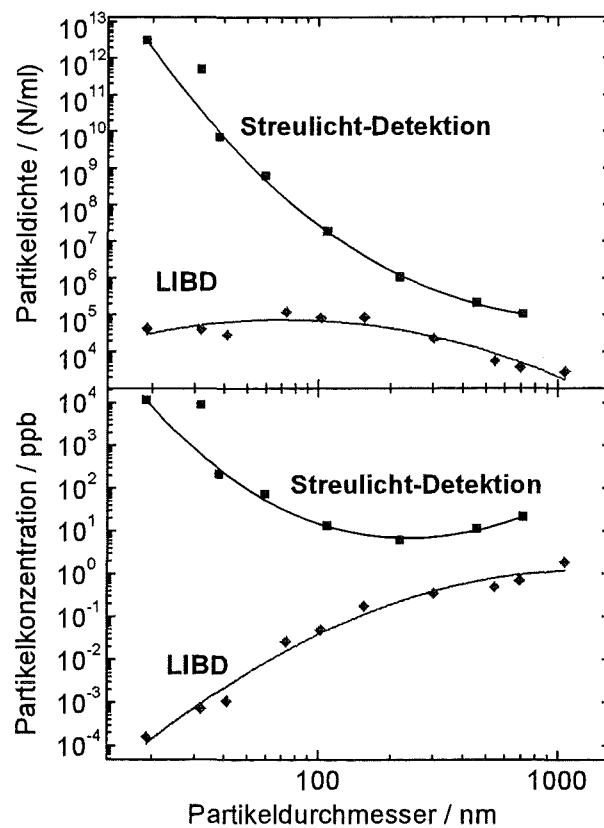


Fig. 7

Nachweisgrenzen der Laser-induzierten Breakdown-Detektion (LIBD)
im Vergleich zu Streulicht-Detektionsmethoden

Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Es wurde ein mobiler Versuchsaufbau für die Laser-induzierte Breakdown Detektion entwickelt, der sich im Vergleich zu den bisherigen Laboraufbauten durch folgende Merkmale abhebt:

- *Anlage hat geringe Baugröße*

Eingesetzt wird ein gepulster Nd:YAG-Laser mit Frequenzverdopplung dessen Resonatorlänge nur ca. 20 cm beträgt. Damit ist es möglich, eine Gesamtlänge für den optischen Strahlengang von unter 60 cm zu realisieren. Mit geringen Gesamtabmessungen und max. 0,7 kW Anschlußleistung (inclusive Wasser/Luft-Wärmetauscher) eignet sich dieser Aufbau besonders für „vor-Ort“-Messungen bzw. Feldversuche.

- *Laser arbeitet im optimalen Energiebereich*

Bei optimaler Einstellung von Verdopplerkristall und Q-Switch-Delay liefert der Laser auch im Nahfeld ein Strahlprofil, das in der Rotationsebene der Gaußform entspricht. Bei dieser optimalen Einstellung für die Laser-induzierte Breakdown Detektion liegt die Pulsenergie bei ca. 10 mJ. Sie ist damit unterhalb der Zerstörschwelle für den variablen Abschwächer ohne daß ein zusätzlicher, das Profil verändernder Neutralfilter eingesetzt werden muß.

- *2 Kanal Boxcar-Averager wird durch Multifunktions-AD-Wandlerkarte ersetzt*

Erstmals wird in diesem Aufbau eine Multifunktions-Analog-/Digital-Wandlerkarte verwendet. Sie ist im PC für die Datenerfassung integriert und ersetzt einen bisher genutzten 19“-Einschub mit zwei getrennten Boxcar-Averagern und IEEE-Schnittstelle. Die erforderlichen Boxcar-Funktionen sind in der auf Windows basierenden Datenerfassungssoftware integriert.

Damit wird eine wesentliche Reduzierung des apparativen Aufwands für die Kolloid-Detektion erreicht, wobei die für den selektiven Partikel-Breakdown erforderlichen Parameter auch mit dieser mobilen Anlage eingehalten werden.

Die mit ersten Messungen erzielten Ergebnisse zeigen in etwa die gleiche Empfindlichkeit wie sie mit dem ortsfesten Laboraufbau erreicht wird. Hier konnte für Partikel mit 19 nm Durchmesser eine um den Faktor ca. 10^8 niedrigere Nachweisgrenze als bei der Streulichtdetektion realisiert werden. Genauere Daten für den mobilen Messaufbau liegen jedoch erst nach der anstehenden Kalibrierung des Systems mit Standard-Kolloiden vor.

Literatur

1. R. Knopp, Laserinduzierte Breakdowndetektion zur Charakterisierung und Quantifizierung aquatischer Kolloide, Dissertation, Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften, Technische Universität München, 1996
2. R. Knopp, F.J. Scherbaum, J.I. Kim, Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an analytical tool for the detection of metals ions in aqueous solutions, *Fresenius J. Anal. Chem.* 355, 16, 1996
3. F.J. Scherbaum, R. Knopp, J.I. Kim, Counting of particles in aqueous solutions by laser-induced photoacoustic breakdown detection, *Appl. Phys. B* 63, 299, 1996
4. W. Hauser, R. Götz, Patentanmeldung Nr. 196 02 048.4-52, 1996
5. R. Knopp, T. Bundschuh, W. Hauser, R. Klenze, J.I. Kim, F. Scherbaum, Hochempfindliche Quantifizierung von Kolloiden mit der laserinduzierten Breakdown-Detektion, *Int. Symp. on Instr. Anal. Chem. and Computer Techn., InCom '97, Düsseldorf, 17.-21.3.1997*
6. T. Bundschuh, W. Hauser, R. Klenze, R. Knopp, F. Scherbaum, J.I. Kim, Quantifizierung von Kolloiden mit Hilfe der Laser-induzierten Breakdown-Detektion, 5. Wolfgang-Ostwald-Kolloquium der Kolloidgesellschaft, Garching, 25./26.4.1997
7. W. Hauser, R. Götz, R. Klenze, J.I. Kim, Laser-induced Photoacoustic Spectroscopy (LPAS) with a Highly Sensitive Sensor for Trace Speciation of Aquatic Actinides, *SPIE, 2778, Optics for Science and New Technology*, 598, 1996

Erweitertes Modell zur Beschreibung des laserinduzierten Breakdowneffektes an Kolloiden

F.J. Scherbaum

Einleitung

Im Hinblick auf die Erfassung von Kolloiden in wäßrigen Systemen wurde am INE die laserinduzierte Breakdown-Detektion (LIBD) aufgebaut. Wie in den erschienenen Publikationen ausgeführt ist [1 - 2], ist diese Methode hervorragend geeignet, Kolloide im aquatischen System hinsichtlich ihrer Konzentration und Größe zu charakterisieren. Im Gegensatz zu den konventionellen Streulichtmethoden ist die LIBD geeignet, selbst Kolloide mit mittleren Durchmessern zwischen 10 und 100 nm mit großer Nachweisempfindlichkeit zu detektieren. So ist die Nachweisempfindlichkeit der LIBD für Kolloide mit einem mittleren Durchmesser von 20 nm um rund 8 Größenordnungen größer als bei den Streulichtmethoden.

Statistisches Modell zur Beschreibung der Breakdownhäufigkeit

Zum Zwecke der Beschreibung der Breakdownhäufigkeit in wäßrigen Dispersionen wurde basierend auf der Binomialstatistik ein Modell aufgestellt, das bei gegebenen, experimentellen Randbedingungen (z.B.: zeitliches und räumliches Gaußprofil der Laserpulse, Gl. 1, definierte Laserpulsenergie, monodisperse wäßrige Phase) die beobachtete Breakdownhäufigkeit, h_{bd} , in Abhängigkeit von der Kolloidkonzentration sehr gut beschreibt, Gl. 2.

$$P_A(r, z, t, E_0) = \frac{2 \cdot E_0}{\pi^2 \cdot \tau_e \cdot r_e(z)^2} \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau_e}\right)^2} \cdot e^{-\left(\frac{r}{r_e(z)}\right)^4} \quad (\text{Gl. 1})$$

mit :

E_0 : Laserpulsenergie

τ_e : 1/e - Zeit des Laserpulses ($P_A(r, z, \tau_e, E_0) = P_A(r, z, t=0, E_0)/e$)

$r_e(z)$: 1/e - Radius bei z

$$h_{bd}(c_T) = 1 - (1 - c_T \cdot V_T)^{\frac{V_{\text{eff},F}(T)}{V_T}} \quad (\text{Gl. 2})$$

mit :

c_T : Teilchenkonzentration, in Teilchen pro Volumeneinheit

V_T : Volumen eines Teilchens

$V_{\text{eff},F}(T)$: effektives Fokusvolumen für Teilchen der Sorte T

Exemplarisch hierfür sind in Abb. 1 die experimentell bestimmten Breakdownhäufigkeiten wäßriger Dispersionen von sphärischen Latexteilchen mit einem Durchmesser von 45 nm in Abhängigkeit von der Teilchenkonzentration und die entsprechend Gl. 2 angefitzte Kurve dargestellt.

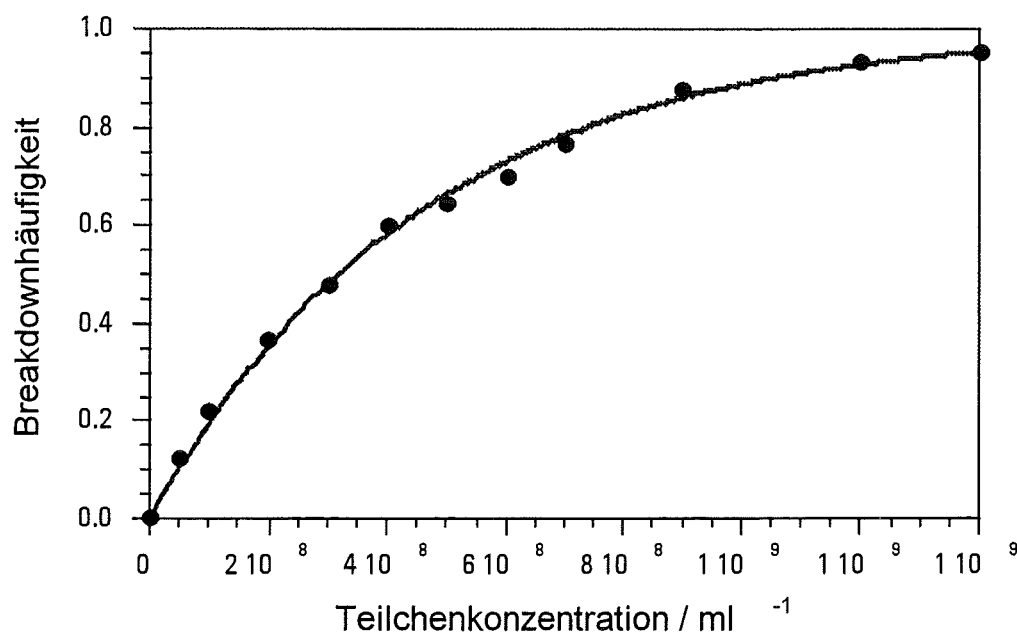


Abb. 1: Abhängigkeit der Breakdownhäufigkeit von der Teilchenkonzentration am Beispiel wäßriger Dispersionen von Latexteilchen mit 45 nm Durchmesser bei konstanter Laserpulsenergie E_0 .

Erweitertes Breakdownmodell

Basierend auf der Annahme, daß der erste Schritt der laserinduzierten Plasmabildung in bzw. an Kolloiden ein Multiphotonen-Ionisationsprozeß ist, wurde das Modell dahingehend erweitert, daß die beobachtbare Breakdownhäufigkeit unter Einbeziehung der experimentellen, physikalischen Parameter beschrieben werden kann. Teilt man den optischen Fokus in kleine Volumenelemente V_i ein (Abb.2), wobei die infolge des fokussierten Laserpulses bedingte Flächenleistungsdichte innerhalb eines Volumenelementes V_i überall gleich und nur noch zeitabhängig ist, so ist die Breakdownwahrscheinlichkeit innerhalb eines Volumenelementes V_i bestimmt durch:

- Die Wahrscheinlichkeit $p_{n,T}(V_i)$, mit der ein oder mehr Kolloide, n , in V_i angetroffen werden.

$$p_{n,T}(V_i) = \binom{\frac{V_i}{V_T}}{n} \cdot (c_T \cdot V_T)^n \cdot (1 - c_T \cdot V_T)^{\frac{V_i}{V_T} - n} \quad (\text{Gl. 3})$$

mit:

V_T : Volumen eines Teilchens bzw. Kolloids T

c_T : Konzentration der Kolloide T, in Teilchen pro Volumeneinheit

- Die Flächenleistungsdichte (Bestrahlungsstärke), $P_{A,i}$, des Laserpulses im Volumenelement V_i und der Wahrscheinlichkeit $p(T, P_{A,i})$ an einem Teilchen, T, ein Plasma zu initiieren.

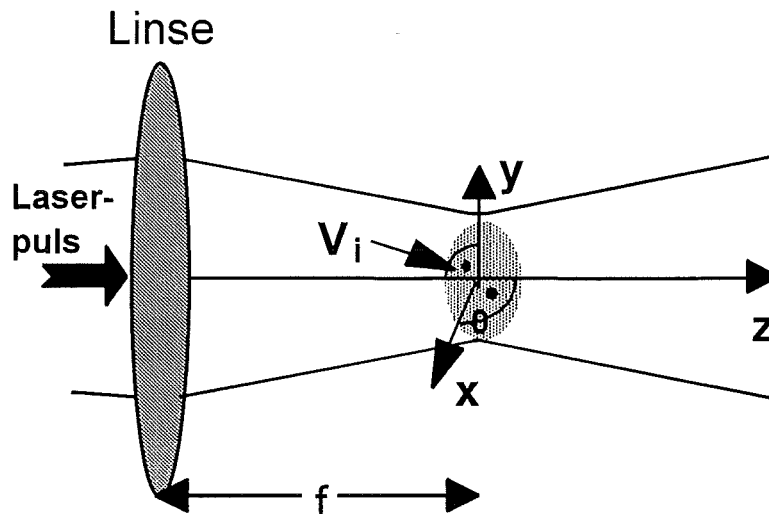


Abb. 2: Schematische Darstellung des optischen Fokus (f : Linsenbrennweite, z -Achse: Ausbreitungsrichtung des Laserpulses).

Bei gleich groß gewählten Volumenelementen V_i , ergibt sich dann für die Gesamtbreakdownwahrscheinlichkeit p_{bd} im Fokusbereich V_F :

$$p_{bd} = 1 - \prod_{i=1}^{\frac{V_F}{V_i}} \left\{ \sum_{n=0}^{\frac{V_i}{V_T}} [p_{n,T}(V_i) \cdot (1 - p(T, P_{A,i}))^n] \right\} \quad (\text{Gl. 3})$$

Für die Berechnung der Breakdownhäufigkeit nach Gl. 3 ist unter anderem die räumliche Anisotropie der Flächenleistungsdichte im Fokusbereich zu berücksichtigen, da diese, wie bereits erwähnt, die Wahrscheinlichkeit bestimmt, mit der an einem Teilchen ein Plasma initiiert wird. Exemplarisch für die Anisotropie ist in Abb. 3 die berechnete, maximale Flächenleistungsdichte für $y = 0$ als Funktion der x - z -Koordinaten (siehe Abb. 2) dargestellt.

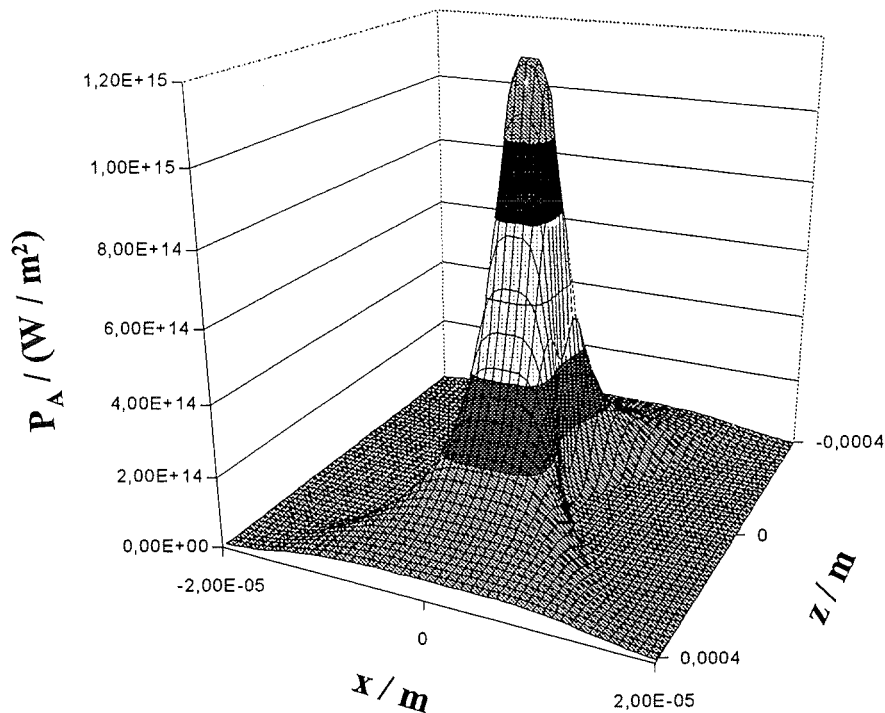


Abb. 3: Surface-Plot der berechneten, maximalen Flächenleistungsdichte ($t = 0$) in der x - z Ebene des optischen Fokus eines Laserpulses (TEM₀₀- Mode, $r_e(z=0) = 3.1 \mu\text{m}$, $\tau_e = 16.8 \text{ ns}$, $\lambda = 500 \text{ nm}$).

Berechnung der Breakdownhäufigkeit für wässrige Latexdispersionen

Zunächst wurde für wässrige Dispersionen von Latexteilchen mit 45 Durchmesser die Breakdownhäufigkeit in Abhängigkeit von der Laserpulsenergie, entsprechend Gl. 3 berechnet. Dabei wurden die experimentellen Parameter wie z.B. $r_e(z=0)$, τ_e , λ und c_T verwendet, die auch der experimentellen Bestimmung der von der Laserpulsenergie abhängenden Breakdownhäufigkeit zugrunde lagen. Hinsichtlich der Plasmainitiation an einem Teilchen ist weiterhin davon ausgegangen worden, daß es sich hierbei um einen Multiphotonen-Ionisationsprozeß handelt und daß die π -Elektronen der Phenylringe die am schwächsten gebundenen Elektronen sind. Bei typischen Werten des ersten Ionisationspotentials der Phenyl- π -Elektronen von rund 9 - 9.5 eV und einer Laserpuls-

wellenlänge von 500 nm ergibt sich, daß mindestens ein vier-Photonen-Absorptionsprozeß nötig ist, um ein Phenylsystem zu ionisieren.

In Abhängigkeit von der Laserpulsenergie sind in Abb. 4 die berechneten Breakdownhäufigkeiten als durchgezogene Kurven zusammen mit den experimentell bestimmten Breakdownhäufigkeiten dargestellt und weisen eine gute Übereinstimmung auf.

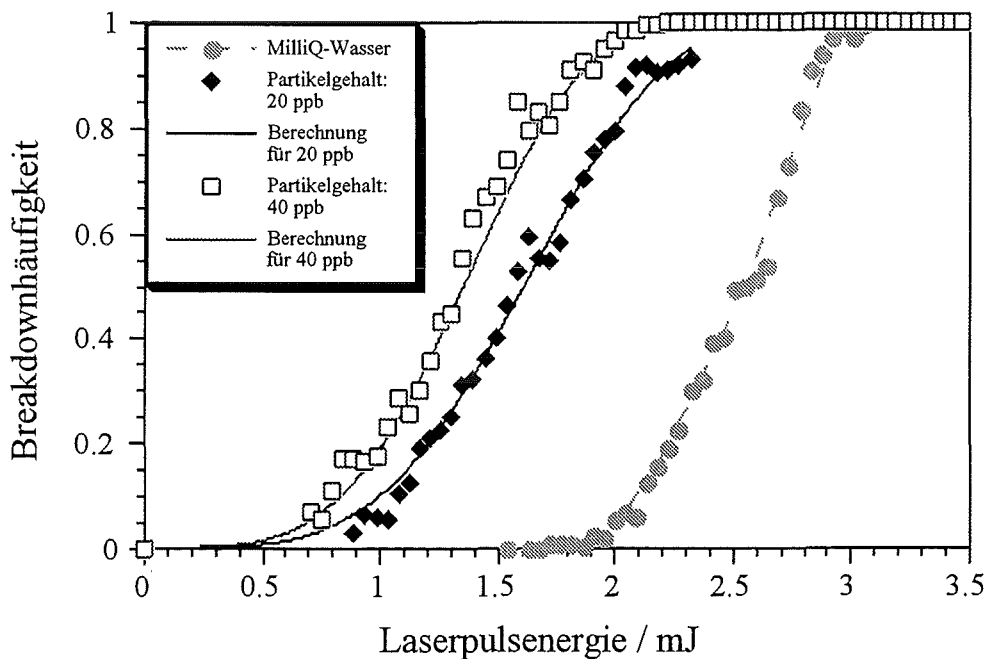


Abb. 4: Breakdownhäufigkeit in Abhängigkeit von der Laserpulsenergie: Vergleich des erweiterten Modells mit den Meßergebnissen am Beispiel von wäßrigen Dispersionen von Latexteilchen mit 45 nm Durchmesser. Als Referenz sind zusätzlich noch die Meßergebnisse für das als Dispersionsmittel eingesetzte Reinstwasser eingetragen.

Die gute Übereinstimmung dieser ersten Berechnungen mit den Experimenten ist vielversprechend. Zur Verifizierung des Modells müssen allerdings noch eine Vielzahl an Experimenten durchgeführt werden, wobei auch die Beschreibung der vom Teilchenmaterial abhängenden Breakdownhäufigkeit durch das Modell zu überprüfen ist.

Literatur

- [1] Scherbaum, F.J., Knopp, R., Kim, J.I., „Counting of particles in aqueous solutions by laser-induced photoacoustic breakdown detection“, *Appl. Phys. B*, 63, 299 (1996).
- [2] Kim, J.I., Klenze, R., Scherbaum, F.J., „Hochempfindliche Quantifizierung von aquatischen Kolloiden mit Hilfe der Laser-induzierten Breakdown-Detektion“, *Nachrichtenforschungszentrum Karlsruhe*, 28, 321 (1996).

Strahlenchemische Effekte im Endlagernbereich: γ -Radiolyse in 6 molaler NaCl - Lösung

M. Kelm, E. Bohnert

Zusammenfassung

Die Strahlung von hochradioaktiven Abfällen in einem Endlager im Salz hat zur Folge, daß bei einem Wasserzutritt in den entstehenden Laugen Radiolyseprodukte gebildet werden. Die Radiolyseprodukte können durch Redox- und Komplexierungsreaktionen die Mobilisierbarkeit von Radionukliden verändern.

Als Hauptprodukte der γ -Radiolyse wurden in 6 molaler NaCl-Lösung Wasserstoff, Sauerstoff und Chlorat in Abhängigkeit von der Dosis bestimmt. Hypochlorit und Chlorit erreichten nur Konzentrationen im $\mu\text{Mol/kg}$ - Bereich. Eine Dosisleistungabhängigkeit war nicht festzustellen. Bei den Experimenten unter Normaldruck, bei denen die Radiolysegase aus der Lösung entweichen konnten, betragen die G-Werte 0,46 (H_2), 0,16 (O_2) und 0,074 (ClO_3^-). Bei den Experimenten unter Druck wurden die Radiolysegase in Lösung gehalten. Der Radiolyseeffekt war erheblich geringer. Nach ca. 100 Tagen, bei einer Dosis von etwa 2 MGy stellten sich für die Gase Gleichgewichtskonzentrationen von einigen mMol/kg ein. Die beobachteten Ergebnisse können qualitativ durch ein System von parallel ablaufenden Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen beschrieben werden. Für quantitative Aussagen muß das Reaktionsmodell jedoch weiter verfeinert werden.

Einführung

Hochradioaktives Glas aus der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoff [1] bestrahlt in einem Endlager im Steinsalz seine Umgebung mit einer γ - Energie von insgesamt 60 GJ/ t_{SM} (1 t_{SM} entspricht etwa 1 m Kanisterlänge). Mehr als 90 % der betreffenden γ - Strahlung wird dabei innerhalb der ersten 100 Jahre Lagerung in einer nur 20 cm dicken Schicht um die Abfallbehälter herum absorbiert. Bei einem Wasserzutritt bilden sich aus dem bestrahlten Salz hochsaline Lösungen, die zudem noch Radiolyseprodukte enthalten [2].

Wenn Salzlauge nach einem Versagen der Behälter direkt Zugang zu den hochradioaktiven Abfallformen (Glas oder abgebrannter Brennstoff) bekommt und diese zerstört, so wird die Lauge durch gelöste Radionuklide direkt bestrahlt [3, 4]. Im Zeitraum zwischen 1000 und

10000 Jahren nach der Einlagerung beträgt die emittierte β/γ - Energie 2,5 GJ/t_{SM}, die entsprechende α - Energie 400 GJ/t_{SM} (bei HAW - Glas) bzw. 6000 GJ/t_{SM} (bei der direkten Endlagerung von Brennstoff). Bis zum endgültigen Zerfall aller Radionuklide bleibt die α -Radiolyse gegenüber der γ -Radiolyse dominant.

Die durch Radiolyse gebildeten Spezies beeinflussen den pH und das Redoxpotential der Lauge. Dadurch ändern gelöste Radionuklide ihren Oxidations- bzw. Komplexierungszustand und damit ihre Mobilisierbarkeit [5]. Um das Verhalten von Radionukliden unter Radiolysebedingungen zu verstehen, ist es daher notwendig, die Menge und Art der Radiolyseprodukte in Abhängigkeit von verschiedenen äußeren Parametern wie Strahlenart (β/γ - oder α -Strahlung), Dosis, Salzkonzentration, pH, Verunreinigungen im Salz u.ä. zu bestimmen.

In hochsalinen Lösungen von NaCl und beim Lösen von bestrahltem Salz sind die Hauptradiolyseprodukte Wasserstoff und Sauerstoff. Als oxidierende Produkte werden darüber hinaus Hypochlorit, Chlorit und Chlorat gebildet. Bei der Auflösung von γ -bestrahltem reinen NaCl [2] und bei der α -Radiolyse von hochkonzentrierten alkalischen NaCl - Lösungen [6] ist dies überwiegend Hypochlorit, während es bei der γ -Radiolyse von neutralen NaCl - Laugen vorwiegend Chlorat ist [7]. Dieses uneinheitliche Bild wird noch verstärkt, wenn man die Radiolyse unter Druck mit einbezieht, bei der die gasförmigen Reaktionsprodukte in Lösung verbleiben und strahlenchemisch weiterreagieren [3].

Die Radiolyse von stark chloridhaltigen Lösungen ist in der Vergangenheit schon vielfältig untersucht worden, ohne sie dabei bis ins Detail aufklären zu können [8, 9, 10, 11, 12]. Einer der Gründe dafür ist, daß Chloridionen in hoher Konzentration in die spur- und track-Reaktionen eingreifen [13], diese sehr frühen strahlenchemischen Prozesse aber experimentell nicht direkt zugänglich sind [14] und die mathematische Behandlung von Reaktionen in inhomogenen Systemen erst entwickelt wird [15, 16]. Andererseits existieren Reaktionsmodelle für das Chloridsystem [17] und entsprechende Rechenprogramme für die Kinetik der Abreaktion von strahlenchemischen Primärprodukten in homogener Lösung [18]. Es war daher naheliegend, die γ -Radiolyse von starken Chloridlösungen mit Hilfe vorhandener Modelle zu berechnen und mit den Experimenten und auch mit älteren Rechnungen für das Chloridsystem [19] zu vergleichen.

Experimentelles

Zur Herstellung von 6 molaler NaCl - Lösung wurde das verwendete NaCl p.a. zunächst bei ca. 500 °C gegläht, um mögliche organische Verunreinigungen zu entfernen. Zur Entfernung geringer Mengen Alkali wurde es einmal umkristallisiert.

Für Versuche unter Normaldruck (offenes System) wurde die Lösung in einer Glasampulle mit etwa dem zehnfachen an freiem Volumen unter Vakuum eingeschmolzen und bei Raumtemperatur mit einer Dosisleistung zwischen 0,1 und 1 kGy/h γ -bestrahlt. Nach Bestrahlungsende wurde die Ampulle in einer geschlossenen, evakuierten Apparatur geöffnet, eine definierte Menge Ne als innerer Standard zugefügt und eine Teilmenge des Gases in eine Gasmaus abgefüllt. Die Zusammensetzung des Gases wurde massenspektrometrisch bestimmt. Die gelösten Radiolyseprodukte ClO^- , ClO_2^- und ClO_3^- wurden naßchemisch [20, 21], die beiden letzteren auch ionenchromatographisch bestimmt.

Parallel dazu wurden Bestrahlungsversuche in zwei 300 ml - Autoklaven aus Hastelloy C-22 bzw. C-276 bei 35 °C und einer Dosisleistung von etwa 1 kGy/h durchgeführt. Durch Druck auf die im Autoklav befindliche Salzlösung wurde die Bildung einer Gasphase verhindert (geschlossenes System). Dazu war der Autoklavendeckel mit einem Faltenbalg versehen, der etwa die Hälfte des Autoklavenvolumens einnahm. Das freie Autoklavenvolumen wurde vollständig mit der durch Begasen mit He luftfrei gemachten NaCl - Lösung gefüllt. Durch eine Deckelbohrung konnte der Faltenbalg und damit auch die Lösung unter einen Druck von maximal 300 bar gesetzt werden. Ein Wegaufnehmer zeigte die Stellung des Faltenbalgbodens an. Alle Radiolysegase blieben während der Bestrahlung in der Salzlösung gelöst und konnten strahlenchemisch weiterreagieren. Etwa jeden Monat wurde die Bestrahlung unterbrochen. Der Druck wurde stufenweise bis in die Nähe des Normaldrucks erniedrigt. Die Position des Faltenbalgbodens änderte sich bei hohen Drucken nur gering, da die Lösung nicht kompressibel ist. Unterhalb des Partialdrucks der gebildeten Radiolysegase, war die Änderung der Position des Faltenbalgbodens viel größer, da sie in diesem Druckbereich durch die Menge der desorbierten Radiolysegase bestimmt wird. Aus den Kurven Druck/Faltenbalgweg im unteren Druckbereich wurde die Gesamtmenge und der Partialdruck der Radiolysegase sowie die Gaslöslichkeit und die Gaskonzentration in der Lösung berechnet. Allerdings benötigt das System zur Einstellung des Gasverteilungsgleichgewichts deutlich mehr als 10 h. Die anfangs

in kürzerer Zeit aufgenommenen Druck/Weg - Kurven waren daher nicht auswertbar. Nach Beendigung der Entspannung wurde wieder Druck aufgegeben, die Gase lösten sich und die Bestrahlung wurde fortgesetzt. Zur Beendigung des Versuchs wurden die Autoklaven völlig entspannt. Die Radiolysegase wurden in Gasmäuse abgefüllt und ihre Zusammensetzung massenspektrometrisch gemessen. Die Salzlösung wurde auf die löslichen Radiolyseprodukte ClO^- , ClO_2^- und ClO_3^- wie oben beschrieben sowie auf Fe, Ni, Cr und Mo (als Korrosionsprodukte des Autoklavenmaterials) mit Hilfe der ICP/AES untersucht.

Ergebnisse

Die Abbildungen 1, 2 und 3 zeigen die Bildung der Hauptprodukte Wasserstoff, Sauerstoff und Chlorat bei der γ -Radiolyse im offenen System in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis. Alle drei Radiolyseprodukte werden proportional zur Dosis gebildet. Meßpunkte mit verschiedener Dosisleistung liegen auf einer gemeinsamen Geraden. Die Ausgleichsgerade durch die Meßpunkte für Wasserstoff entspricht einem G-Wert von 0,46. Da Wasserstoff das einzige reduzierende Radiolyseprodukt ist, entspricht dieser G-Wert auch dem Gesamtradiolyseeffekt. Die Summe der G-Werte der oxidierenden Produkte beträgt (in Wasserstoffäquivalenten) 0,54. Die Redoxbilanz ist demnach etwa ausgeglichen. Die Meßwerte für Hypochlorit und Chlorit

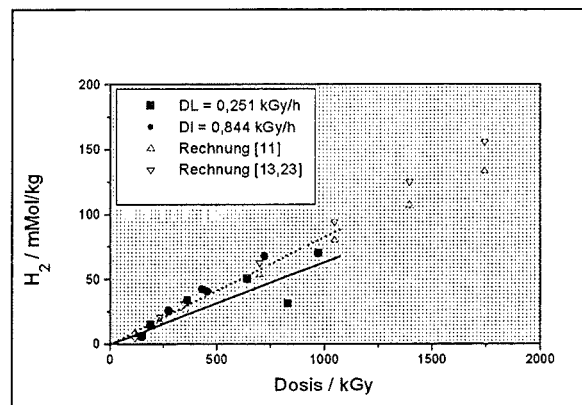


Abb.1 : Wasserstoffbildung bei der Radiolyse von 6 m NaCl-Lsg. im offenen System (Experimente und Rechnung)

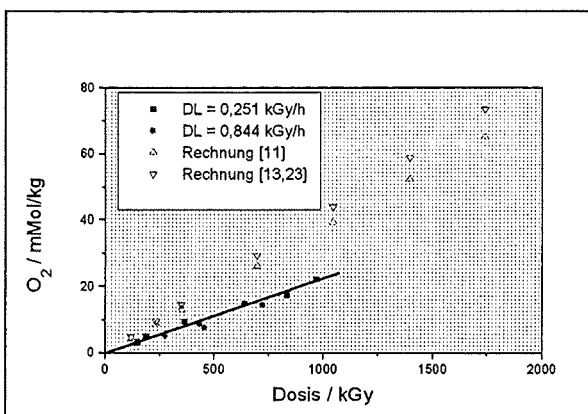


Abb.2 : Sauerstoffbildung bei der Radiolyse von 6 m NaCl-Lsg. im offenen System (Experimente und Rechnung)

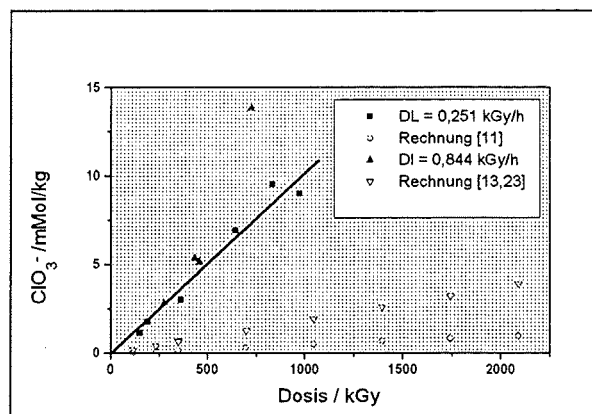


Abb.3 : Chloratbildung bei der Radiolyse von 6 m NaCl-Lsg. im offenen System (Experimente und Rechnung)

spielen bei der Redoxbilanz keine Rolle. Die Konzentrationen liegen im Bereich der Nachweisgrenze für die benutzte Bestimmungsmethode und streuen daher stark, ohne eindeutige Tendenz.

Für die γ -Radiolyse im geschlossenen System liegt nur eine vergleichbare Messung bei 35°C vor. Hauptprodukt waren auch hier die Gase Wasserstoff und Sauerstoff. Ihre Sättigungskonzentration wurde nach einer Dosis von 1889 kGy erreicht und betrug nur 6,3 bzw. 3,1 mMol/kg. Die Konzentrationen der wasserlöslichen Radiolyseprodukte war noch weit geringer und betrug für Chlorat 130 μ Mol/kg, Chlorit 12 μ Mol/kg und für Hypochlorit 0,9 μ Mol/kg. Die Redoxbilanz war also auch hier etwa ausgeglichen. Die Schwermetallkonzentrationen lagen bei Versuchsende bei maximal 8,2 ppm (für Ni).

Diskussion und Interpretation der Ergebnisse

Um die experimentellen Ergebnisse in qualitativer und quantitativer Hinsicht zu verstehen, wurde die Radiolyse im offenen und geschlossenen System entsprechend dem Reaktionsmodell von Sunder und Christensen [17] und den von ihnen angegebenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit Hilfe des Kinetikprogramms 'MACKSIMA CHEMIST' [18] berechnet. An drei Punkten wurde der angegebene Reaktionsmechanismus modifiziert:

1. Für die undissoziierten Säuren HClO_2 und HClO_3 wurden die entsprechenden Anionen eingeführt. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden nicht verändert.
2. Da die Chloratbildung im experimentell abgedeckten Bereich proportional zur Dosis verläuft, wurde die einzige Abbaureaktion des Chlorats ([17], Gl.47) nämlich
$$e^-_{\text{aq}} + \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{OH}^- - \text{H}^+ \quad k(47) = 4 \cdot 10^6 \text{ L}/(\text{Mol} \cdot \text{s})$$
aus dem Gleichungssystem eliminiert. Rechnungen zeigten allerdings, daß schon ein um den Faktor 10 kleinerer Wert für $k(47)$ ausreicht, um die Proportionalität zwischen Dosis und Chloratkonzentration herzustellen. Zudem wird für die Konstante $k(47)$ in der Datensammlung von Buxton et. al. [22] ein Wert von $< 1 \cdot 10^6 \text{ l}/(\text{Mol} \cdot \text{s})$ angegeben.
3. Zur Beschreibung der Radiolyse im geschlossenen System wurden die die Gasdesorption beschreibenden Gleichungen ([17], Gl. 35 und 36) aus dem System entfernt.

Die hohe Ionenstärke der Lösung wurde bei der kinetischen Rechnung nicht weiter berücksichtigt, obwohl bei etlichen Reaktionen ein kinetischer Salzeffekt zu erwarten ist und

die Aktivitätskoeffizienten vieler Reaktionsteilnehmer sicher nicht exakt 1 sind. Für die Chloridionen liegt er aber sehr nahe bei 1.

Für die kinetischen Rechnungen werden als Eingangsdaten neben den Reaktionsgleichungen, den Geschwindigkeitskonstanten, der Dosis und der Zeit auch die G-Werte für die strahlenchemischen Primärprodukte benötigt. In 6 molaler NaCl - Lösung kann nicht mehr von G-Werten wie bei der Radiolyse verdünnter Lösungen ausgegangen werden (Tab. 1, Spalte 2). An Hand der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion zwischen Cl^- - Ion und OH-Radikal ($4,3 \cdot 10^9 \text{ l}/(\text{Mol} \cdot \text{s})$) läßt sich zeigen [13], daß ein wesentlicher Teil der Primärprodukte (Cl_2^-) durch spur-Reaktionen gebildet wird. Obwohl nur die OH -

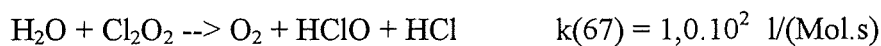
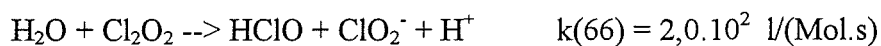
Spezie	G - Wert		
	H ₂ O	Lit.[13,23]	Lit. [11]
H ₂ O ₂	0,70	0,11	0,19
H ₂	0,45	0,63	0,54
H	0,55	0,85	0,25
e ⁻ _{aq}	2,65	3,35	2,43
OH	2,70	0,31	0,70
OH ⁻	0,00	1,61	0,25
H ⁺	2,65	0,00	0,00
Cl ⁻	0,00	-9,92	-5,36
Cl ₂ ⁻	0,00	4,96	2,68
H ₂ O	-4,10	-2,14	-1,33

Tab.1 : G-Werte für die Primärprodukte bei der Radiolyse von Wasser bzw. 6 m NaCl-Lsg.

Radikale (oder deren Vorgänger) abgefangen werden, wirkt sich diese Reaktion auch auf alle anderen strahlenchemischen Spezies aus [23]. Insgesamt wird gegenüber der Radiolyse verdünnter Lösungen ein höherer Gesamteffekt erreicht. Die sich daraus ergebenden G-Werte sind in Tab.1, Spalte 3 aufgelistet. Eine direkte Strahlenwirkung auf das Cl^- - Ion, die auf Grund der Elektronendichte am Cl^- in 6 molaler Lösung ca. 14 % ausmachen würde, ist dabei nicht berücksichtigt. Direkte Messungen im Chloridsystem ergaben allerdings deutlich andere G-Werte [11] (Tab. 1, Spalte 4). Weitergehende Untersuchungen weisen darauf hin [24], daß die direkte Strahlenwirkung offenbar nicht zum Primärprodukt Cl_2^- führt.

Die Rechnungen zeigen qualitativ ein mit den Experimenten übereinstimmendes Ergebnis: Die Radiolysehauptprodukte sind Wasserstoff, Sauerstoff und Chlorat. Hypochlorit und Chlorit erreichen nach sehr kurzer Zeit eine Gleichgewichtskonzentration im $\mu\text{Mol/l}$ - Bereich. Eine ähnliche Übereinstimmung besteht zu früheren Rechnungen [19, 25]. Allerdings wurde bei diesen Arbeiten der Reaktionspfad zum Chlorat nicht berücksichtigt. In den Abb. 1 - 3 sind die mit den G-Werten aus Tab. 1 , Spalte 3 bzw. 4 berechneten Konzentrationen der Hauptradiolyseprodukte in Abhängigkeit von der Dosis mit dargestellt. Bei den Radiolysegasen Wasserstoff und Sauerstoff ergeben sich trotz der erheblichen Differenzen in den G-Werten keine großen Unterschiede. Die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten

Werten ist für Wasserstoff (Abb. 1) gut (insbesondere, wenn der Meßwert für ca. 700 kGy unberücksichtigt bleibt: gestrichelte Line). Die Differenz in der Steigung der Ausgleichsgeraden durch die Meßpunkte (entspricht dem G-Wert) und der mit G-Werten aus [11] berechneten Kurve beträgt rund 20%. Die oxidierenden Produkte Sauerstoff und Chlorat werden dagegen durch die Rechnung deutlich schlechter wiedergegeben (Abb. 2 und 3): Die berechnete Bildungsrate für Sauerstoff ist um ca. 70 % zu hoch, die Rate für Chlorat ist um den Faktor 21 zu klein (Bezug: G-Werte aus [11]). Die Rechnung begünstigt also den Reaktionspfad zum Sauerstoff auf Kosten der Chloratbildung. Im wesentlichen sind dafür die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse des Cl_2O_2 ([17], Gl. 66 und 67)



verantwortlich, so daß eine Überprüfung dieser Konstanten nützlich wäre. Rechnungen mit verschiedenen Dosisleistungen zeigen in Übereinstimmung mit den Experimenten praktisch keine Unterschiede bei der Bildung der Hauptradiolyseprodukte.

Bei der Modellierung der Radiolyse unter Druck (geschlossenes System) ergeben Rechnungen mit den G-Werten aus [11], daß bei einer Dosisleistung von 1 kGy/h nach ca. 60 Tagen für die Konzentrationen der Radiolysegase ein Plateau erreicht wird. Nach sehr langen Zeiten (1000 Jahre) steigt die Gasentwicklung aber wieder an. Wasserlösliches Hauptprodukt ist zunächst Chlorat mit einer zeitlich konstanten Konzentration von ca. 30 $\mu\text{Mol/l}$. Nach etwa 14 Tagen übersteigt die Konzentration von H_2O_2 diesen Wert. Der weitere Konzentrationsverlauf des H_2O_2 ist dem der Gase ähnlich. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß der wesentliche Effekt bei der Radiolyse im geschlossenen System vom gelösten Sauerstoff und nicht vom Wasserstoff [19] ausgeht. Die experimentellen Daten werden durch die Rechnung allenfalls qualitativ richtig wiedergegeben: Der Partialdruck der Radiolysegase war am Versuchsende nach ca. 100 Tagen auf praktisch konstantem Niveau. Die berechneten Gaskonzentrationen waren aber um den Faktor 6 zu hoch. Die wasserlöslichen Radiolyseprodukte Hypochlorit und Chlorit lagen mit ihren Konzentrationen am Versuchsende an der Nachweisgrenze. Auf Grund der experimentellen Gegebenheiten konnte der zeitliche Verlauf der wasserlöslichen Produkte nicht verfolgt werden. Die Chloratkonzentration lag bei Versuchsende mit 130 $\mu\text{Mol/l}$ um den Faktor 4 bis 5 über der berechneten Konzentration. In quantitativer Hinsicht liegen die Verhältnisse also ähnlich wie beim offenen System: Überschätzung der Radiolysegase durch die Rechnung und Unterschätzung bei den wasserlöslichen Produkten. Eine Verbesserung wäre

auch hier durch eine Korrektur der Geschwindigkeitskonstanten von Gl.66 und 67 in [17] möglich.

Ausblick

Die γ -Radiolyse von reinen konzentrierten NaCl - Lösungen im offenen System ist im für die Endlagerung relevanten Dosisbereich experimentell untersucht worden. Die Ergebnisse können qualitativ durch ein System von parallel ablaufenden Elementargleichungen beschrieben werden. Für die quantitative Beschreibung sind Modifizierungen an den G-Werten für die Primärprodukte und den verwendeten Kinetikdaten notwendig. Zur Absicherung des Kinetikmodells müssen noch experimentelle Daten mit geringeren NaCl - Konzentrationen (bis ca. 1 Mol/kg) und bei anderen pH - Werten erarbeitet werden. Im Hinblick auf die Bedingungen in einem Endlager und auf Experimente in Autoklaven muß geklärt werden, welchen Einfluß Spuren von Schwermetallen auf die Radiolyse haben.

Literatur

- [1] Specifications of vitrified residues produced from reprocessing at UP2 or UP3-A La Hague plants. Cogema, Branche Retraitement, 300 AQ 016, Second Series (1986)

- [2] Kelm, M., Bohnert, E. : Radiolytic Compounds Formed by Dissolution of Irradiated NaCl and $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ in Water. *Radiochimica Acta* 74, 155-158 (1996)

- [3] Gray, W.J., Simonson, S.A.: Gamma and alpha radiolysis of salt brines. *Mat. Res. Soc.Symp. Proc. Vol.44*, 623-630 (1985)

- [4] Jenks, G.H.: Review of Information on the Radiation Chemistry of Materials Around Waste Canisters in Salt and Assessment of the Need for Additional Experimental Information. ORNL -5607 (1980)

- [5] Kim,J.I., Lierse,C., Büppelmann,K., Magirus,S.: Radiolytically induced oxidation reactions of actinide ions in concentrated salt solutions. *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* 84,603 (1987)

- [6] Pashalidis, I., Kim, J.I.: Chemisches Verhalten des sechswertigen Plutoniums in konzentrierten NaCl - Lösungen unter dem Einfluß der eigenen Alpha-Strahlung. RCM 01092 (1992)

- [7] Jenks, G.H.: Radiolysis and Hydrolysis in Salt Mine Brines. ORNL TM - 3717 (1972)
- [8] Anbar, M., Thomas, J.K.: Pulse Radiolysis Study of Aqueous Sodium Chloride Solutions. *J.Phys.Chem.* 68, 3829-3855 (1964)
- [9] Peled, E., Meisel, D., Czapski, G.: Concentration Effects on Primary Processes in the Radiation Chemistry of Aqueous Solutions. *J.Phys.Chem.* 76, 3677-3682 (1972)
- [10] Kim, K.J., Hamill, W.H.: Pulse Radiolysis of Concentrated Aqueous Solutions of Chloride, Iodide, and Persulfate Ions. *J.Phys.Chem.* 80, 2325-2330 (1976)
- [11] Pucheault, J., Ferradini, C., Julien, R., Deysine, A., Gilles, L., Moreau, M.: Radiolysis of Concentrated Solutions. 1. Pulse and γ Radiolysis Studies of Direct and Indirect Effects in LiCl Solutions. *J.Phys.Chem.* 83, 330-336 (1979)
- [12] Grigoreva, A.E., Makarov, I.E., Pikaev, A.K.: Yield of the Direct Effect of Ionizing Radiation on Cl⁻ Ions in Aqueous Solutions of Chlorides. *High Energy Chemistry (Russian Original)* 25, 208-212 (1991). Translated: Consultant Bureau, N.Y. (1991)
- [13] Ganguly, A.K., Magee, J.L.: Theory of Radiation Chemistry. III. Radical Reaction Mechanism in the Tracks of Ionizing Radiations. *J.Phys.Chem.* 25, 129-134 (1956)
- [14] Mozumder, A., Magee, J.L.: The Early Events of Radiation Chemistry. *Int.J.Radiat.Phys.Chem.* 7, 83-95 (1975)
- [15] Freeman, G.R., Kinetics of Nonhomogeneous Processes. John Wiley & Sons New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore (1987)
- [16] LaVerne, J.A., Pimblott, S.M.: Scavenger and Time Dependences of Radicals and Molecular Products in the Electron Radiolysis of Water: Examination of Experiments and Models. *J.Phys.Chem.* 95, 3196-3206 (1991)

- [17] Sunder, S., Christensen, H.: Gamma Radiolysis of Water Solutions Relevant to the Nuclear Fuel Waste Management Program. *Nuclear Technology* 104, 403-417 (1993)
- [18] Carver, M., Hanley, D., Ross, N., Austin, C.: MACKSIMA-CHEMIST. Mass Action Chemical Kinetics Simulation - Automatic Chemical Equation Manipulation and Integration Using Stiff, Sparse Techniques, AECL - 6413 (1979). Revised By Paquette, J. (1987)
- [19] Bjergbakke, E., Draganic, Z.D., Sehested, K., Draganic, I.G.: Radiolytic Products in Waters, Part II: Computer Simulation of some Radiolytic Processes in Nature. *Radiochimica Acta* 48, 73-77 (1989)
- [20] Chen, T.: Spectrophotometric determination of microquantities of chlorate, chlorite, hypochlorite, and chloride in perchlorate. *Anal.Chem.* 39, No.7, 804-813 (1967)
- [21] Snell, F.D.: Photometric and fluorometric methods of analysis (nonmetals). John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto 1981, p.265
- [22] Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B.: Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (.OH/.O-) in Aqueous Solution. *J.Phys.Chem.Ref.Data* 17, 513-817 (1988)
- [23] Draganic, Z.D., Draganic, I.G.: Studies on the Formation of Primary Yields of Hydroxyl Radical and Hydrated Electron in the γ -Radiolysis of Water. *J.Phys.Chem.* 77, 765-772 (1973)
- [24] Hadjadj, A., Julien, R., Pucheault, J., Ferradini, C., Hickel, B.: Radiolysis of Concentrated Solutions. 2. Pulse and γ -Radiolysis Studies of Direct and Indirect Effects in Lithium Iodide Solutions. *J.Phys.Chem.* 86, 4630-4634 (1982)
- [25] Simonson, S.A., Kuhn, W.L.: Predicting Amounts of Radiolytically Produced Species in Brine Solutions. *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* 26, 781-787 (1984)

Experimental Determination of Ion Interaction (Pitzer) Parameters for the TcO_4^- Ion in the Sea Water Salt System $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ at 25°C

V. Neck, Th. Könnicke and Th. Fanghänel

Abstract

Isopiestic vapor pressure experiments were performed at 25°C with binary NaTcO_4 and $\text{Mg}(\text{TcO}_4)_2$ solutions and with mixtures of NaTcO_4 , $\text{Mg}(\text{TcO}_4)_2$, NaCl , MgCl_2 , Na_2SO_4 and MgSO_4 . The osmotic coefficients of the binary solutions are used to evaluate the binary Pitzer parameters $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, and C^ϕ for NaTcO_4 and $\text{Mg}(\text{TcO}_4)_2$. The binary parameters for KTcO_4 are evaluated from its solubility in KCl solutions and those for $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$ from the solubility of KTcO_4 in CaCl_2 solutions. The mixing parameters $\theta_{\text{TcO}_4^-/\text{Cl}^-}$, $\psi_{\text{M}/\text{TcO}_4^-/\text{Cl}^-}$, $\psi_{\text{M}/\text{M}'/\text{TcO}_4^-}$, $\theta_{\text{TcO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}}$ and $\psi_{\text{M}/\text{TcO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}}$ are calculated either from osmotic coefficients or from solubilities in the corresponding ternary mixtures. The evaluated set of Pitzer parameters predict well the activity coefficients and solubilities of KTcO_4 in multicomponent systems.

1. Introduction

The fission product ^{99}Tc is of particular interest for the safety assessments of a nuclear waste disposal, because of its long half life and its relative large abundance in nuclear waste ($t_{1/2} = 2.13 \cdot 10^5$ years, fission yield ca. 6% [1]). Under oxydizing conditions, Tc(VII) is the stable oxidation state and, with a few exceptions, pertechnetate salts are very soluble [1, 2], i.e. the TcO_4^- anion represents a very mobile radionuclide species. In order to calculate the thermodynamics of technetium (e.g. redox equilibria $\text{Tc(VII)aq}/\text{Tc(IV)solid}$, solubilities, sorption equilibria) in potential near field solutions of a nuclear waste repository, most geochemical models and computer codes like EQ 3/6 apply the ion interaction equations of Pitzer [3]. This approach is applicable from dilute solutions to concentrated multicomponent mixtures and with the corresponding ion interaction parameters, the activity coefficients of the species involved can be predicted as a function of the solution composition [3 - 5].

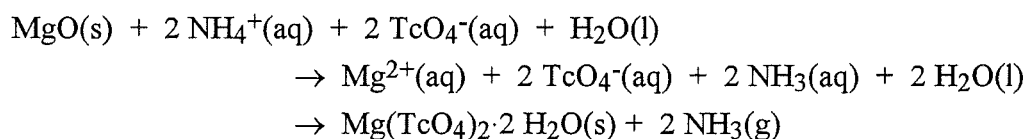
Applying the Pitzer model to calculate activity coefficients for pertechnetate salts in aqueous salt brines, following ion interaction parameters are needed: the binary parameters for all cation-anion pairs, the parameters θ_{ij} for all cation-cation and anion-anion pairs, and the triple interaction parameters ψ_{ijk} for two different cations and an anion or vice versa. For the sea water salt matrix system $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$, Harvie et al. [4, 5] evaluated a complete set of binary and mixing parameters at 25°C and predicted well a number of mineral

solubilities. The data base for pertechnetate salts is relatively poor. Osmotic coefficients, activity coefficients and binary Pitzer parameters for NaTcO₄ were previously determined by Boyd [6] and Rard and Miller [7]. Könnecke et al. [8] determined interaction parameters in the system Na⁺/Cs⁺/Cl⁻/TcO₄⁻/H₂O from isopiestic measurements with aqueous NaTcO₄ solutions and NaTcO₄-NaCl mixtures and from solubilities in the ternary system CsTcO₄-CsCl. However, for potassium, magnesium and calcium pertechnetates or for mixtures with chlorides and sulfates, there are no data available hitherto. The present study is performed to evaluate a complete set of Pitzer parameters for the interactions of the TcO₄⁻ ion with other ionic components of the sea water salt system Na⁺/K⁺/Mg²⁺/Ca²⁺/Cl⁻/SO₄²⁻/H₂O. Although technetium is expected only as a trace component in near field salt brines, it is more convenient to evaluate the Pitzer model parameters (as far as possible) step by step from isopiestic and solubility data in bulk binary and ternary solutions. This concept is closely related to the development of the model and the definitions of the parameters.

2. Experimental

2.1. Chemicals

Isotopically pure ⁹⁹Tc was obtained as solid NH₄TcO₄ from the Oak Ridge National Laboratory. An aqueous solution of NaTcO₄ was prepared by neutralizing HTcO₄ with a 0.1 M NaOH standard solution from Merck. It was slowly evaporated and dried at 170 °C to water-free, colourless NaTcO₄ crystals. Colourless, crystalline Mg(TcO₄)₂·2 H₂O was prepared by dissolving a stoichiometric amount of MgO at 100°C in aqueous NH₄TcO₄ and evaporation of the solution at this temperature:



The MgO (Merck p.a.) was treated before at 500°C to exclude traces of carbonate. The Mg(TcO₄)₂·2 H₂O was then recrystallized in water and heated to 155°C to obtain water-free Mg(TcO₄)₂ [9]. Potassium pertechnetate was prepared by neutralizing an aqueous KOH with HTcO₄. The solid KTcO₄ was also recrystallized in water. The concentrations of the pertechnetate stock solutions used for the isopiestic measurements (6.940 m NaTcO₄, 3.073 m Mg(TcO₄)₂) were determined gravimetrically and radiometrically by liquid scintillation analysis measuring the β-radiation of ⁹⁹Tc.

All chloride and sulfate solutions were prepared with deionized water and p.a. substances from Merck or Fluka dried at appropriate temperature (NaCl, KCl and CaCl₂ at 170°C, Na₂SO₄ and

K₂SO₄ at 100°C). The exact molalities of the magnesium salt solutions prepared from MgCl₂·6 H₂O and MgSO₄·7 H₂O were determined from known isopiestic ratios with NaCl, KCl and CaCl₂ solutions and by titration of the Mg²⁺ ion. The NaCl and CaCl₂ reference solutions used in the isopiestic experiments were additionally analyzed by gravimetry.

2.2. Isopiestic measurements

The isopiestic measurements were performed in a stainless steel autoclave, which was slowly moved in a water bath container thermostated at 25.0 ± 0.05 °C. Tantal crucibles containing 0.5 - 1.5 g solution were placed in a Cu block. The apparatus was evacuated to about 20 mbar and the solutions were left for equilibration over periods of 12 - 20 days. The molalities of the solutions were determined gravimetrically. The results of the duplicate and triplicate measurements agreed within ± 0.1%, which confirms that the different solutions were in isopiestic equilibrium. The water activity a_w was obtained from the isopiestic molality of the NaCl and CaCl₂ reference solutions, for which a_w and the osmotic coefficients ϕ are well known. In the case of NaCl reference solutions, a_w was calculated with the equations and parameters of Pitzer [3], whereas in the case CaCl₂ reference solutions the more precise values tabulated by Goldberg and Nuttall [10] were preferred. The osmotic coefficients of the investigated solutions were calculated according to Eq.(1):

$$\phi = - \frac{1000 \ln a_w}{M_w \sum m_i} \quad (1)$$

where m_i (mol/kg H₂O) is the molality of ion i , and $M_w = 18.0152 \text{ g mol}^{-1}$ is the molecular weight of water.

2.3. Solubility measurements

The solubilities of KTcO₄ were determined by adding an excess of the crystalline solid to 1 ml solution. The sealed vials were shaken in a water bath thermostated at 25 ± 0.2 °C. The ⁹⁹Tc concentration was determined radiometrically with an accuracy of ± 0.3% by liquid scintillation analysis with a Beckman LS 6800. Aliquots of the solutions were measured in duplicate after 2, 3 and 4 weeks to ensure solubility equilibrium. The results of the solubility measurements were reproducible with an uncertainty of ± 1.5 %. KTcO₄ crystallizes without hydrate water molecules [2, 11], and hence the water-free salt was assumed as equilibrium solid phase throughout all solubility experiments.

3. Results and discussion

Throughout the present study on the thermodynamics of Tc(VII) in solutions of the sea water salt system $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$, the well established set of binary and ternary Pitzer parameter of Harvie et al. [5] (Table 1) is applied for the matrix components. The interaction parameters for the pertechnetate ion are evaluated step by step from isopiestic data (Table 2) and KTcO_4 solubilities (Table 3) in binary and ternary subsystems. Finally, experimental solubilities of KTcO_4 in concentrated quinary and ternary salt solutions will be used to test the predicting capability of the evaluated parameter set.

Table 1. Pitzer parameters in the system $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ (25°C) used for the present calculations (from Harvie et al. '84 [5])

binary interaction parameters						
c	a	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^ϕ	
Na^+	Cl^-	0.0765	0.2664		0.00127	
K^+	Cl^-	0.04835	0.2122		- 0.00084	
Mg^{2+}	Cl^-	0.35235	1.6815		0.00519	
Ca^{2+}	Cl^-	0.3159	1.614		- 0.00034	
Na^+	SO_4^{2-}	0.01958	1.113		0.00497	
K^+	SO_4^{2-}	0.04995	0.7793		0	
Mg^{2+}	SO_4^{2-}	0.2210	3.343	- 37.23	0.025	
Ca^{2+}	SO_4^{2-}	0.20	3.1973	- 54.24	0	
mixing parameters						
c	c'	$\theta_{cc'}$	$\Psi_{cc'a}$			
			a = Cl^-	a = SO_4^{2-}		
Na^+	K^+	- 0.012	- 0.0018	- 0.010		
Na^+	Mg^{2+}	0.07	- 0.012	- 0.015		
Na^+	Ca^{2+}	0.07	- 0.007	- 0.055		
K^+	Mg^{2+}	0.00	- 0.022	- 0.048		
K^+	Ca^{2+}	0.032	- 0.025	0		
Mg^{2+}	Ca^{2+}	0.007	- 0.012	0.024		
a	a'	$\theta_{aa'}$	$\Psi_{aa'c}$			
			c = Na^+	c = K^+	c = Mg^{2+}	c = Ca^{2+}
Cl^-	SO_4^{2-}	0.02	0.0014	0.00	- 0.004	- 0.018

Table 2. Experimental data of the isopiestic measurements at 25°C

a) Isopiestic molalities (mol/kg H₂O) of aqueous Mg(TcO₄)₂ and NaCl or CaCl₂ reference solutions and the osmotic coefficients ϕ of the Mg(TcO₄)₂ solutions

reference solution		Mg(TcO ₄) ₂ solution	
mNaCl	mCaCl ₂	mMg(TcO ₄) ₂	ϕ
	4.0732	3.7929	2.3827
	3.5150	3.2909	2.1195
	2.9346	2.7672	1.8470
4.9710	2.5075	2.3820	1.6549
3.7648	2.0038	1.9226	1.4341
2.6398		1.4564	1.2355
1.8156		1.0761	1.0958
1.2400		0.7801	1.0022
0.6385		0.4294	0.9161
0.2275		0.1588	0.8807

b) Isopiestic molalities (mol/kg H₂O) of ternary pertechnetate mixtures and NaCl or CaCl₂ reference solutions and the osmotic coefficients ϕ of the mixtures

reference solution		Mg(TcO ₄) ₂ -MgCl ₂ mixture			Mg(TcO ₄) ₂ -NaTcO ₄ mixture		
mNaCl	mCaCl ₂	mMg(TcO ₄) ₂	mMgCl ₂	ϕ	mMg(TcO ₄) ₂	mNaTcO ₄	ϕ
	4.0732	1.8469	1.8779	2.4263	2.8993	2.8846	1.8741
	3.5150	1.5978	1.6247	2.1645	2.4647	2.4522	1.7015
	2.9346	1.3385	1.3610	1.8933	2.0313	2.0210	1.5127
3.7648		0.9202	0.9357	1.4856	1.3547	1.3478	1.2236
2.6398		0.6928	0.7044	1.2878	0.9949	0.9899	1.0873
1.8156		0.5106	0.5192	1.1451	0.7125	0.7089	0.9950
1.2400		0.3709	0.3771	1.0453	0.5010	0.4985	0.9382

reference solution		Mg(TcO ₄) ₂ -MgSO ₄ mixture			NaTcO ₄ -Na ₂ SO ₄ mixture		
mNaCl	mCaCl ₂	mMg(TcO ₄) ₂	mMgSO ₄	ϕ	mNaTcO ₄	mNa ₂ SO ₄	ϕ
		0.6877	1.3920	1.1137	1.3583	1.3545	0.7962
		0.5249	1.0625	0.9561	0.9225	0.9200	0.7682
		0.3920	0.7935	0.8489	0.6151	0.6134	0.7639
		0.2245	0.4543	0.7460	0.3018	0.3010	0.7832
		0.0843	0.1706	0.7062	0.1020	0.1017	0.8243

Table 3. Experimental solubilities of KTcO_4 in various solutions at 25°C ;
all data in molal concentration units (mol/kg H_2O)

pure water: $m_{\text{KTcO}_4} = 0.1040$ (0.1057 Ref. [11])			
m_{KCl}	m_{KTcO_4}	$m_{\text{K}_2\text{SO}_4}$	m_{KTcO_4}
0.101	$6.98 \cdot 10^{-2}$	0.101	$5.82 \cdot 10^{-2}$
0.203	$5.15 \cdot 10^{-2}$	0.202	$4.11 \cdot 10^{-2}$
0.339	$3.86 \cdot 10^{-2}$	0.408	$2.76 \cdot 10^{-2}$
0.512	$2.98 \cdot 10^{-2}$	0.617	$2.18 \cdot 10^{-2}$
1.04	$1.90 \cdot 10^{-2}$		
2.16	$1.20 \cdot 10^{-2}$		
3.36	$9.27 \cdot 10^{-3}$		
4.50	$8.02 \cdot 10^{-3}$		
m_{MgCl_2}	m_{KTcO_4}	m_{CaCl_2}	m_{KTcO_4}
0.248	0.1155	0.097	0.1155
0.499	0.1132	0.319	0.1205
1.01	0.1013	0.589	0.1192
1.72	$8.24 \cdot 10^{-2}$	0.999	0.1126
2.31	$6.93 \cdot 10^{-2}$	2.19	$9.22 \cdot 10^{-2}$
2.93	$5.79 \cdot 10^{-2}$	3.01	$8.44 \cdot 10^{-2}$
3.80	$4.77 \cdot 10^{-2}$	3.35	$8.23 \cdot 10^{-2}$
4.22	$4.44 \cdot 10^{-2}$	4.36	$8.26 \cdot 10^{-2}$
4.65	$4.22 \cdot 10^{-2}$		

3.1. The system $\text{Na}^+/\text{TcO}_4^-/\text{Cl}^-$

Osmotic and activity coefficients of binary 0.1 - 9.5 m aqueous NaTcO_4 solutions were previously determined by Boyd [6]. Because of inconsistencies in this publication and inaccuracies concerning the water activities at high molalities of the reported NaCl and NaClO_4 reference solutions, Rard and Miller [7] recalculated the osmotic coefficients from Boyd's experimental data. Recently, Könnecke et al. [8] reported isopiestic measurements with aqueous NaTcO_4 solutions and NaTcO_4 - NaCl mixtures and NaCl reference solutions. Their osmotic coefficients for binary NaTcO_4 solutions agree excellently with the previous data of Rard and Miller [7] (Fig.1). Using their own results and the ϕ_{NaTcO_4} data recalculated by Rard and Miller, the binary Pitzer parameters for NaTcO_4 are calculated to be

$$\beta^{(0)}_{\text{Na}^+/\text{TcO}_4^-} = 0.01111 \quad (0.01087)$$

$$\beta^{(1)}_{\text{Na}^+/\text{TcO}_4^-} = 0.15954 \quad (0.15709)$$

$$C^{\phi}_{\text{Na}^+/\text{TcO}_4^-} = 0.00236 \quad (0.00221)$$

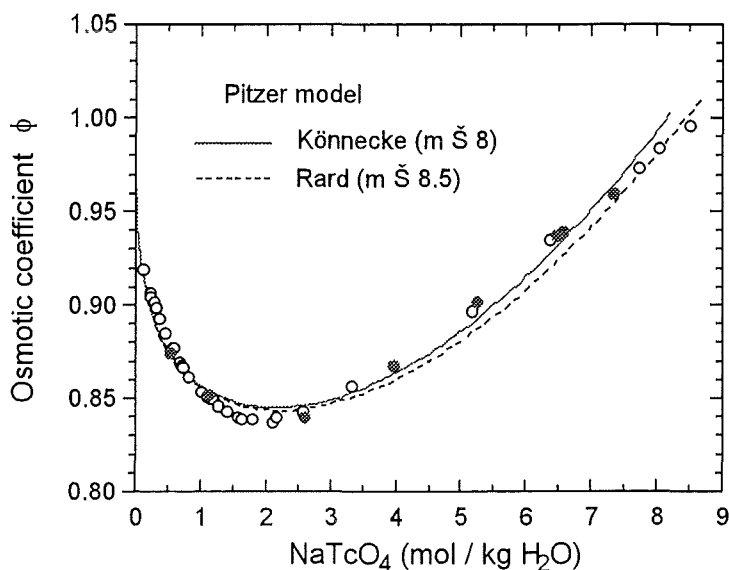


Fig. 1. Osmotic coefficients of aqueous NaTcO₄ solutions at 25°C; experimental data (○: from Refs. [6, 7], ●: from Ref. [8]) and Pitzer model calculations

They differ slightly from the parameters reported by Rard and Miller (values in brackets). Particularly the osmotic coefficients of 4 - 7 m NaTcO₄ solutions are described more accurately with the parameters of Könncke et al. [8], because they are based on more experimental data in this molality range (Fig.1). From the osmotic coefficients of NaTcO₄-NaCl mixtures with the compositions $m_{\text{NaTcO}_4} : m_{\text{NaCl}} = 4:1, 3:2, 2:3$ and 1:4, Könncke et al. [8] calculated the following mixing parameters:

$$\theta_{\text{TcO}_4^-/\text{Cl}^-} = 0.067; \quad \psi_{\text{Na}^+/\text{TcO}_4^-/\text{Cl}^-} = -0.0085$$

3.2. The system K⁺/TcO₄⁻/Cl⁻

Because of the solubility of KTcO₄, the binary Pitzer parameters cannot be determined from isopiestic measurements in the binary system. Therefore, solubilities in the ternary system KTcO₄-KCl are applied to evaluate these parameters. The solubility measured in pure water (0.1040 ± 0.0015 mol/kg H₂O) agrees well with the value reported by Busey et al. [11] (0.1057 mol/kg). The solubility product of KTcO₄ in a given solution (K'_{sp}) is related to the thermodynamic constant at I = 0 (K°_{sp}) by the activity coefficients of the K⁺ and TcO₄⁻ ions:

$$\log K'_{\text{sp}} = \log (m_{\text{K}^+} m_{\text{TcO}_4^-}) = \log K^{\circ}_{\text{sp}} - \log \gamma_{\text{K}^+} - \log \gamma_{\text{TcO}_4^-} \quad (2)$$

Applying Eq.(2), the binary parameters for KCl (Table 1) and $\theta_{\text{TcO}_4^-/\text{Cl}^-} = 0.067$ (c.f. section 3.1), following parameters are found to fit best the experimental solubility data of KTcO₄ in 0 - 4.5 m KCl (Fig. 2):

$$\begin{aligned} \log K^{\circ}_{sp}(KTcO_4) &= -2.239; & \beta^{(0)}_{K^+/TcO_4^-} &= -0.0578 \\ & & \beta^{(1)}_{K^+/TcO_4^-} &= 0.006 \\ & & C^{\phi}_{K^+/TcO_4^-} &= 0 \\ & & \psi_{K^+/TcO_4^-/Cl^-} &= -0.0113 \end{aligned}$$

The parameters $C^{\phi}_{K^+/TcO_4^-}$ and $\psi_{K^+/TcO_4^-/Cl^-}$ cannot be separated. When the term $(\ln \gamma_{K^+} + \ln \gamma_{TcO_4^-})$ is calculated with the Pitzer equations, they are multiplied with the same molality factors. Consequently, $C^{\phi}_{K^+/TcO_4^-}$ is set equal to zero, i.e. it is included in $\psi_{K^+/TcO_4^-/Cl^-}$.

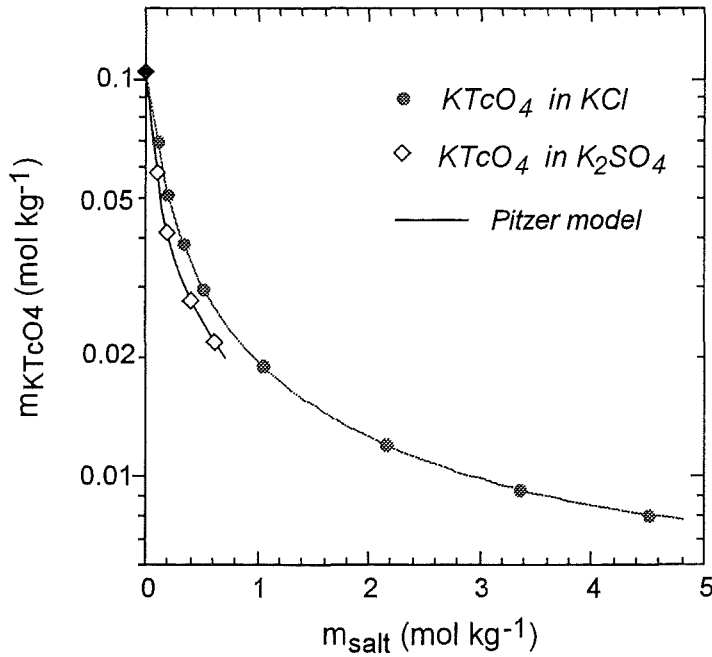


Fig.2. Solubilities of KTcO₄ in KCl and K₂SO₄ solutions at 25°C

3.3. The systems Mg²⁺/TcO₄⁻/Cl⁻ and Ca²⁺/TcO₄⁻/Cl⁻

Because of the high solubility of magnesium minerals, Mg²⁺ is one of the most important ionic components concerning salt brines in the near field of an underground nuclear waste repository. In saturated salt brines of the sea water salt system, the concentration of Mg²⁺ can rise up to 5 mol/kg H₂O, whereas the Ca²⁺ molality is usually low [4, 5, 12]. Therefore, the interaction parameters in the system Mg²⁺/TcO₄⁻/Cl⁻ are of great importance for the modeling of Tc(VII). The osmotic coefficients of 0 - 3.8 m Mg(TcO₄)₂ (Table 2, Fig.3) are used to calculate the binary interaction parameters:

$$\begin{aligned} \beta^{(0)}_{Mg^{2+}/TcO_4^-} &= 0.3108 \\ \beta^{(1)}_{Mg^{2+}/TcO_4^-} &= 1.876 \\ C^{\phi}_{Mg^{2+}/TcO_4^-} &= 0.0122 \end{aligned}$$

The interaction parameter $\theta_{\text{TcO}_4^-/\text{Cl}^-} = 0.067$ is known from isopiestic data in $\text{NaTcO}_4\text{-NaCl}$ mixtures and hence, $\psi_{\text{Mg}^{2+}/\text{TcO}_4^-/\text{Cl}^-}$ is the only unknown parameter in the ternary system $\text{Mg}(\text{TcO}_4)_2\text{-MgCl}_2$. It is calculated from the osmotic coefficients of 1:1 mixtures (Table 2):

$$\psi_{\text{Mg}^{2+}/\text{TcO}_4^-/\text{Cl}^-} = -0.0113$$

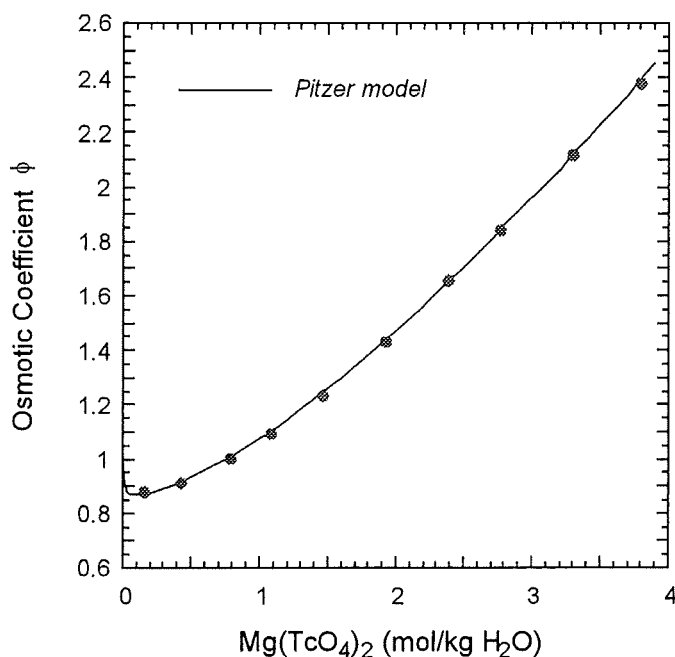


Fig.3. Experimental and calculated osmotic coefficients of aqueous $\text{Mg}(\text{TcO}_4)_2$ solutions at 25°C

Applying these results together with the parameters in the system $\text{K}^+/\text{TcO}_4^-/\text{Cl}^-$ and the solubility product $\log K^\circ_{\text{sp}}$, the solubility of KTcO_4 can be predicted as a function of the MgCl_2 molality. ($\psi_{\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{TcO}_4^-}$ can be neglected, because the molalities of K^+ and TcO_4^- are below 0.12 m). As demonstrated in Fig. 4, the predicted solubilities are in satisfactory agreement with the experimental data. The maximum deviation is less than 15%. If the binary parameters for $\text{Mg}(\text{TcO}_4)_2$ and the mixing parameter $\psi_{\text{Mg}^{2+}/\text{TcO}_4^-/\text{Cl}^-}$ are fitted directly from the solubility data in the quaternary system $\text{KTcO}_4\text{-MgCl}_2$, the solubilities are described perfectly (solid line in Fig.4). An analogous observation is made, when the binary parameters for $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$ and $\psi_{\text{Ca}^{2+}/\text{TcO}_4^-/\text{Cl}^-}$ are fitted from the solubility of KTcO_4 in 0 - 4.4 m CaCl_2 :

$$\begin{aligned} \beta^{(0)}_{\text{Mg}^{2+}/\text{TcO}_4^-} &= 0.3108 & \beta^{(0)}_{\text{Ca}^{2+}/\text{TcO}_4^-} &= 0.3108 \\ \beta^{(1)}_{\text{Mg}^{2+}/\text{TcO}_4^-} &= 1.876 & \beta^{(1)}_{\text{Ca}^{2+}/\text{TcO}_4^-} &= 1.876 \\ C^\phi_{\text{Mg}^{2+}/\text{TcO}_4^-} &= 0 & C^\phi_{\text{Ca}^{2+}/\text{TcO}_4^-} &= 0 \\ \psi_{\text{Mg}^{2+}/\text{TcO}_4^-/\text{Cl}^-} &= -0.0113 & \psi_{\text{Ca}^{2+}/\text{TcO}_4^-/\text{Cl}^-} &= -0.0113 \end{aligned}$$

In this case, $C^\phi_{\text{M}^{2+}/\text{TcO}_4^-}$ and $\psi_{\text{M}^{2+}/\text{TcO}_4^-/\text{Cl}^-}$ are redundant parameters. $C^\phi_{\text{M}^{2+}/\text{TcO}_4^-}$ must be

set equal to 0, and hence, the values for $\psi_{M^{2+}/TcO_4^-/Cl^-}$ differ from those obtained by the stepwise evaluation procedure above. The interaction parameters evaluated from isopiestic data in the binary and ternary solutions of the system $Mg^{2+}/TcO_4^-/Cl^-$ should be preferred, because this methodology is related much closer to the development of the Pitzer model and its parameter definitions [3].

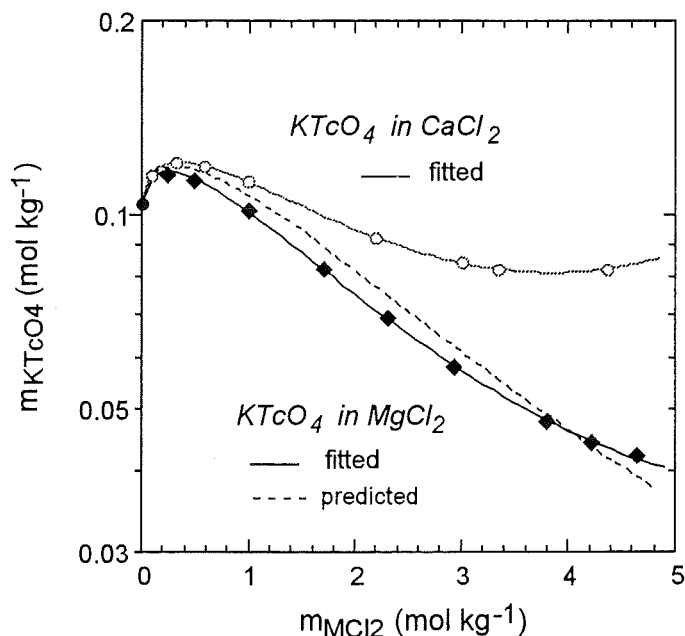


Fig.4. Experimental and calculated solubilities of $KTcO_4$ in 0 - 5 m $MgCl_2$ and $CaCl_2$ at $25^\circ C$

3.4. Mixing parameters in the systems $M/TcO_4^-/SO_4^{2-}$

In order to evaluate the mixing parameters $\theta_{TcO_4^-/SO_4^{2-}}$ and $\psi_{M/TcO_4^-/SO_4^{2-}}$ for $M = Na^+, K^+$ and Mg^{2+} the following experimental ternary system data have been used:

- osmotic coefficients of $NaTcO_4-Na_2SO_4$ (1:1) mixtures (Table 2)
- solubilities of $KTcO_4$ in 0 - 0.62 m K_2SO_4 (Table 3, Fig. 2)
- osmotic coefficients of $Mg(TcO_4)_2-MgSO_4$ (1:2) mixtures (Table 2)

Applying the binary parameters for the corresponding sulfates (Table 1) and pertechnetates (section 3.1 - 3.3), following mixing parameters are calculated by fitting simultaneously the different sets of experimental data:

$$\begin{aligned} \theta_{TcO_4^-/SO_4^{2-}} &= 0.179 & \psi_{Na^+/TcO_4^-/SO_4^{2-}} &= -0.003 \\ & & \psi_{K^+/TcO_4^-/SO_4^{2-}} &= 0.002 \\ & & \psi_{Mg^{2+}/TcO_4^-/SO_4^{2-}} &= -0.029 \end{aligned}$$

The triple ion interactions between Ca^{2+} , SO_4^{2-} and TcO_4^- can be neglected because CaSO_4 is only sparingly soluble, i.e. $y_{\text{Ca}^{2+}/\text{TcO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}}$ can be set equal to 0. Because of the relative low solubility of K_2SO_4 (0.69 mol/kg H_2O [4]), the effect of $y_{\text{K}^+/\text{TcO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}}$ is also very small.

3.5. Mixing parameters in the systems $\text{M}/\text{M}'/\text{TcO}_4^-$

The mixing parameter $\psi_{\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{TcO}_4^-}$ is evaluated from the isopiestic data in 1:1 - mixtures in the ternary system $\text{NaTcO}_4 - \text{Mg}(\text{TcO}_4)_2$. Applying the binary parameters for NaTcO_4 and $\text{Mg}(\text{TcO}_4)_2$ and $\theta_{\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}} = 0.07$ [5], following result is obtained:

$$\psi_{\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{TcO}_4^-} = -0.020$$

In general, the effect of $\psi_{\text{M}/\text{M}'/\text{TcO}_4^-}$ on the activity coefficients of pertechnetate salts (dissolved as trace components in a bulk salt brine) is of minor importance:

$$\ln \gamma_{\text{M}} = \dots + m_{\text{M}'} m_{\text{TcO}_4^-} \psi_{\text{M}/\text{M}'/\text{TcO}_4^-} \quad (3)$$

$$\ln \gamma_{\text{TcO}_4^-} = \dots + m_{\text{M}} m_{\text{M}'} \psi_{\text{M}/\text{M}'/\text{TcO}_4^-} \quad (4)$$

The effect on γ_{M} is negligible for $m_{\text{TcO}_4^-} < 0.1$, and the effect on $\gamma_{\text{TcO}_4^-}$ is small. Usually, the parameters $\psi_{\text{M}/\text{M}'/\text{X}^-}$ are in the range -0.03 to +0.03, and in saturated salt brines of the sea water salt system, the product $m_{\text{M}} m_{\text{M}'}$ is smaller than 5 [4]. Hence, the influence on the mean activity coefficient of a pertechnetate salt is between 0 and 10%. Since the solubility of KTcO_4 is low, and the effect of the mixing parameters $\psi_{\text{K}^+/\text{M}'/\text{TcO}_4^-}$ in the systems $\text{KTcO}_4 - \text{M}'\text{Cl}_2$ are small compared to those of $\psi_{\text{K}^+/\text{TcO}_4^-/\text{Cl}^-}$ and $\psi_{\text{M}'/\text{TcO}_4^-/\text{Cl}^-}$, they can neither be determined from isopiestic measurements nor from solubility data of KTcO_4 in $\text{M}'\text{Cl}$ or $\text{M}'\text{Cl}_2$ solutions. For this reason, $\psi_{\text{K}^+/\text{M}'/\text{TcO}_4^-}$ and $\psi_{\text{Ca}^{2+}/\text{M}'/\text{TcO}_4^-}$ are set equal to 0.

3.6. Validation of the evaluated parameter set

Combining the parameter set of Harvie et al. [5] for the system $\text{Na-K-Mg-Ca-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (Table 1) and those for the TcO_4^- ion discussed above, it is possible to calculate the activity coefficients of pertechnetates in the sea water salt system as a function of the solution composition. In order to test the predicting capability of the interaction parameters for the pertechnetate ion, the solubility of KTcO_4 is both measured and calculated for several concentrated multicomponent salt solutions, in which the molalities of the different components vary in wide ranges (Table 4). The composition of the first three solutions are chosen close to the invariant points N, Q, S in the quinary system $\text{Na-K-Mg-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ as reported by Harvie et al. [5] The fourth solution represents a NaCl -rich brine typical for the salt dome formations in Gorleben/Germany [12]. For each solution, the agreement between

predicted and measured solubility is satisfactory. The maximum deviation is less than 20% (≤ 0.1 logarithmic units). The present results demonstrate the applicability of Pitzer's ion interaction approach to describe the thermodynamics of radionuclide trace components in dilute solutions through multicomponent salt brines.

Table 4. Experimental and predicted solubilities of KTcO_4 in multicomponent solutions, 25°C

composition of initial solution (mol/kg H_2O)						m_{KTcO_4} (mol/kg H_2O), satd.		
Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	I_m	experimental	
predicted								
2.50	1.40	2.00	0	6.50	0.70	10.60	$5.8 \cdot 10^{-3}$	$5.8 \cdot 10^{-3}$
0.50	0.498	4.00	0	8.50	0.25	13.25	$5.4 \cdot 10^{-3}$	$4.8 \cdot 10^{-3}$
5.00	0.894	0.893	0	5.30	1.19	9.75	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$
6.04	0.037	0.019	0.023	6.04	0.06	6.26	0.100	0.114

References

- [1] Lieser, K.H., *Radiochim. Acta* 63, 5 (1993)
- [2] Rard, J.A., *Critical Review of the Chemistry and Thermodynamics of Technetium and Some of its Inorganic Compounds and Aqueous Species*, Report UCRL-53440, Lawrence Livermore National Laboratories, California, 1983
- [3] Pitzer, K. S., *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1991
- [4] Harvie, C. F., Weare, J.H., *Geochim. Cosmochim. Acta* xx, xx (1980)
- [5] Harvie, C. F., Møller, N., Weare, J.H., *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 723 (1984)
- [6] Boyd, G. E., *J. Solution Chem.* 7, 229 (1978)
- [7] Rard, J. A., Miller, D. G., *J. Solution Chem.* 20, 1139 (1991)
- [8] Könnecke, Th., Neck, V., Fanghänel, Th., Kim, J.I., *J. Solution Chem.* (1997), in print
- [9] Zaitseva, L.L., Velichko, A.V., Kazakov, V.V., *Russ. J. Inorg. Chem.* 24, 1132 (1979)
- [10] Goldberg, R.N., Nuttall, R.L., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 7, 263 (1978)
- [11] Busey, R.H., Bevan, R.B.Jr., Gilbert, R.A., *J. Chem. Thermodyn.* 4, 77 (1972)
- [12] Grambow, B., Müller, R., Rother, A., Lutze, W., *Radiochim. Acta* 52/53, 501 (1991)

Ladungsverteilung und Bindungsstärke in chemischen Komplexen der Lanthanoide und der Actinoide

B. Kanellakopulos

Einleitung

Die dreiwertigen Seltenerdionen, $[\text{Xe}]4f^q$, sowie die isoelektronischen Actinoidionen, $[\text{Rn}]5f^q$, (mit $q = 10$ bis 14), weisen Lewis-aziden Charakter auf und, um koordinativ abgesättigt zu werden, bilden oft Addukte mit Lewis Basen. Die Stärke der chemischen Bindung zwischen Zentralion und chemisch bzw. koordinativ gebundenem Atom kann ermittelt werden durch Messung der Elektronendichte entlang der chemischen Bindung.

Messung, bzw. Berechnung des partiellen Dipolmomentes zwischen dem Zentralion und dem am Zentralion gebundenen Atom des Liganden kann Informationen über die Stärke der chemischen Bindung liefern. Voraussetzung dazu ist die Kenntnis der Molekülsymmetrie der Verbindung und die Löslichkeit der Verbindung in einem organischen Lösungsmittel. Metallorganische Verbindungen der $4f$ - und $5f$ -Elemente sind deswegen ausgezeichnete Modellverbindungen für solche Messungen. In den letzten Jahren wurden zahlreiche chemische Verbindungen der beiden Reihen synthetisiert, untersucht und ihre Molekül- und Kristallstruktur aufgeklärt. Bleibt die Molekülstruktur der Verbindung in Lösung dieselbe wie in der festen Phase (was durch spektroskopische Untersuchungen in den beiden Phasen leicht geprüft werden kann) so ist es möglich die aus kristallographischen Untersuchungen gewonnenen Daten betreffs Abstände und Winkeln zu vektoriiellen Berechnungen der elektrischen Partialmomente heranzuziehen [1].

Bei den metallorganischen Verbindungen sowohl der vierwertigen Actinoide als auch der dreiwertigen Lanthanoide und Actinoide ist es experimentell leicht, durch speziell entwickelten Synthese-Methoden jeden beliebigen anorganischen Liganden an das Zentralion zu koppeln und die entsprechende chemische Bindung zu untersuchen. So reagiert z. B. das tetraedrisch gebaute (T_d -Symmetrie) Tetrakis-cyclopentadienyluran(IV), $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$, mit Alkoholen zu Triscyclopentadienyl-uranalkoxid $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UOR}$, bzw mit HCl zu Triscyclopentadienyl-uranchlorid $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$. Beide Verbindungen weisen eine C_{3v} -Molekülsymmetrie auf [2, 3, 6].

Andererseits führt die Reaktion von Triscyclopentadienyl-ytterbium, $\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$, mit NH_4NO_3 zu Bis-cyclopentadienyl-Ytterbium-Nitrat $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbONO}_2$, während die Reaktion mit NH_3 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbNH}_2$ liefert. Die restlichen organischen Liganden des Moleküls verleihen den Verbindungen meistens eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und ermöglichen dadurch neben der experimentellen Messung der elektrischen Polarisierbarkeit und der Dielektrizitätskonstante auch die Berechnung des gesamten elektrischen Dipolmomentes und des jeder Bindung entsprechenden partiellen elektrischen Momentes, das der Stärke der chemischen Bindung direkt proportional ist.

Sind die Abstände zwischen Zentralion und Liganden aus kristallographischen Daten bekannt, so läßt sich die effektive Ladung am koordinierenden Atom des Liganden leicht berechnen. Weiterhin können Abstände und Winkel für homologe Moleküle, deren Molekülstruktur noch aussteht, mit großer Genauigkeit vorausgesagt werden. Der Vergleich der erhaltenen Daten mit denjenigen von homologen Verbindungen der d-Übergangselemente liefert Informationen über den Einfluß der 4f- bzw. der 5f-Elektronen auf die Ladungsverteilung innerhalb des Moleküls sowie über ihre mögliche Beteiligung an der chemischen Bindung [1].

Experimentelles

Die untersuchten Verbindungen wurden nach den in der Literatur beschriebenen bzw. speziell modifizierten Methoden synthetisiert und meistens durch anschließende Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel oder durch Vakuumsublimation gereinigt. Im Falle gelungener Einkristallzüchtung konnte auch die Kristall- und Molekülstruktur durch röntgenographische Untersuchungen aufgeklärt werden. Infrarot-Untersuchungen wurden im Bereich zwischen 4000 und 370 cm^{-1} (in KBr) und im fernen Infrarot Bereich zwischen 400 und 50 cm^{-1} (in Polyethylen) mit einem 2000 FT-IR Perkin-Elmer Spektrometer durchgeführt. Elektronenabsorptions-spektroskopische Untersuchungen erfolgten mit einem Lamda-9 Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer. Die statische Dielektrizitätskonstanten von Lösungen der zu untersuchenden Verbindungen und der reinen Lösungsmittel wurden mittels eines Dipolmeters, Modell DM 01, der Fa. WTW bestimmt. Die Brechungsindizes der Lösungen und der verwendeten Lösungsmittel wurden mit einem Präzisionsrefraktometer der Fa. Zeiss gemessen. Der Brechungsindex wird zur experimentellen Ermittlung der Molrefraktion R , d. h. der Elektronenpolarisation ${}_eP_e$ benötigt:

$$R = {}_dP_E = \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

Aus der Molrefraktion kann die Elektronenpolarisierbarkeit α des Moleküls berechnet werden:

$$\alpha = \frac{3R}{4\pi N_L}$$

Mit dem Ausdruck für die Gesamt- und Elektronenpolarisation kann mit Hilfe der Debye-Gleichung das permanente Dipolmoment berechnet werden:

$$|\mu| = \left[\frac{9kT}{4\pi N_L} \left(|P_{2\infty}| - |{}_dP_E| - (0.05 |{}_dP_E|) \right) \right]^{1/2}$$

mit μ = elektrisches Dipolmoment, α = Elektronenpolarisierbarkeit,
 $|{}_dP_E|$ = Elektronenpolarisation pro Mol, N_L = Loschmidt'sche Zahl.

Die Verbindungsklassen und ihre Molekülsymmetrie

Durch die Variation der organischen Liganden und durch die Kopplung anorganischer Anionen an das Zentralion ergibt sich ein breites Spektrum von Verbindungsklassen mit verschiedenen Molekülstrukturen. Folgende Verbindungsklassen wurden untersucht:

a) An(IV) (An = Th, U, Np)

- R₂An** (R = C₈H₈); Molekülsymmetrie: D_{8h}
- R₄An** (R = C₅H₅, (CH₃)C₅H₄); Molekülsymmetrie: T_d
- R₃AnX** (R = C₅H₅, (CH₃)H₄C₅; X = H, R, OR, SR, NR₂, Halogen, NO₃, $\frac{1}{2}$ SO₄, $\frac{1}{2}$ CO₃ etc.); Molekülsymmetrie: C_{3v}
- R₃AnX•B** (neutrales Molekül mit X = NCS, NCO, HC≡CH; B=Nitril); Molekülsymmetrie: D_{3h}
- [R₃An•B₂]⁺[X]⁻** (kationische Form); Molekülsymmetrie des Kations: D_{3h}
- [R₃AnXY]⁻[R₄N]⁺** (anionische Form; X, Y = NCS, NCBH₃); Molekülsymmetrie des Anions: D_{3h}
- R₂AnX₂** (R = (CH₃)₅C₅), X = Halogen, H, CH₃, OR, N₃ etc.); Molekülsymmetrie: C_{2v}

b) An(III) (An = Th, U, Np, Pu)

- R₃An** (R = C₅H₅, (CH₃)H₄C₅); Molekülsymmetrie: ψ -C_{3v}

R₃An•B (R = C₅H₅; B = Lewis-Base wie z. B. Tetrahydrofuran, Nitril, Isonitril, Trialkylphosphat etc.); Molekülsymmetrie: C_{3v}

R₃An•2B (R = C₅H₅; B = CH₃CN); Molekülsymmetrie: D_{3h}

[R₂AnX]₂ (R = C₅H₅; X = Halogen etc.); Molekülsymmetrie: C_{2v}

c) Ln(III) (Ln = La, Ce, ..., Tm, Yb, Lu, mit Ausnahme von Pm)

R₃Ln (R = C₅H₅); Molekülsymmetrie: ψ-C_{3v}

R₃Ln•B (B = Lewis-Base wie z.B. Tetrahydrofuran, Nitril, Isonitril, Trialkylphosphat etc.); Molekülsymmetrie C_{3v}

R₃Ln•2B (B = CH₃CN); Molekülsymmetrie: D_{3h}

[R₂LnX]₂ (X = Halogen, OR, Amid, Azid, NCO, CO₃ etc.); Molekülsymmetrie: C_{2v}

Ergebnisse und Diskussion

Aus den Messungen der Dielektrizitätskonstante des Moleküls können wichtige Informationen gewonnen werden über:

- die elektronische Polarisierbarkeit, α₀, des Moleküls,
- das gesamte elektrische Dipolmoment, μ, des Moleküls,
- die effektive Ladung, q_{eff}, des koordinierenden Atoms des Liganden,
- das partielle elektrische Dipolmoment, μ_{M-X}, für die Bindung zwischen Zentralion und koordinierendem Atom des Liganden.

Die elektronische Polarisierbarkeit des Moleküls spiegelt die interelektronische Abstossung wider und ist ein Maß für die räumliche Ausdehnung des Moleküls in Lösung. Durch Vergleich der Polarisierbarkeit zwischen homologen Verbindungen eines nfⁿ- und eines ndⁿ-Ions, kann man das Verhalten der f-Elektronen untersuchen. In den Verbindungen mit anorganischen Liganden ist es leicht die effektive Ladung des koordinierenden Atoms zu ermitteln. Neben der Art des Liganden ist die Ladungsverteilung zwischen Zentralion und Liganden ist die für das Dipolmoment des Moleküls wichtigste Größe. Je leichter die Elektronenhülle eines Liganden X deformiert werden kann, umso leichter erfolgt eine Störung der Molekülsymmetrie.

Während die Bis(cyclooctatetraenyl)-Komplexe der vierwertigen Actinoide, An(C₈H₈)₂, mit D_{8h}-Molekülsymmetrie und die quasi tetraedrisch gebauten Tetrakis(cyclopentadienyl)-Komplexe, An(C₅H₅)₄, (Td-Symmetrie) der vierwertigen Actinoide, wie erwartet relativ kleine

Dipolmomente zeigen, weisen die Verbindungen mit C_{3v} und D_{2v} -Molekülsymmetrie ein hohes Dipolmoment auf (Tabelle 1).

Tabelle 1. Dipolmomente ausgewählter metallorganischer Verbindungen mit bekannter Symmetrie (in Debye)

Symm.	Verbindung	μ_{el} (Debye \pm 0.01)	q_{eff} (e ⁻) des Ligand.	part. Mom. $ \mu_{M-X} $, (D)	α_0 ; el. Polaris. (10^{-24} cm ³)
D_{8h}	Th(C ₈ H ₈) ₂	0.09			
	U(C ₈ H ₈) ₂	0.08			
	Np(C ₈ H ₈) ₂	0.02			
	Pu(C ₈ H ₈) ₂	0.03			
ψ - T_d	Th(C ₅ H ₅) ₄	1.18	1.00		
	U(C ₅ H ₅) ₄	0.77	1.00		
	Np(C ₅ H ₅) ₄	1.13	1.00		
	Th(CH ₃ C ₅ H ₄) ₄	1.42	1.00		
	U(CH ₃ C ₅ H ₄) ₄	1.02	1.00		
C_{3v}	(C ₅ H ₅) ₃ ThCl	2.31		9.84	69.27
	(C ₅ H ₅) ₃ UF	2.19	0.827		
	(C ₅ H ₅) ₃ UCl	3.24	0.761	9.44	
	(C ₅ H ₅) ₃ UBr	3.91	0.746		
	(C ₅ H ₅) ₃ UI	4.25	0.711		
	(C ₅ H ₅) ₃ NpCl	3.11	0.751		
	(C ₅ H ₅) ₃ NpI	4.25	0.711		
C_{3v}	(C ₅ H ₅) ₃ Th(C \equiv CH)	2.31	0.744	8.55	73.22
	(C ₅ H ₅) ₃ Th(C ₆ H ₅)	2.25		71.73	
	(C ₅ H ₅) ₃ UCH ₃	2.08	0.710		
	(C ₅ H ₅) ₃ U(C ₆ H ₅)	1.88	0.693	8.08	
	(C ₅ H ₅) ₃ U(C \equiv CH)	1.95	0.719	8.15	
	(C ₅ H ₅) ₃ NpCH ₃	2.08	0.710	8.08	70.51
	(C ₅ H ₅) ₃ Np(C ₆ H ₅)	1.88	0.693	7.88	73.08
C_{3v}	(C ₅ H ₅) ₃ ThO(C ₆ H ₅)	2.25		8.47	
	(C ₅ H ₅) ₃ UOCH ₃	1.42		5.43	
	(C ₅ H ₅) ₃ UOCH ₂ CH ₃	1.06		5.79	
	(C ₅ H ₅) ₃ UOCH(CH ₃) ₂	1.23		5.57	
	(C ₅ H ₅) ₃ UOC ₂₇ H ₄₅	1.02		5.83	
	(C ₅ H ₅) ₃ UOC ₆ H ₅	1.28		5.57	
C_{3v}	(C ₅ H ₅) ₃ Th(NCO)	3.72	0.759	10.05	82.88
	(C ₅ H ₅) ₃ Th(NCS)	6.00	0.753	12.42	85.94

C _{3v}	(C ₅ H ₅) ₃ UN ₃	3.17		9.37	
	(C ₅ H ₅) ₃ U(NCO)	3.38	0.741	9.58	86.86
	(C ₅ H ₅) ₃ U(NCS)	5.64	0.741	11.84	89.18
C _{3v}	(C ₅ H ₅) ₃ Np(NCS)	6.06	0.741	11.60	89.75

Tabelle 1, Fortsetzung

Symm.	Verbindung	μ_{el} (Debye \pm 0.05)	q_{eff} (e ⁻) des Ligand..	part. Mom. μ_{M-X} , (D)	α_0 ; el. Polaris. (10 ⁻²⁴ cm ³)
Addukte					
D _{3h}	(C ₅ H ₅) ₃ U(C \equiv CH) \cdot NCCH ₃	4.98		8.15/5.15	
	(C ₅ H ₅) ₃ U(NCO) \cdot NCCH ₃	6.54		9.58/5.02	
	(C ₅ H ₅) ₃ U(NCS) \cdot NCCH ₃	8.86		11.84/4.96	
	(C ₅ H ₅) ₃ U(NCS) ₂ ⁻	19.84 ^{a)}			105.2
	(C ₅ H ₅) ₃ U(NCBH ₃) ₂ ⁻	19.60 ^{a)}			100.7
	(C ₅ H ₅) ₃ U(NCS)(NCBH ₃) ⁻	19.34 ^{a)}			102.7
ψ -C _{2v}	(CH ₃) ₅ C ₅ ThCl ₂	3.91		8.93	
	(CH ₃) ₅ C ₅ UCl ₂	3.60		8.56	
	(CH ₃) ₅ C ₅ UBr ₂	4.34		9.23	
	(CH ₃) ₅ C ₅ NpCl ₂	2.06		8.37	
ψ -C _{3v}	(C ₅ H ₅) ₃ Th \cdot THF	5.06	0.207	2.563	
	(C ₅ H ₅) ₃ U \cdot THF	4.89	0.217	2.661	
	(C ₅ H ₅) ₃ Np \cdot THF	4.74	0.231	2.819	
	(C ₅ H ₅) ₃ Pu \cdot THF	4.69	0.235	2.858	
ψ -C _{3v}	(C ₅ H ₅) ₃ La \cdot THF	5.05	0.211	2.615	
	(C ₅ H ₅) ₃ Ce \cdot THF	4.90	0.246	3.024	
	(C ₅ H ₅) ₃ Pr \cdot THF	4.93	0.215	2.647	
	(C ₅ H ₅) ₃ Nd \cdot THF	4.79	0.224	2.647	
	(C ₅ H ₅) ₃ Sm \cdot THF	4.55	0.244	2.946	
	(C ₅ H ₅) ₃ Eu \cdot THF	4.48	0.249	2.995	
	(C ₅ H ₅) ₃ Gd \cdot THF	4.39	0.256	3.070	
	(C ₅ H ₅) ₃ Tb \cdot THF	4.29	0.265	3.157	
	(C ₅ H ₅) ₃ Dy \cdot THF	4.21	0.271	3.234	
	(C ₅ H ₅) ₃ Ho \cdot THF	4.05	0.283	3.341	
	(C ₅ H ₅) ₃ Er \cdot THF	3.90	0.296	3.463	
	(C ₅ H ₅) ₃ Tm \cdot THF	3.84	0.301	3.511	
	(C ₅ H ₅) ₃ Yb \cdot THF	3.70	0.313	3.621	
	(C ₅ H ₅) ₃ Lu \cdot THF	3.55	0.321	3.754	
(C ₅ H ₅) ₃ Y \cdot THF	4.01	0.286	3.339		

^{a)} Kation: (n-C₄H₉)₄N⁺; Konzentration: $\leq 1 \times 10^{-6}$ mol/L

Das Dipolmoment der 1:1 Addukte der $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen mit Tetrahydrofuran nehmen monoton ab mit zunehmendem Z, bzw abnehmendem Ionenradius [4]. Den selben Verlauf zeigen auch die Dipolmomente der reinen $(C_5H_5)_3Ln$ -Komplexe mit anähernd C_{3v} -Molekülsymmetrie. Hier nimmt das Dipolmoment ständig ab (La:4.22; Ce:4.03; Pr:4.16, Nd:4.06, Sm:3.15; Eu:3.09; Gd:2.80; Tb:2.67; Dy:2.03; Ho:1.59; Er:1.50; Tm:1.13; Yb:0.35; Lu 0.20 D). Wie aus der Kristallstrukturdaten zu entnehmen ist, wird der Winkel Ring-Ln-Ring mit zunehmendem Z grösser (La:114.8°; Pr:115.9°; Sm:116.5°; Er:117.0°; Tm:118.0; Yb:119.9; Lu:126.9°). Wegen der abnehmenden Bindungslänge zwischen Ln-Ion und Zentrum der aromatischen Fünfringes wird das quasi $Ln(C_5H_5)_3$ -Tetraeder kontinuierlich flacher und das Molekül nähert sich einer D_{3h} -Symmetrie wodurch das Dipolmoment immer kleiner wird. Im Gegensatz dazu zeigen die 1:1-Addukte mit Acetonitril Unstetigkeit wegen der Strukturänderung der homologen Verbindungen der schwereren Lanthanoide (ab Gadolinium). Im Fall der 1:1-Addukte mit Cyclohexylisonitril, bei denen eine Rückbindung stattfindet, ist dieser Effekt weniger ausgeprägt. Mit zunehmendem Z nimmt das Dipolmoment ebenfalls ab, jedoch weniger drastisch als im Fall des Acetonitrils (La:5.89; Ce:5.54; Pr:5.94; Nd:5.79; Sm:5.31; Eu:5.10; Gd:5.08; Tb:4.95; Dy:4.72; Ho:4.60; Er:4.41; Tm:4.20; Yb:3.73; Lu:3.64 D). Die 1:1 Addukte mit Propionitril zeigen wiederum das selbe Verhalten wie die THF-Addukte. Der Verlauf der elektrischen Polarisierbarkeiten und der Dipolmomente der reinen $(C_5H_5)_3Ln$ -Komplexe als auch ihrer 1:1-Addukte mit Lewis Basen als Funktion der Ordnungszahl zeigen eindeutig den Tetraden-Effekt, mit Maxima bei zu $1/4$, $1/2$ und $3/4$ besetzter 4f-Schale (wegen Interelektronischer Abstoßungs- und Spinpaarungsenergie).

Vergleicht man die Unterschiede der Polarisierbarkeiten zwischen homologen Verbindungen des vierwertigen diamagnetischen Thoriums mit denen vom Uran ($5f^2$), bzw. vom Neptunium ($5f^3$), so zeigt sich, daß die Differenz, unabhängig vom Liganden X, anähernd konstant bleibt ($\Delta\alpha_{U-Th} = 3.1-3.2$; $\Delta\alpha_{Np-Th} = 3.8-4.1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$). Ebenfalls bleibt die Differenz zwischen den Dipolmomenten der homologen Verbindungen konstant. Der Einfluß der f-Elektronen des Zentralions bewirkt eine Abschwächung der effektiven Ladung am Liganden X ($\Delta\mu_{U-Th}=0.21 \text{ D}$; $\Delta\mu_{Np-Th}=0.27 \text{ D}$). Dadurch werden Informationen über die Beteiligung der f-Elektronen an der chemischen Bindung gewonnen.

Die Verwendung der Seltenerdverbindungen als Sonde zur Untersuchung der Stärke der chemischen Bindung wurde auch an komplizierteren Systemen angewandt [7]. So kann man aus Messungen der Polarisierbarkeit und des Dipolmomentes an Addukten von $(C_5H_5)_3Ln$ mit Aminen, Aminosäuren, Oligopeptiden, „Proton Sponge“ (1,8-Dimethylaminonaphthalin) auf Bindungsstärke und Basizität der Lewis Base schließen [8].

Literatur

- [1] R. Maier, *KFK Report* 4623 (1989)
- [2] B. Kanellakopulos, R. Maier, J. Heuser *J. All. and Comp.*, **176** (1991) 89-96
- [3] R. Maier, B. Kanellakopulos, C. Apostolidis, *J. Organomet. Chem.*, **427** (1992) 33-38
- [4] R. Maier, B. Kanellakopulos, C. Apostolidis, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.*, **435** (1992) 275-289
- [5] B. Kanellakopulos, E. Dornberger, R. Maier, B. Nuber, H.-G. Stammler, M. Ziegler, *Z. anorg. allg. Chem.*, **619** (1993) 593-600
- [6] R. Maier, B. Kanellakopulos, C. Apostolidis, D. Mayer, J. Rebizant, *J. All. and Comp.*, **190** (1993) 269-271
- [7] B. Kanellakopulos, R. von Ammon, C. Apostolidis, E. Dornberger, R. Maier, J. Müller, X. Zhang, *J. Organomet. Chem.*, **483** (1994) 193-204
- [8] B. Kanellakopulos und Mitarbeiter, unveröffentlichte Ergebnisse

Separation of Am(III) and Eu(III) by Selective Solvent Extraction with N-donor Extractants¹

Z. Kolarik, U. Müllich

ABSTRACT

Solvating heterocyclic N-donors (B) can extract Am(III) selectively over Eu(III), forming in the organic phase complexes of the type $MA_3 \cdot nB$ ($M = \text{Am or Eu}$, $A = \text{anion of an acid HA}$ and $n = 1 - 3$). Such selectivity is also exhibited by acidic N-donors (HX), which extract the metals as complexes of the type MX_3 or, perhaps, MX_2Cl or $MX_2(NO_3)$. The extractant properties of neutral and acidic, bidentate and tridentate, complexants were studied and general conclusions were attempted to be drawn about the effect of the molecular configuration of the extractant on its separation and extraction efficiency. Also studied was the influence of the nature of the anion A.

INTRODUCTION

A process for the recovery of actinides from high level radioactive wastes must include separation of the minor actinides Am and Cm from fission lanthanides, preferably by selective extraction of the transplutonides(III) over the lanthanides(III). The required selectivity can be attained with neutral „soft“ donor nitrogen extractants, if the charge of the extracted ions is neutralized by suitable anions. Also promising is the use of bi- or tridentate acidic extractants, which bond the extracted ions exclusively or prevailably through N atoms. The aim of the work was to contribute to systematic knowledge of the selectivity of nitrogen donors for the transplutonides(III) in relation to their structure, and also about the effect of the nature of the anion participating in the formation of the extracted complexes. Am(III) and Eu(III) were selected as representatives of the transplutonide(III) and lanthanide(III) groups respectively.

¹ Work performed within the European Commission's research and development programme on radioactive waste management, shared cost actions, contracts No. FI2W-CT90-0047 and FI4I-CT96-0010.

EXPERIMENTAL

The phases (0.9 - 1.0 ml each) were contacted for 15 min at room temperature ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) in glass vials with plastic screw caps and Teflon coated seal discs. After settling by gravity, samples of the phases were taken for gamma spectrometric measurement of the radioactivity of ^{241}Am and $^{152,154}\text{Eu}$ (trace amounts in all experiments) and for pH measurement (glass/SCE electrode pair). Extractants were synthesized by known reactions, such as that of aromatic o-diamines, o-aminophenols or o-aminomercaptophenols with hetarene-carboxylic acids in polyphosphoric acid, 2-cyanopyridines with hydrazides of hetarene-carboxylic acids, α -diketones with ammonium acetate etc. Raw products were purified by crystallization from nonpolar solvents like cyclohexane or polar solvents like ethanol, or by vacuum sublimation. The individuality and identity of the products was checked by thin layer chromatography, determination of melting point and molecular weight, and in some cases by NMR spectroscopy.

SYMBOLS

Distribution ratios of Am(III), Eu(III) and any of the two elements are denoted D_{Am} , D_{Eu} and D respectively. The Am(III)/Eu(III) separation factor is denoted and defined as $\alpha_{\text{Am/Eu}} = D_{\text{Am}}/D_{\text{Eu}}$.

RESULTS AND DISCUSSION

Neutral solvating extractants

Bidentate extractants. We have shown previously [1] that 2-hetarenyl substituted benzimidazoles extract Am(III) and Eu(III) salts, of which thiocyanates have been most studied, with an appropriate extraction efficiency and separation factors of ≤ 58 . To complete and extend the work, we investigated the extractant properties of the analogues, namely pyridine substituted benzoxazoles and benzthiazoles. It is seen in Table I that these compounds are very weak extractants for Am(III) and Eu(III) thiocyanates, and that their selectivity for Am(III) over Eu(III) is quite insufficient. Also unsatisfactory results were obtained with pyridyl substituted quinoline and quinoxalines, among which only 6-methyl-2,3-di(2-pyridyl)quinoxaline insinuates some ability to extract and separate Am(III) and Eu(III) (Table I). Work on bidentate extrac-

tants was terminated and our further effort has been concentrated on such N-donor extractants which could act as at least tridentate complexants.

Table I. Extraction of Am(III) and Eu(III) thiocyanates by various extractants from 1.0 M $\text{NH}_4\text{SCN} + 0.04 \text{ M HCOO(H,Na)}$.

Extractant in xylene/1-butanol (7/3)	pH	D_{Am}	D_{Eu}	$\alpha_{\text{Am/Eu}}$
0.206 M 2-(2-pyridyl)benzoxazole	4.3	0.015	0.0048	3.1
	4.5	0.021	0.0083	2.5
	4.7	0.022	0.0070	3.1
0.192 M 5-methyl-2-(2-pyridyl)benzoxazole	4.3	0.014	0.0071	2.0
	4.5	0.030	0.0170	1.8
	4.8	0.035	0.0135	2.6
0.206 M 2-(2-pyridyl)benzthiazole	4.3	0.0015	0.0011	1.4
	4.5	0.0020	0.0011	1.8
	4.7	0.0021	0.0018	1.2
0.191 M 2-(2-pyridyl)quinoline	4.8	0.0025	0.0017	1.5
0.191 M 2-(2-pyridyl)quinoxaline	4.6	0.0055	0.0024	2.3
0.096 M 2,3-di(2-pyridyl)quinoxaline	3.4	0.0040	0.0019	2.1
	4.3	0.0033	0.0020	1.2
0.096 M 6-methyl-2,3-di(2-pyridyl)quinoxaline	4.3	0.018	0.0034	5.3
	4.8	0.067	0.0066	10.2

Tridentate extractants. As we already have reported [1], potentially tridentate extractants such as 2,6-di(2-benzimidazolyl)-, 2,6-di(6-methyl-2-benzimidazolyl)-, 2,6-di(5,6-di-methyl-2-benzimidazolyl)- and 2,6-di(2-benzoxazolyl)pyridine are insufficiently soluble in organic diluents. In further work we tested 2,3,5,6-tetra(2-pyridyl)pyrazine, the organic solubility of which is somewhat higher. Nevertheless, it still is too low for distribution studies. As low concentrations can only be attained at which the compound can merely intimate its separation ability in the extraction of Am(III) and Eu(III) thioates. A methylated analogue of this compound, namely 2,3,5,6-tetra(6-methyl-2-pyridyl)pyrazine is more soluble but its tendency to solvate Am(III) and Eu(III) thioates is extremely weak. 2,6-Bis[4,5-dihydro-4(S)-isopropyl-oxazol-2-yl]pyridine yields an $\alpha_{\text{Am/Eu}}$ value of about 10 in the extraction of thiocyanates, but merely a value of ~ 3 in the extraction of thioates.

In further work we studied potentially tridentate dihetarenyl-1,2,4-triazole extractants (see Fig. 1), which can rather easily be synthesized from hetarenyl hydrazides and cyanohetarenes.

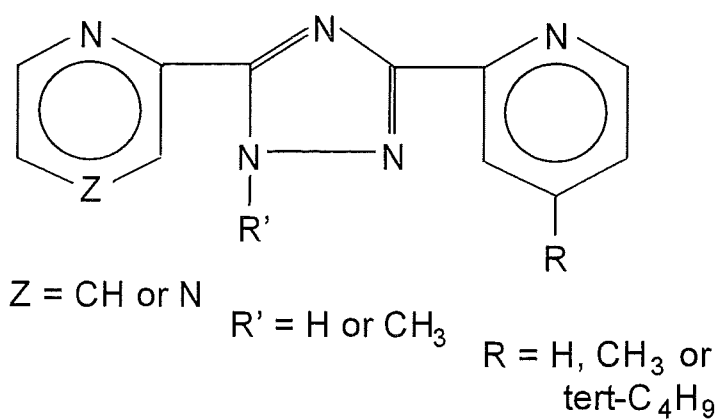


Fig. 1. 3,5-Dihetarynyl-1,2,4-triazoles studied in this work.

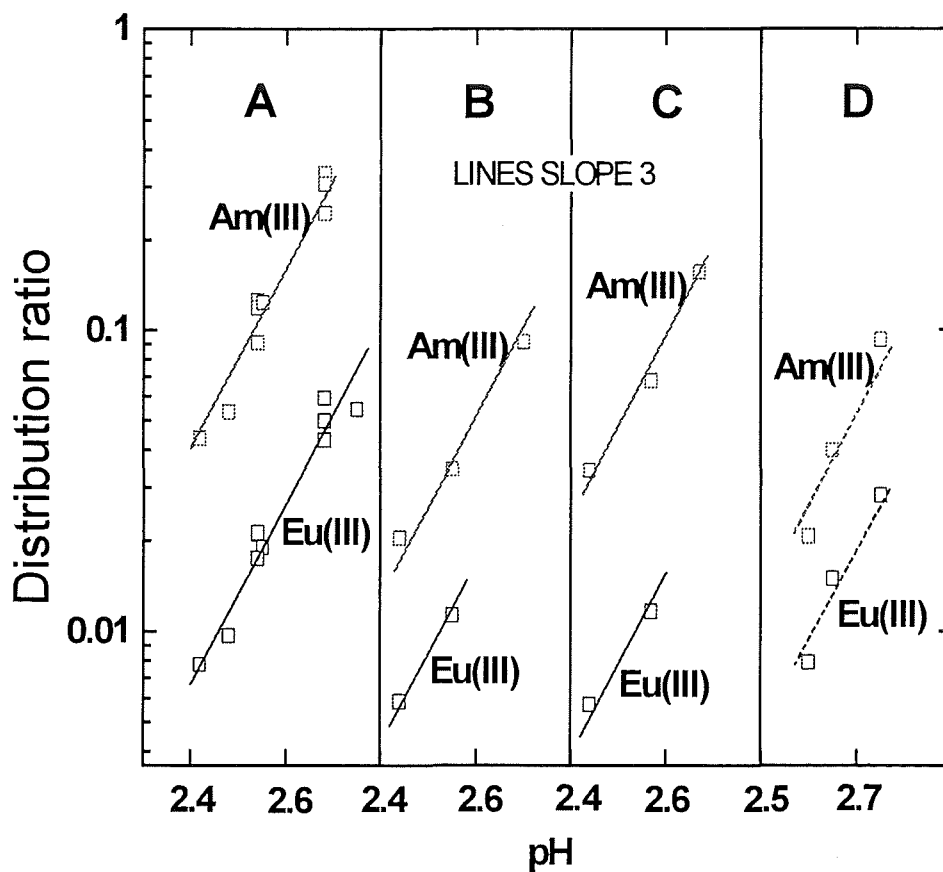


Fig. 2. Extraction of Am(III) and Eu(III) 2-bromohexanoates by 3,5-di(2-pyridyl)-1,2,4-triazole (**A**), 3-(2-pyrazinyl)-5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole (**B**), 3-(4-methyl-2-pyridyl)-5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole (**C**) and 1-methyl-3,5-di(2-pyridyl)-1,2,4-triazole (**D**). Organic phase: Initially 1.0 M 2-bromohexanoic acid + 0.0217 M **A**, 0.0270 M **B**, 0.0216 M **C** or 0.0218 M **D** in xylene/1-butanol (7/3). Aqueous phase: Initially 0.001 - 0.005 M HCl or HNO₃.

It is shown Fig. 2 that 3,5-dipyridyl-1,2,4-triazole (**A**) extracts Am(III) and Eu(III) somewhat more effectively than 5-(4-methyl-2-pyridyl)-3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole (**C**). This slightly suppressing effect of an alkyl group at the 4-position of one of the 2-pyridyl substituents is not general. A tert-butyl analogue, namely 3-(2-pyridyl)-5-(4-tert-butyl-2-pyridyl)-1,2,4-triazole (henceforth TpPT, not shown in Fig. 2), is in its extraction and separation efficiency very similar to 3,5-dipyridyl-1,2,4-triazole. However, the alkyl substituent improves the solubility of the triazole extractants in organic solvents. The organic solubility increases significantly in the order 3,5-dipyridyl-1,2,4-triazole < 3-(4-methyl-2-pyridyl)-5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole < TpPT. The solubility of unprotonized TpPT is high enough to exceed a concentration of 0.5 M in the diluent used throughout this work, namely xylene modified with 30 vol% 1-butanol. Partially protonized and converted to a nitrate form by contact with 9 M NH_4NO_3 at pH 3.3, TpPT does not show any visible tendency to form a solid or liquid third phase even at a concentration of 0.3 M.

Substitution at the N atom of the triazole ring appears to reduce the extraction ability, because 1-methyl-3,5-dipyridyl-1,2,4-triazole (**D** in Fig. 2) is also a weaker extractant than 3,5-dipyridyl-1,2,4-triazole. Notice in Fig. 2 that pH dependencies obtained with 3,5-dipyridyl-1,2,4-triazole (**A**) and 3-(4-methyl-2-pyridyl)-5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole (**C**) are well compatible with the expected slope 3, while those found with 1-methyl-3,5-dipyridyl-1,2,4-triazole (**D**) are visibly steeper. It is a plausible explanation that the extractant reacts with the extracted Am^{3+} and Eu^{3+} ions in a partially protonized form and, consequently, the average number of H^+ ions released in the extraction reaction is higher than 3.

We further found out that replacement of a 2-pyridyl substituent by a 2-pyrazinyl one suppresses the extracting power of a triazole extractant and, by the way, the solubility in organic solvents. An illustration of the effect is given in Fig. 2, where the extracting power of 3,5-di(2-pyridyl)-1,2,4-triazole (**A**) is compared with that of 3-(2-pyrazinyl)-5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole (**B**). The extraction of Am(III) 2-bromo-hexanoate is suppressed by the pyrazinyl/pyridyl substitution more than the extraction of Eu(III) so that the separation efficiency of the extrac-

tant is also lowered. The suppressing effect of the pyrazinyl/pyridyl substitution is still more pronounced in the extraction of thenoates (see

Fig. 3), in a concentration range, the upper limit of which is given by the solubility of 3-(2-pyrazinyl)-5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole. In this case the extractant does not at all solvate the extracted Am(III) and Eu(III) complexes.

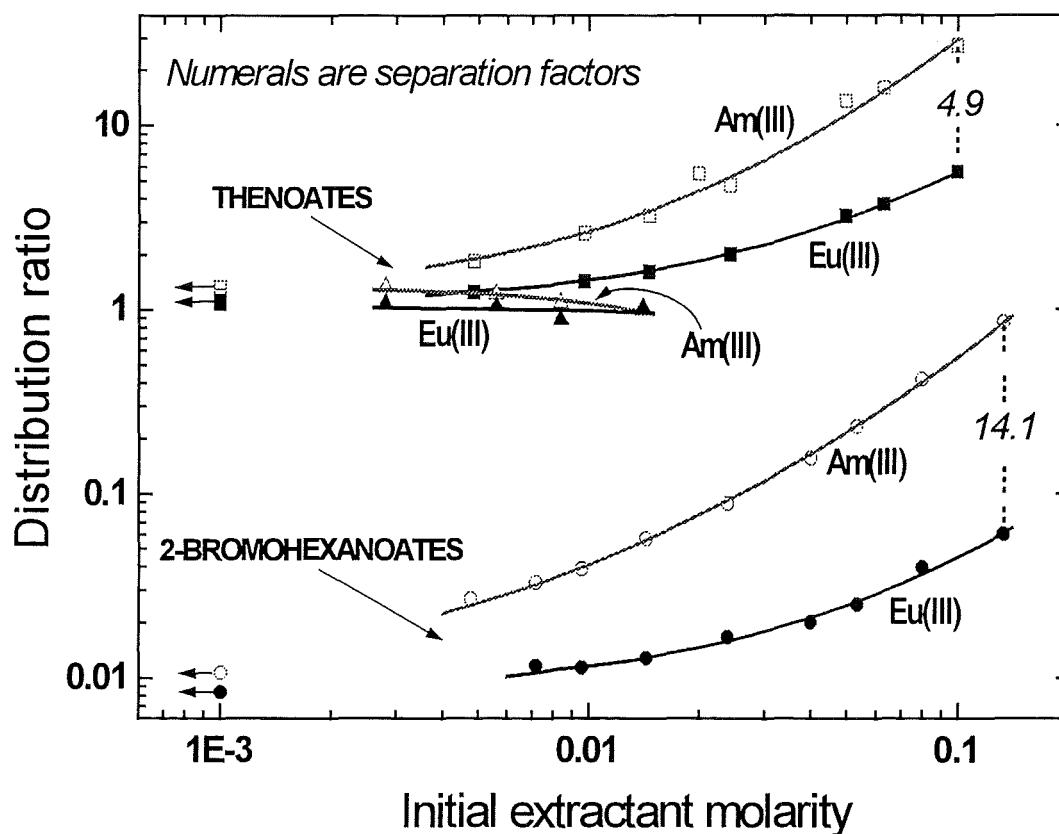


Fig. 3. Extraction of Am(III) and Eu(III) compounds by 3,5-di(2-pyridyl)-1,2,4-triazole (circles and squares) and 3-(2-pyrazinyl)-5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole (triangles). Organic phase: 1.0 M thenoic or 2-bromohexanoic acid + variable extractant. Aqueous phase: For thenoates initially 0.50 M NaOH, equilibrium pH 4.96 ± 0.02 , for 2-bromohexanoates initially 0.1 M NH_4NO_3 + 0.002 M HNO_3 , equilibrium pH 2.50 - 2.91, D values were recalculated for pH 2.76.

To assess the effect of the anion A in the extracted complexes $MA_3 \cdot nB$ on the extraction and separation efficiency, let us see in

Fig. 3 a comparison of the extractability of Am(III) and Eu(III) by 3,5-di(2-pyridyl)-1,2,4-triazole in two carboxylate forms, namely thenoates and 2-bromohexanoates. The solubility of the extractant in the organic phase was enhanced in the presence of the carboxylic acid, and rather high extractant concentrations could be adjusted. Am(III) is in both systems extracted as a mixture of unsolvated species MA_3 and of mono- and disolvates, $MA_3 \cdot B$ and $MA_3 \cdot 2B$, with the equilibrium gradually shifted to a higher solvation number at increasing extractant concentration. Eu(III) carboxylates form less stable solvates, increase of the extractant concentration shifts the equilibrium from the unsolvated species to the monosolvate, and the disolvate plays no significant role. Thus, with increasing concentration of the extractant the difference in the degree of the average solvation of Am(III) and Eu(III) carboxylates becomes more pronounced. Just this difference is responsible for the increase of the Am(III)/Eu(III) separation factor with increasing extractant concentration. It is seen in

Fig. 3 that the curves are generally steeper with 2-bromohexanoic acid than with thenoic acid, i. e. Am(III) and Eu(III) 2-bromohexanoates are more easily solvated by 3,5-di(2-pyridyl)-1,2,4-triazole than thenoates. This explains, why 2-bromohexanoates are extracted with higher $\alpha_{Am/Eu}$ values than thenoates.

The study of the anion effect was further extended by measuring the extraction of inorganic Am(III) and Eu(III) compounds, namely thiocyanates and nitrates. This had to be done with TpPT, which is more soluble in organic solvents than 3,5-di(2-pyridyl)-1,2,4-triazole, because no solubilizing components like carboxylic acids were present in the organic phase. Results of the measurements are shown in Fig. 4.

It is noticeable that, at least at >0.1 M extractants, in this case the Am(III) and Eu(III) salts are extracted predominantly as trisolvates $M(NO_3)_3 \cdot 3B$ and $M(SCN)_3 \cdot 3B$. Disolvates coexist with the trisolvates at <0.1 M extractant in the thiocyanate system, and in the case of Eu(III), only at <0.2 M extractant in the nitrate system. Compared with the monodentate thiocyanate ions, the tendency to form trisolvates is even higher in the presence of potentially bidentate nitrate ions in the coordination sphere of the Am^{3+} and Eu^{3+} ions. The formation of the trisolvates

strongly indicates that dihetarenyl triazoles, or at least TpPT, act as bidentate complexants in spite of their potentially tridentate character. Probably the angle around the N atom in the 4-position, i. e. in the -C-N=C- linkage in the triazole ring, is too acute to allow the formation of two condensed five-membered chelate rings.

The distribution ratio is little pH dependent in the extraction of Am(III) and Eu(III) thiocyanates and nitrates by TpPT. The slopes of the log D vs. pH dependencies are ~ 0.5 in both systems, as found at pH 3.7 - 4.6 for thiocyanates and at pH 3.3 - 4.7 for nitrates. Since the protonization of both inorganic anions can be fully neglected in these pH ranges, the extractant can be considered partially monoprotonized in the organic phase.

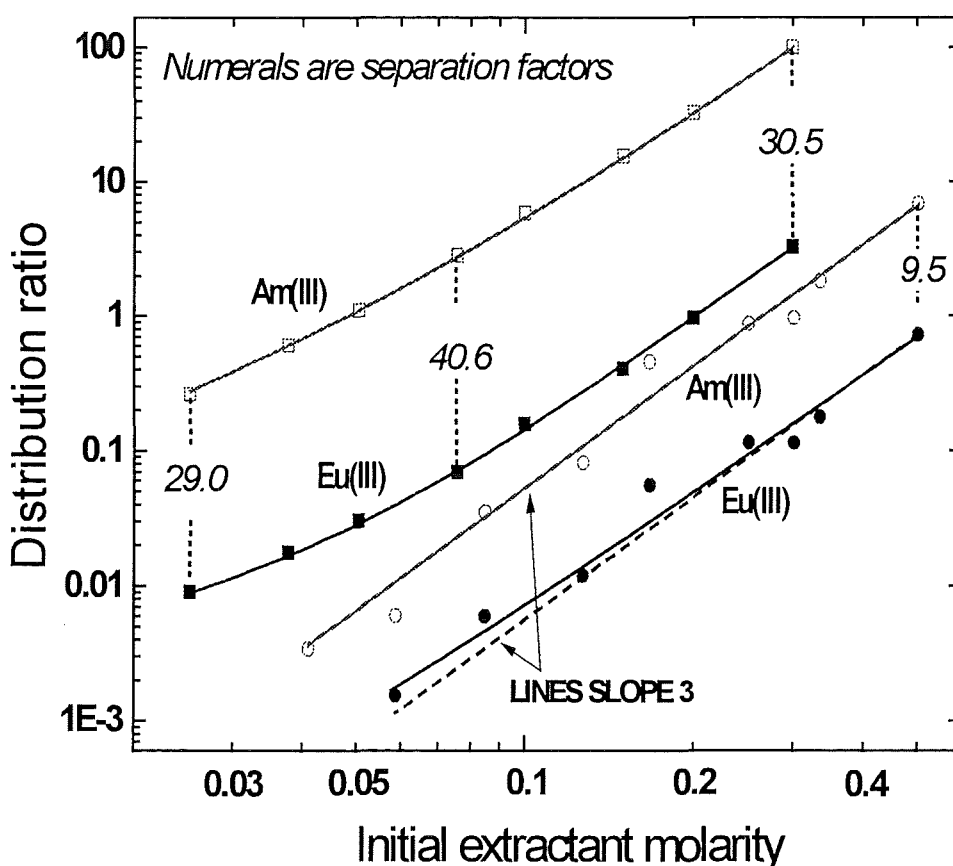


Fig. 4. Extraction of Am(III) and Eu(III) thiocyanates (squares) and nitrates (circles) by 3-(2-pyridyl)-5-(4-tert-butyl-2-pyridyl)-1,2,4-triazole in xylene/1-butanol (7/3). Aqueous phase: *THIOCYANATES* - Initially 1.0 M NH_4SCN + variable HCl, distribution ratios were corrected to equilibrium pH 4.16, *NITRATES* - 9.0 M NH_4NO_3 + variable HNO_3 , distribution ratios were corrected to equilibrium pH 4.54.

It is interesting that the separation factor is essentially higher in the extraction of Am(III) and Eu(III) thiocyanates by TpPT than in the nitrate system (see Fig. 4), although the average degree of solvation of the extracted complexes is practically the same. This is contrary to the extraction by 2-hetarynyl benzimidazoles, where it has been shown [1] that the Am(III)/Eu(III) separation factor generally increases with the average degree of solvation of extracted Am(III) complexes, irrespectively of the anion participating in their formation.

B. Acidic extractants

Extraction of Am(III) and Eu(III) by two acidic extractants is illustrated by data in Fig. 5. They extract Am(III) and Eu(III) in a range of rather high pH values, but the results may be interesting from general point of view and might mark a new way in seeking new extractants for actinide(III) separation. One of the extractants is 2-(2-pyridylazo)-1-naphthol (henceforth PAN), which is a mixed soft/hard-donor extractant bonding the extracted ions through two N atoms and one O atom. The $\alpha_{Am/Eu}$ value increases with the PAN concentration, and the slope of the log D vs. log PAN concentration dependency is close to two, i. e. lower than expected. Most probably the charge of the Am³⁺ and Eu³⁺ ions is partially neutralized by a nitrate or a chloride ion. The Am(III) and Eu(III) extraction by PAN was not studied in detail, because its separation potential for the pair is not very high. It has been shown [1] that the $\alpha_{Am/Eu}$ value is not increased by adding 2-(2-pyridyl)benzimidazole or its 6-methyl derivative as synergists.

The other, and more promising acidic extractant studied was TpPT (in formulas HX). It behaves as a neutral solvating extractant at pH < 5 and forms in this region solvated extracted complexes in the presence of suitable anions. At pH > 4.5 and in the absence of sufficient amounts of such anions, it behaves as an acid, releasing a H⁺ ion from the -NH- group in the triazole ring. Logarithmic extractant dependencies of the distribution ratios are shown in Fig. 5. The linear part of the Am(III) dependency at <0.13 M TpPT has a slope of 3, and the same slope was also found for the log D vs. pH dependency at pH 5.0 - 5.8. Thus, a complex of the type AmX₃ is extracted in these regions. The dependencies tend to level off at >0.13 M TpPT (see Fig. 5) and pH > 5.8, and this indicates some complex formation of Am(III) with the anion of TpPT also in the aqueous phase.

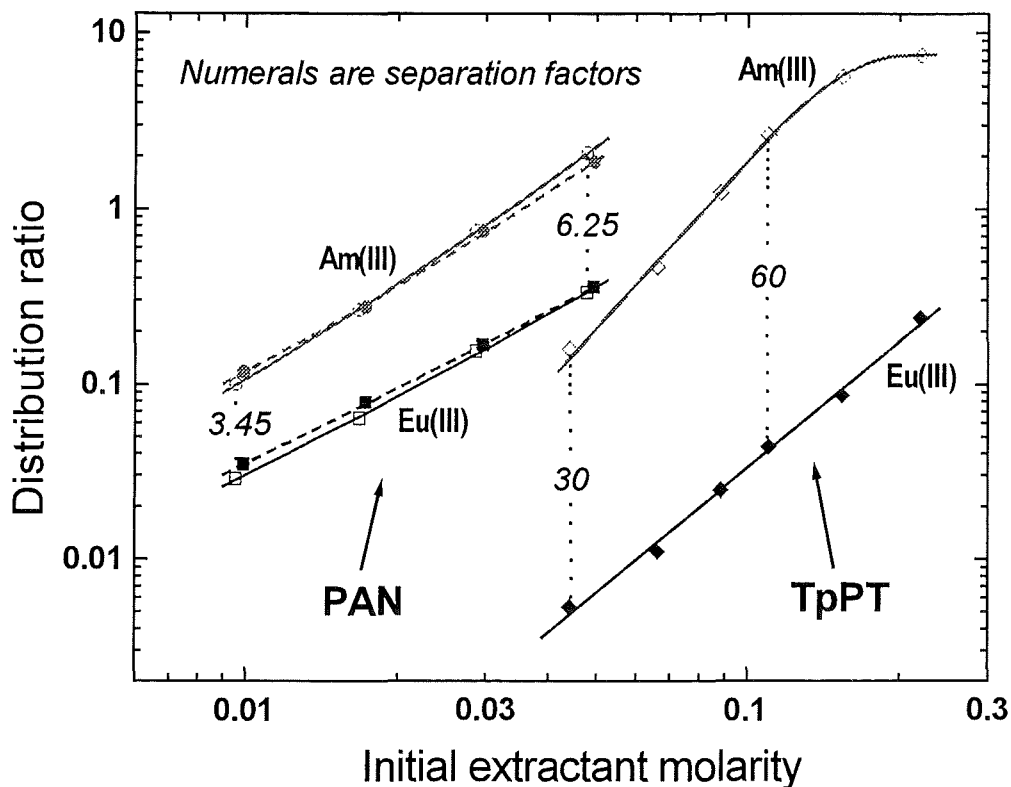


Fig. 5. Extraction of Am(III) and Eu(III) by 2-(2-pyridylazo)-1-naphthol (PAN) in chlorobenzene/1-butanol (1/1) and by 3-(2-pyridyl)-5-(4-tert-butyl-2-pyridyl)-1,2,4-triazole (TpPT) in xylene/1-butanol (7/3). Aqueous phase: PAN - 1.0 M NH_4NO_3 (dashed lines) or 1.0 M NH_4Cl (solid lines) + 0.2 M hydroxylammonium buffer, equilibrium pH 5.7; TpPT - 0.1 M hydroxylammonium buffer, equilibrium pH 5.04.

In the extraction of Eu(III) by TpPT the logarithmic dependencies of the distribution ratio have slopes of ~ 2.5 and it is not possible to determine without further experiments unambiguously the composition of the extracted complexes. It is plausible to assume that the noninteger slopes are results of nonideal behaviour, and the extracted complex is of the type EuX_3 . Important is the separation potential of TpPT as acidic extractant. It is seen in Fig. 5 that an Am(III)/Eu(III) separation factor as high as 60 can be attained. We are not aware of any previous report on an Am(III) selective acidic extractant which bonds extracted ions through two N atoms. The investigation of 5-hetarenyl-1,2,4-triazoles in our laboratory has not yet been closed, and it is desirable to know more about possibilities of increasing their acidity and suppressing the aqueous solubility of their salts by suitable structure adaptations.

REFERENCE

1. Z. KOLARIK and U. MÜLLICH, „Extraction of Am(III) and Eu(III) by 2-Substituted Benzimidazoles“, *Solvent Extr. Ion Exch.* **15**, 361 (1997).

¹⁴C Dating of Gorleben Groundwaters Strongly Affected by Mineralization of Sedimentary Organic Carbon (SOC)

Buckau, G.¹⁾, Artinger, R.¹⁾, Geyer, S.³⁾, Wolf, M.⁴⁾, Fritz, P.²⁾ and Kim, J.I.¹⁾

1) Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, Forschungszentrum Karlsruhe

2) Sektion Hydrogeologie, Umweltforschungszentrum Leipzig/Halle, Bad Lauchstädt

3) Institut für Hydrologie, GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg, Oberschleißheim

4) Umweltforschungszentrum Leipzig/Halle, Leipzig

ABSTRACT

A critical analysis of ¹⁴C groundwater dating under the complex geochemical conditions of the Gorleben aquifer system is performed. Focus is given to groundwaters strongly influenced by the mineralization of sedimentary organic carbon (SOC). In this process microbiologically mediated oxidation of SOC results in continuous in-situ release of dissolved organic carbon (DOC) and dissolved inorganic carbon (DIC) in the groundwater. The latter has a dramatic influence on the ¹⁴C groundwater dating. This can be seen from the dramatic differences between groundwater ages established from ¹⁴C groundwater dating by frequently applied methods and age limits established by tritium, deuterium and ¹⁸O isotopes. For this reason a new approach to ¹⁴C groundwater dating is developed. The results show that ¹⁴C groundwater dating can be successfully applied if some basic hydrological data are available and the geochemical situation is sufficiently well understood. For the study groundwaters from two aquifer systems in Germany (Gorleben and Fuhrberg) are investigated. The Fuhrberg aquifer with young tritium containing groundwaters is used as a reference site for some aspects of groundwater recharge. The Gorleben aquifer system has a very complex hydrological and geochemical situation. Groundwater salinity reaches from recharge to salt saturated brines in the so called Gorleben channel. Of special importance are groundwaters highly affected by the mineralization of SOC, leading to generation of DIC of organic origin in conjunction with DOC concentrations exceeding 200 mgC/L.

Due to deficiencies in existing models gravely exaggerated groundwater ages are found. The new approach developed is based on evaluation of primary recharge conditions, i.e. concentration and ¹⁴C content of dissolved inorganic carbon (DIC) of organic origin in the recharge zone. The impact of ¹⁴C fall-out from atmospheric nuclear testing is accounted for via the tritium content. This approach in sharp contrast to assumptions utilized in frequently applied methods (Table 1). Conventionally, dilution of DIC is mainly accounted for via differences in ¹³C signatures of the recharge source and sedimentary organic carbon or geochemical modeling. Such approaches are bound to fail where mineralization of sedimentary organic carbon (SOC) occurs. In the present approach, the overall dilution of DIC is accounted for, irrespective of its origin (i.e. organic or inorganic origin). The result is groundwater ages consistent with all available isotope indicators.

INTRODUCTION

Application of ^{14}C for groundwater dating relies on dissolved inorganic carbon (DIC) as being an ideal groundwater tracer. Based on the difference between ^{14}C content of dissolved inorganic carbon (DIC) of an investigated groundwater and the ^{14}C content at the time of its recharge (the source term), the age is calculated by the ^{14}C decay (half-life 5730 years). Application, however, encounters two severe problems, namely (i) determination of the source term, and (ii) quantification of the lowering in the ^{14}C concentration not by decay, but by dilution with DIC from various sources in course of the groundwater evolution.

With respect to the ^{14}C content of DIC upon recharge, the age indicative primary recharge normally is set to the level of atmospheric CO_2 , i.e. about 100 pmc. A dramatic impact resulted from atmospheric nuclear testing leading to an increase from the early nineteen-fifties with a peak approaching 200 pmc in the northern hemisphere around 1962-1963 (Moser und Rauert 1983). Consequently, present measurements do not allow direct conclusions on the ^{14}C concentration of primary recharge of a pre-atmospheric testing groundwater. Furthermore, direct infiltration of DIC from atmospheric CO_2 via precipitation is much less than dissolution of soil- CO_2 . Soil- CO_2 consists of contributions from root-respiration and turn-over of organic material, including humus and peat. The ^{14}C concentration of primary recharge, therefore, will depend on the ^{14}C concentrations of these sources and their relative contribution to DIC. If turn-over of relatively old humus or peat is of considerable influence, the ^{14}C concentration of primary recharge DIC will be significantly lower than 100 pmc.

On mineralization of sedimentary organic carbon (SOC), additional DIC is introduced from both SOC and sedimentary carbonate (Pearson and White 1967, Buckau et al. 1997). In frequently applied models (cf. Table 1) this chemical process is not accounted for. In the Gorleben aquifer system mineralization of SOC is of considerable magnitude and thus the outcome of this process needs to be regarded. The ^{13}C isotope signature of this DIC cannot be distinguished from DIC of primary recharge (Buckau et al. 1997) and quantification within existing geochemical models presently is not available. Consequently, the approach applied will need to be based on identifying the overall dilution of primary DIC in a given groundwater, irrespective of the actual sources (Ingerson and Pearson 1964, Pearson and White 1967, Pearson and Hanshaw 1970, Wigley et al. 1978, Pearson 1991). Furthermore, the necessary analysis of the site specific primary recharge conditions is required, taking the impact of atmospheric nuclear testing into account.

EXPERIMENTAL AND AQUIFER SYSTEMS

The Gorleben aquifer system is shown in Fig. 1. The main recharge area is located south of the salt dome with the main groundwater flow directed to the north. At various depths (35-137 meters) groundwaters with enhanced DOC concentrations are found. These studied ground-

waters are located especially above the intact cap rock westwards of the so called Gorleben channel but are also encountered in other regions (cf. Gohy-412 south of the salt dome). Next to recharge and enhanced DOC groundwaters, two tritium free groundwaters at depths between 30 and 73 meters are investigated. These two groundwaters are not significantly influenced by the mineralization of DOC, i.e. relative to the recharge groundwaters have no significant increase in the DOC concentration. They are situated below the recharge groundwaters and in this paper are called transition groundwaters. Experimental details, description of the Fuhrberg aquifer and more detailed description of the Gorleben aquifer system can be found in Kim et al. 1995.

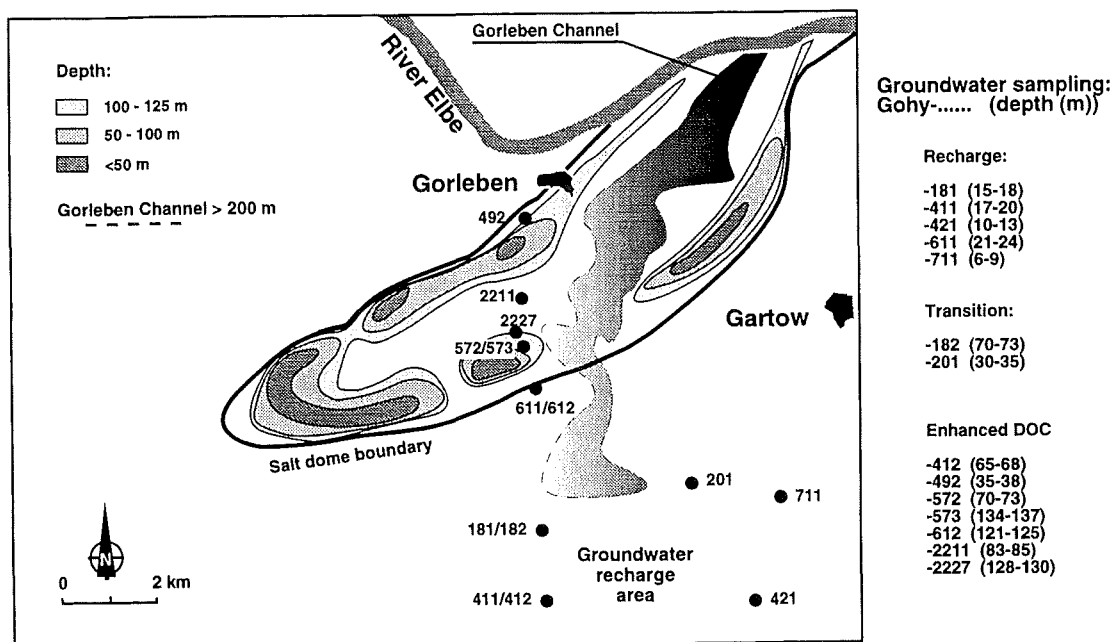


Fig. 1: Gorleben site with sampling locations (simplified from Artinger et al. 1997)

RESULTS AND DISCUSSION

Results and discussion is divided into five parts, namely (i) determination of groundwater age regions from tritium, deuterium and ^{18}O data; (ii) comparison of groundwater age ranges with results from application of frequently used published methods; (iii) decrease in the DIC ^{14}C concentration by dilution through the mineralization of SOC; (iv) evaluation of the source term, i.e. concentration and ^{14}C content of primary recharged DIC; and (v) outcome of the groundwater dating.

<Groundwater age ranges>

In Table 1, age ranges are given for the investigated Gorleben groundwaters. The age ranges are based on tritium, deuterium and ^{18}O data (see Kim et al. 1995). Gorleben recharge and also Fuhrberg groundwaters contain considerable concentrations of tritium (between 15.2 and 36

TU) and thus ages of <40 years can be postulated. In near surface Gorleben recharge groundwater Gohy-611, the lower tritium concentration (8 TU) can be allocated to either mixing of recent recharge with older groundwater or a groundwater age of around 40 years. In contrary to this the other Gorleben groundwaters have tritium concentrations below 0.6 TU. Nevertheless, measurable concentrations of tritium are found in three out of the seven enhanced DOC groundwaters investigated. These tritium concentrations are in the order of 1 % of the tritium content in the recently recharged groundwaters (Kim et al. 1995). The presence of low tritium concentrations in Gorleben groundwaters has also been found in previous investigations (Suckow 1993). If this is due to natural admixing with small quantities of tritium containing groundwaters at the concerned depths or to which extent this is related to inadvertent contamination, due to for example well construction deficiencies, is not quite clear (BGR 1991). For the purpose of establishing groundwater age ranges, in this paper tritium concentrations > 15 TU are allocated to a groundwater age < 40 years, < 0.6 TU is allocated to > 40 years, and 8 TU in Gohy-611 is allocated to ≈40 years.

Table 1: Age of investigated Gorleben groundwaters; ranges of groundwater age from tritium, deuterium and ¹⁸O and results from application of published frequently used ¹⁴C groundwater dating methods (Table 1), and results the present study.

Sample No.	Sample	Age range ¹⁾	Frequently applied methods ²⁾ (Groundwater age (in years))	This work
Gorleben				
<u>Recharge area</u>				
1	Gohy-181	<40	4,000 - 8,000	recharge
2	Gohy-411	"	1,000 - 6,000	"
3	Gohy-421	"	2,000 - 6,000	"
4	Gohy-611	≈40	5,000 - 10,000	"
5	Gohy-711	<40	2,000 - 5,000	"
<u>Transition area</u>				
6	Gohy-182	40-10,000	5,000 - 9,000	nsd
7	Gohy-201	"	6,000 - 10,000	"
<u>Enhanced DOC</u>				
8	Gohy-412	"	8,000 - 19,000	"
9	Gohy-492	"	25,000 - 31,000	"
10	Gohy-572	"	4,000 - 24,000	"
11	Gohy-573	"	18,000 - 26,000	"
12	Gohy-612	"	27,000 - 31,000	"
13	Gohy-2211	"	17,000 - 23,000	"
14	Gohy-2227	"	19,000 - 24,000	"

1): based on tritium, deuterium and ¹⁸O isotope data

2): Vogel 1970; Tammers 1964; Ext. chem mixing model with phreeque data, Isotope mixing model, Modified isotope mixing model (Fritz et al. 1989; Eichinger model (1981) with measured data and with phreeque data; Schaefer model (1989) with phreeque data; and Fontes and Garnier 1979. Further details in Kim et al. 1995.

nsd: no significant decay of ¹⁴C detected;

Another indicator for groundwater age is the deuterium and ¹⁸O content. As well established, depending on the meteoric conditions, precipitation will mainly vary along the global meteoric water line (GMWL). Deviations may occur through, for example fractionation via evaporation of surface water. Furthermore, under colder climatic conditions, precipitation will be more depleted in the two heavy water isotopes compared to warmer conditions. Due to the geographical location of the Gorleben and Fuhrberg aquifer systems, comparable meteoric conditions are expected. All investigated Gorleben and Fuhrberg groundwaters fall within the deuterium and ¹⁸O range of Holocene ages (<10,000 years) (Kim et al. 1995).

In Table 1, groundwater age regions from above discussion are summarized. The Fuhrberg groundwaters, all <40 years, are not included in the table. In the Gorleben recharge area tritium containing groundwaters at 6-24 m depth are expected to have ages <40 years, possibly with older components in Gohy-611. The transition and enhanced DOC groundwaters at depths between 30 and 137 meters are expected to have ages between 40 and 10,000 years.

<Comparison with results applying frequently used published methods>

In Table 1, results of ^{14}C groundwater dating by published commonly applied methods are shown. The ^{14}C concentrations, necessary chemical data and other details can be found in Buckau et al. 1997 and Kim et al. 1995. Compared to the established age ranges, dramatic differences are found. With few exceptions the ^{14}C results show far to high groundwater ages compared to the limits established by deuterium, tritium and ^{18}O . Furthermore, the ^{14}C ages vary considerably amongst each other, reflecting differences in the models applied. In recharge groundwaters calculated ages range from 1,000 to 10,000 years in contrary to the <40 years given by the tritium content. For the transition groundwaters Gohy-182 and -201, results do not necessarily contradict the given groundwater age ranges. Considering, however, that tritium containing recharge groundwaters are found down to 24 meters depth and the recharge groundwater Gohy-201 is found at a depth of 30-35 meters, the ^{14}C ages between 6,000 and 10,000 given for this groundwater appear to be very high. The enhanced DOC groundwaters are all expected to be of Holocene origin. The ^{14}C results presented in Table 1, however, with mainly indicate Pleistocene origin (>10,000 years).

The reasons for the large discrepancies found may be sought in two sources, namely (i) the ^{14}C concentration in primary recharge is normally postulated to be 100 pmc in contrary to more probable lower values due to soil- CO_2 from both root respiration and turn-over of older humus; and (ii) in enhanced DOC groundwaters, in addition to ^{14}C decay and dissolution of sedimentary carbonate, the ^{14}C concentration is lowered by the mineralization of sedimentary organic carbon (SOC) (Buckau et al. 1997).

<Dilution of DIC by the mineralization of SOC>

Numerous ^{14}C groundwater dating methods rely to a large extent on the ^{13}C signature to quantify the impact of dilution by ^{14}C free DIC in the groundwater region. Thereby, dilution is assumed to occur through dissolution of carbonate sediment, normally with a $\delta^{13}\text{C}$ value of around zero. On mineralization of SOC, DIC of organic origin with a different ^{13}C signature than carbonate sediments is introduced into the groundwater (Buckau et al. 1997). Consequently, on mineralization of SOC, the use of the ^{13}C signature to quantify the degree of dilution with ^{14}C free DIC will be erroneous. Similarly, correction for dilution of DIC via geochemical models presently do not take mineralization of SOC into account and thus is bound to fail.

In summary, mineralization of SOC is not taken into account by frequently applied ^{14}C groundwater dating methods referred to in Table 1. In the Gorleben aquifer system this min-

eralization of SOC is of considerable importance and thus needs to be regarded. Because the ^{13}C signature is not applicable to evaluate the dilution of DIC in enhanced DOC groundwaters, the overall DIC concentration ratios between the recharge conditions and groundwaters subject to dating is used. A second problem is related to the fact that on using frequently applied published methods, even young tritium containing groundwaters are found to have ages between 1000 and 8000 years. This leads to the question of the source term for the ^{14}C groundwater dating.

< ^{14}C source term>

For evaluation of the ^{14}C concentration as a starting point for the groundwater dating, the ^{14}C concentration of the recharged age indicative tracer needs to be known. The age indicative tracer is the primary recharge of DIC, i.e. DIC of organic origin generated in the soil/recharge zone. As mentioned above, the ^{14}C concentration of primary recharge will be governed by the relative contributions from young sources, such as root respiration reflecting atmospheric ^{14}C concentrations, and turnover of old humus via microbial activity. Already in the recharge groundwaters, the ^{14}C concentration of DIC may decrease by dilution through dissolution of old sedimentary carbonate. As mineralization of SOC has not occurred in recharge groundwaters, the contribution of sedimentary carbonate can be quantified via the differences in the ^{13}C signatures of the two DIC sources, i.e. primary recharge and sedimentary carbonate. Furthermore, for adequate evaluation of the source term, the ^{14}C concentration of primary recharge at the time of recharge is required. This indicates the need to account for impact of atmospheric testing when evaluating the recharge conditions for groundwaters generated prior to this event.

In recharge and transition groundwaters, where mineralization of SOC is of negligible importance, the $\delta^{13}\text{C}$ value can be applied to evaluate the concentrations and ^{14}C content of DIC allocated to primary recharge. For a $\delta^{13}\text{C}$ value of -27 ‰ for primary recharge and zero for sedimentary carbonate, admixing of DIC of inorganic origin can be corrected for. With respect to the DIC concentration, the results for recharge and transition groundwaters can be summarized as 0.60 ± 0.21 mmol/L (Buckau et al. 1997). By the same approach, ^{14}C concentrations of DIC can be evaluated, corrected for dilution with DIC of sedimentary origin. These ^{14}C concentrations, however, will also be influenced by fall-out from atmospheric nuclear testing. In Fig. 2, the ^{14}C concentrations of primary recharge are plotted against the respective groundwater tritium concentrations. Amongst the Gorleben recharge and transition groundwaters sampling was done in 1994 with exception for Gohy-611 which was sampled in 1991. In Fig. 2, the tritium concentration of Gohy-611 has been corrected for three years of tritium decay and thus this figure is normalized to a sampling in 1994.

The non-tritium containing transition groundwater Gohy-201 found some ten to fifteen meters deeper than the tritium containing groundwater Gohy-611 does not deviate from the general trend and thus is contained in Fig. 2. Somewhat less obvious, also the transition groundwater

Gohy-182 at 70-73 meters depth does not show any ^{14}C decay in comparison with Gohy-201. The Gorleben recharge groundwater Gohy-181 deviates strongly from the general trend, for reasons not known to the authors. In Fig. 2, the results for the Gorleben recharge and transition groundwaters, with exception for Gohy-181, result in a linear correlation between the ^{14}C and tritium concentrations. This correlation is evaluated to yield a ^{14}C concentration of 51.2 ± 2.8 pmc for primary recharge in Gorleben groundwaters corrected for atmospheric nuclear testing. In the Fuhrberg aquifer system groundwaters are mixed along the flow-path. Consequently the values for these groundwaters scatter widely. They, however, fall in a range in principle compliance with the correlation for Gorleben recharge and transition groundwaters and thus support the findings in Gorleben.

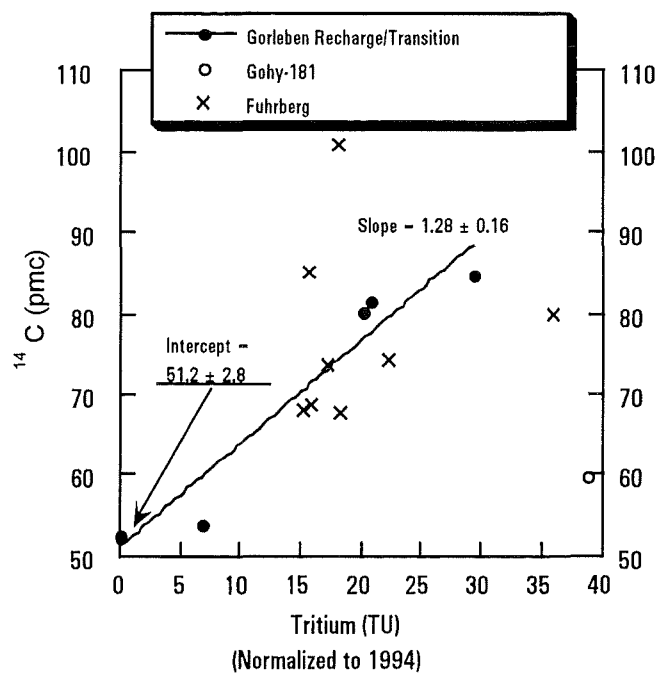


Fig. 2: Impact of atmospheric testing on the ^{14}C concentration of primary recharged DIC in Gorleben groundwaters (for explanation, see text)

Tritium and ^{14}C data from previous sampling may also be consulted to test this outcome. Evaluation of data from sampling during the period 1990/1991 (Suckow 1993) shows four groundwaters with tritium concentrations >0.5 TU and for sampling in 1985 three groundwaters with tritium concentrations >3 TU were found. Evaluation in analogy to Fig. 2 results in 53.0 ± 5.9 and 53.6 ± 2.7 pmc extrapolated to zero tritium concentration, respectively. These results from previous sampling are well in agreement with the result from the present study and thus underline the applicability of tritium correction for evaluation of primary recharge conditions for pre-atmospheric nuclear testing conditions.

In order to test the plausibility of the above results, one may look at the change in time of the ratio between tritium and ^{14}C concentrations in Gorleben groundwaters. Such a change will reflect the decay in tritium ($T_{1/2} = 12.4$ years). In Fig. 2, the slope describes the ratio between

^{14}C and tritium (in pmc/TU). The slope in Fig. 2, referring to 1994, is evaluated to be 1.28 ± 0.16 pmc/TU. Evaluation of data from sampling in 1985 (data referenced from Suckow 1993) results in 0.70 ± 0.18 pmc/TU. Through decay the tritium concentration is expected to decrease to 60 % in nine years. Comparison between sampling in 1985 and nine years later (i.e. the above slope (cf. Fig. 2)) results in 55 % lowering in tritium. This supports the correctness of the applied approach and thus underlines the necessity to regard fall-out in evaluating primary recharge ^{14}C concentrations for pre-atmospheric testing conditions.

In summary, the primary recharge in the recharge area south of the Gorleben salt dome is found to consist of 0.60 ± 0.21 mmol/L DIC with a ^{14}C content of 51.2 ± 2.8 pmc, corrected for atmospheric nuclear testing. Results from the Fuhrberg aquifer system and previous investigations from Gorleben support this finding. Furthermore, plausible results are found in evaluating the decay of tritium over a period of nine years. Therefore, the approach taken appears justified and above number is applied for ^{14}C groundwater dating of the Gorleben groundwaters.

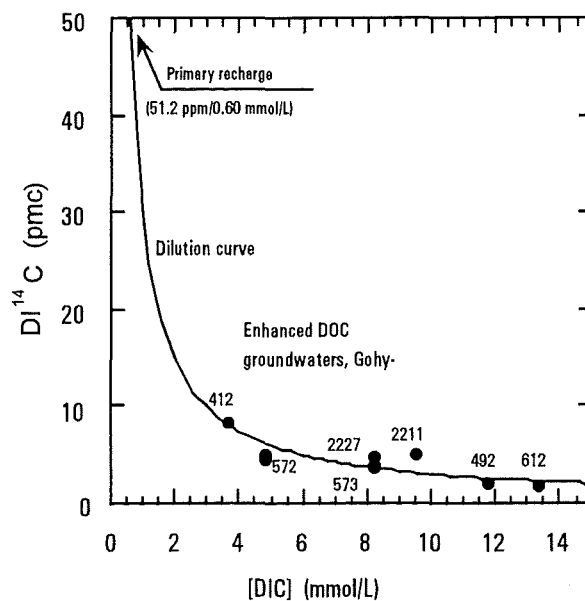


Fig. 3: DI^{14}C concentrations of Gorleben enhanced DOC groundwaters plotted against the total DIC concentration. The dilution curve represents the ^{14}C concentrations expected for no ^{14}C decay.

<Evaluation of groundwater age>

Above discussion has revealed that after primary recharge, the ^{14}C concentration will decrease not only by decay but also by dilution with DIC from dissolution of carbonate sediment and mineralization of SOC. The latter is discussed in detail in Buckau et al. 1997. To visualize the impact of overall dilution of DIC, irrespective of the source of dilution, in Fig. 3 the ^{14}C concentrations of DIC are plotted against the total DIC concentration of Gorleben enhanced DOC groundwaters. The primary recharge is set to 51.2 pmc at a DIC concentration of 0.60 mmol/L

(cf. above). From this primary recharge a dilution curve is plotted showing the expected ^{14}C concentration for the assumption that no ^{14}C decay has occurred. The results for the enhanced DOC groundwaters fall around the dilution curve and thus the DIC does not show any significant ^{14}C decay. This result shows that the enhanced DOC Gorleben groundwater at depths between 30 and 137 meters most probably are so young that groundwater dating by ^{14}C is not applicable. This is in grave contrast to results from evaluation by frequently applied ^{14}C groundwater dating methods (see Table 1).

SUMMARY AND CONCLUSIONS

The developed ^{14}C groundwater dating method makes use of the primary recharge of DIC as the age indicative tracer. The concentration of primary recharge and its ^{14}C concentration is calculated via the $\delta^{13}\text{C}$ values from recharge and transition groundwaters, i.e. groundwaters not significantly influenced by the mineralization of SOC. In order to account for the impact of atmospheric nuclear testing, correction of the ^{14}C concentration in primary recharge is done by the tritium concentration. The Gorleben recharge conditions in the area south of the salt dome, relevant for pre-atmospheric nuclear testing conditions, is found to be 0.60 ± 0.21 mmol/L DIC with a ^{14}C concentration of 51.2 ± 2.8 pmc.

Application of the developed approach on enhanced DOC groundwaters sampled between 35 and 137 meters depth leads to the conclusion that these groundwaters are so young that ^{14}C groundwater dating is not applicable. These results are dramatically different than those found by application of frequently applied published methods (groundwater ages reaching up to 31,000 years). In contrary to the latter results, this study leads to groundwater ages in compliance with the limits given by the deuterium and ^{18}O signatures. The outcome of the present study therefore underlines, that trustworthy groundwater dating can only be achieved if basic hydrological conditions are known for the studied site. Furthermore, adequate knowledge of geochemical processes in the studied area is indispensable.

Acknowledgments - The authors would like to acknowledge the financial support of the "Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie". The authors also thank H. Sielaff and D. Wesselow of the DBE at the Gorleben site for their assistance to the groundwater sampling, and C. Kardinal and H. Halder for assistance in DOC sample preparation and characterization. The isotope measurements were carried out under the supervision of W. Rauert and P. Trimborn.

REFERENCES

- BGR (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe) (1991): Übertägige geowissenschaftliche Erkundung des Standortes Gorleben, Report Zusammenfassender Bericht Stand 01.01.1990, Hannover.
- Buckau, G., Artinger, R., Geyer, S., Wolf, M., Fritz, P. and Kim, J.I. (1997): Groundwater in-situ Generation of Aquatic Humic and Fulvic Acids and the Mineralization of Sedimentary Organic Carbon (SOC), submitted to publication.
- Ingerson, E. and Pearson, F. J. (1964): Estimation of age and rate of motion of groundwater by the ^{14}C method. - In: Recent researches in the fields of the hydrosphere, atmosphere and nuclear geochemistry, Maruzen, Tokyo, S. 263-283, Tokyo.
- Kim, J.I., Artinger, R., Buckau, G., Kardinal, Ch., Geyer, S., Wolf, M., Halder, H. and Fritz, P. (1995): Grundwasserdatierung mittels ^{14}C -Bestimmungen an gelösten Humin- und Fulvinsäuren, Report RCM 00895, TU München.
- Moser, H. and Rauert, W. (1983): Determination of groundwater movement by means of environmental isotopes: State of the art. - IAHS Hamburg Symposium, August 1983, IAHS Publ.no. 146: 241-257, Hamburg.
- Pearson, F. J. Jr. and White, D. E. (1967): Carbon 14 Ages and Flow Rates of Water in Carrizo Sand, Atascosa County, Texas, Water Resources Research, 251-261.
- Pearson, F. J. Jr. and Hanshaw, B. B. (1970): Sources of dissolved carbonate species in groundwater and their effects on carbon-14 dating. - In: Isotope Hydrology 1970, S. 271-285, IAEA, Wien.
- Pearson, F. J. Jr. (1991): A Case Study in Northern Switzerland, Baden, Switzerland, Elsevier, Studies in Environmental Sciences 43, 175-223.
- Suckow, A. (1993) Isotopenhydrologische und Edelgaspaläotemperatur-Untersuchungen im Deckgebirge über dem Salzstock Gorleben, Dissertation, Universität Heidelberg.
- Wigley, T. M. L. & Plummer, L. N. & Pearson, F. J. (1978): Mass-transfer and carbon isotope evolution in natural water systems. - Geochim. Cosmochim. Acta, 42: 1117-1139.

A Study of the Surface Sorption Process of Cm(III) on Silica by Time-resolved Laser Fluorescence Spectroscopy (I)

K.H. Chung, R. Klenze, K.K. Park, P. Paviet-Hartmann, J.I. Kim

Abstract

The surface sorption process of Cm(III) on aqueous silica colloids is investigated by time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) to describe pertinent surface complexation reactions of trivalent ions. The experiment is performed in a dispersion of amorphous pyrogenic silica colloids in 0.1 M NaClO₄ under exclusion of CO₂ in an inert gas box. Silica concentrations at 0.01, 0.05, 0.15 and 0.5 g/L are investigated, pH is varied between 4 and 10. Besides Cm³⁺ aquoion and hydroxo complexes, two Cm species sorbed on silica are observed, which are characterized by their excitation and emission spectra and also by lifetime. In this paper the implications of the spectroscopic results on the binding state of Cm are discussed.

1. Introduction

Sorption on natural mineral surfaces is regarded as the dominant retardation process for multivalent radionuclides in the near and far-field of a repository for nuclear waste. A large number of sorption data for various radionuclides on site-specific groundwater/sediment- systems have been collected [1]. Most data have been interpreted on the base of a partitioning coefficient, e.g. K_d, which are then incorporated in transport codes for radionuclide migration and thus for the performance assessment. However, applicability of K_d values has been questioned. A prerequisite for a better understanding of radionuclide retardation is knowledge of underlying sorption processes.

For a thermodynamic based quantification of the interaction of metal ions with mineral surfaces various models have been developed in recent years. Most of the models commonly used are variations of the surface complexation model (SCM) [2, 3], which accounts for the chemical interaction of the metal ion with complexation groups at the interface and the electrostatic potential due to the surface charge. However, these models are used to derive arbitrary surface complexes by fitting sorption data as a function of the metal concentration, pH and ionic strength, without any direct possibility to speciate or validate the postulated species. Furthermore, the models have been applied mostly to divalent cations, literature on tri- and tetravalent metal ions, especially on lanthanides and actinide ions is rather scarce [4-6].

What is lacking for a fundamental understanding of different sorption processes is a speciation method which allows the characterization and quantification of the surface complexes. Only a few

speciation studies of the interaction at the liquid/solid interface have been performed, because most of the known techniques are lacking sensitivity or selectivity. Besides the speciation by EPR (e.g. Cu(II) on silica [7]), recently EXAFS has been used for the speciation of transition metal ions on various mineral surfaces [8]. However, because of the limited sensitivity, the latter method cannot elucidate chemical equilibria of trace concentrations.

In the last years we have used time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) as a highly sensitive method for the speciation of Cm(III) in aqueous solution to derive thermodynamic data of geochemically relevant reactions [9] and also for the speciation of Cm(III) in real aquatic systems [10]. In this paper we apply this method to study the sorption process of Cm(III) on amorphous silica in equilibrium with the solution species and hence the spectroscopic characterization of the Cm surface complexes.

2. Experimental

Pyrogenic nonporous amorphous silica (Aerosil OX 50, Degussa, Germany) was used as sorbent. In order to hydrate the silica surface and to remove impurities, the silica was repeatedly washed by 6 M HNO₃ [4] and finally suspended in 0.1 M NaClO₄. The silica concentration of the stock solution was 17.36 ± 0.05 g/l. The BET surface of the dried SiO₂ particles was found to be 43.6 m²/g. From pH-titration the concentration of silanol groups was determined to be 1.69×10^{-4} mol/g, corresponding to a site density of 2.3 atoms/nm². This value and the intrinsic protonation constant $pK_{a2} = 7.30$, derived for a diffused double layer model are in accordance with the literature data [4].

For the sorption experiment ²⁴⁸Cm ($t_{1/2} = 3.397 \times 10^5$ a) was used. The α -spectrum shows 30.4% α -activity from ²⁴⁸Cm, 62.3% from ²⁴⁶Cm and 7.3% from ²⁴⁴Cm. The total Curium concentration was measured by liquid scintillation counting (Quantulus). The experiment was performed directly in a 1 cm quartz cuvette (Hellma). The starting Cm concentration was about 7×10^{-7} mol/L. Five runs of experiments were performed at silica concentration of 0, 0.01, 0.05, 0.15 and 0.50 g/L silica in 0.1 M NaClO₄. pH was varied between 4 and 10 by addition of 10^{-2} or 10^{-3} M solutions of analytical grade NaOH (carbonate free) or HClO₄, in the same ionic medium. After equilibration time of 24 h the pH was measured directly in the cuvette by a glass electrode (type Ross, 8103, Orion). All experiments were performed under exclusion of CO₂ in an inert gas box (Ar atmosphere).

TRLFS measurements are performed with a set up similar to that described in detail elsewhere [11], using an pulsed excimer pumped dye laser system (Lambda Physics, EMG 201 and FL 3002) emitting at 375 nm. The laser light is coupled via a 15 m long 450 μ m quartz/quartz fiber into the fluorescence cuvette in the Ar-inertgas-box. Laser pulse energy in the order of several mJ

is detected just after the cuvette by a thermopile detector (Ophir 03 A-P-RP). The fluorescence emission is detected by an optical multichannel analyzer, which allows simultaneous detection of the whole Cm(III) emission spectrum. The system consists of a polychromator (Jabin Yvon, HR 320) with a 1200 lines/mm grating and a time-gateable intensified photodiode array with 1024 Si photo diodes (Spectroscopy Instr., ST 180, IRY 700 G). The emission spectra of Cm(III) are recorded in the range 580-620 nm within a constant time window of 800 μ s width. For the discrimination of Rayleigh and Raman scattering and short lived fluorescence, a minimal time delay of 1.2 μ s after the laser pulse is used prior to fluorescence detection. A spectral resolution of 0.2 nm is attainable for a band width of 40 nm. For the measurement of the time dependent emission decay, the delay time between laser pulse and gating the camera is scanned using time steps between 2 and 6 μ s. Before each fluorescence measurement, the emission spectrum of a Cm(III) standard solution (2.27×10^{-7} mol/L Cm(III) in 0.1 M HCl) is run for the purpose of comparison.

3. Results

Selected fluorescence emission spectra of Cm(III) in 0.5 g/L silica solution, normalized to the same peak area are shown in Fig. 1 in the pH range from 4 to 10. At low pH an emission band with a maximum at 593.8 nm is found, corresponding to the Cm³⁺ aquoion (cf. spectrum of standard solution at pH 1). With increasing pH, the intensity of this peak decreases and at high pH a peak with a maximum at 604.9 nm becomes dominating. From a closer inspection of the spectra it is deduced that in the neutral pH range another Cm species is present with an emission maximum at 602.3 nm. As discussed below, this and the peak at 604.9 nm are related to Cm sorbed on the silica surface and will be referred to in the following as \equiv SiOCm(I) and \equiv SiOCm(II).

The presence of different Cm species in solution is also confirmed by the time dependence of the emission spectra. In Fig. 2 the emission spectra of Cm(III) in 0.5 g/L silica solution at pH 6.33 are shown at different time intervals from 1.2 to 1000 μ s for which the detection time window is delayed in relation to the laser pulse. The decay of the Cm³⁺ aquoion emission (593.8 nm) is much faster than that of the component emitting at 602.3 nm. As the amount of \equiv SiOCm(II) is negligible at this pH, the emission spectra after a delay time of 500 μ s are dominated by \equiv SiOCm(I). This indicates that during the lifetime of the excited states of Cm(III) the chemical equilibrium is not reestablished. Similar dependency of the emission spectra with delay time is found at other pH values but is much less pronounced at pH > 8.

By peak deconvolution of the mixed emission spectra in 0.5 g/L silica at various pH and also different time delay, the primary spectra of the pure Cm-silica species are derived and then used to determine the contributions of individual components to a total spectrum by multivariate analysis.

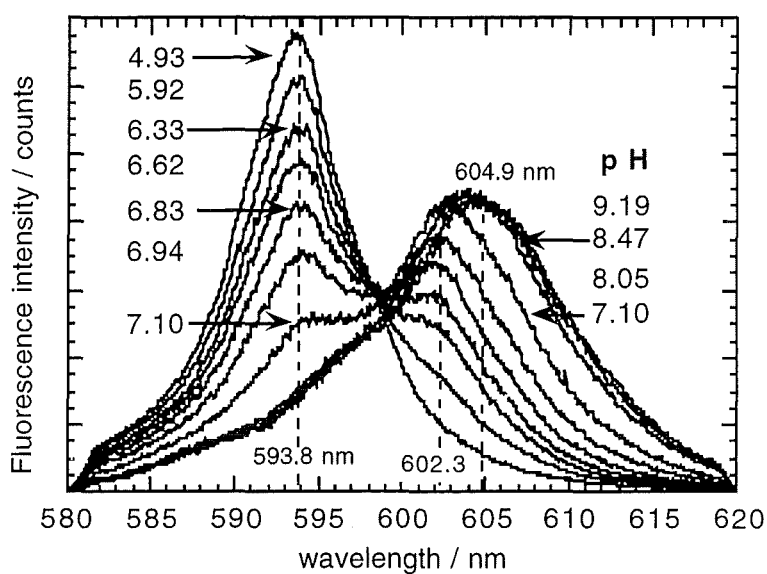


Fig. 1 Fluorescence emission spectra of Cm(III) in aqueous silica colloidal solution (0.5 g/L) at various selected pH; spectra are scaled to same peak area

Based on these results the spectra of $\equiv\text{SiOCm(I)}$ and $\equiv\text{SiOCm(II)}$ are refined iteratively. The spectrum of Cm^{3+} aquoion is taken from the solution of Cm(III) in 0.1 M HClO_4 , whereas, for the hydrolyzed species Cm(OH)^{2+} and Cm(OH)_2^+ , the emission spectra in 0.1 M HClO_4 obtained previously [12] are used. It is to note that a simultaneous peak deconvolution is not possible for all five species. Therefore, the concentrations of the hydroxo complexes relative to Cm^{3+} aquoion are calculated from the hydrolysis constants $\log \beta_1=6.67$ and $\log \beta_2=12.06$ [12], thus the problem is reduced to a 3 component system with two unknown spectra. The emission spectra of Cm^{3+} , $\equiv\text{SiOCm(I)}$ and $\equiv\text{SiOCm(II)}$ normalized to the same peak area are shown in Fig. 3. Compared to the emission spectrum of Cm^{3+} (maximum at 593.8 nm and 7.7 nm full width at half maximum (FWHM)) the peak of $\equiv\text{SiOCm(I)}$ is red-shifted by 8.5 nm to 602.3 nm (8.0 nm FWHM). The peak of $\equiv\text{SiOCm(II)}$ shows only a small shift to 604.9 nm but becomes much broader (13.2 nm FWHM) than that of $\equiv\text{SiOCm(I)}$.

If the chemical equilibrium will turn up fast during the decay of the excited Cm, the molar fraction of a Cm-species will be given just by the relative amount of its emission intensity [13]. However, from the time dependency of the emission, it must be concluded that the kinetic of the exchange reaction is slow compared to the lifetime. In this case the individual fluorescence intensity factors of each Cm-species must be taken into account for the quantitative evaluation. The total fluorescence emission F_{tot} , integrated over the wavelength region and over the total decay time, given at each pH is proportional to the total Cm concentration C_{tot} and the laser pulse energy E_0 :

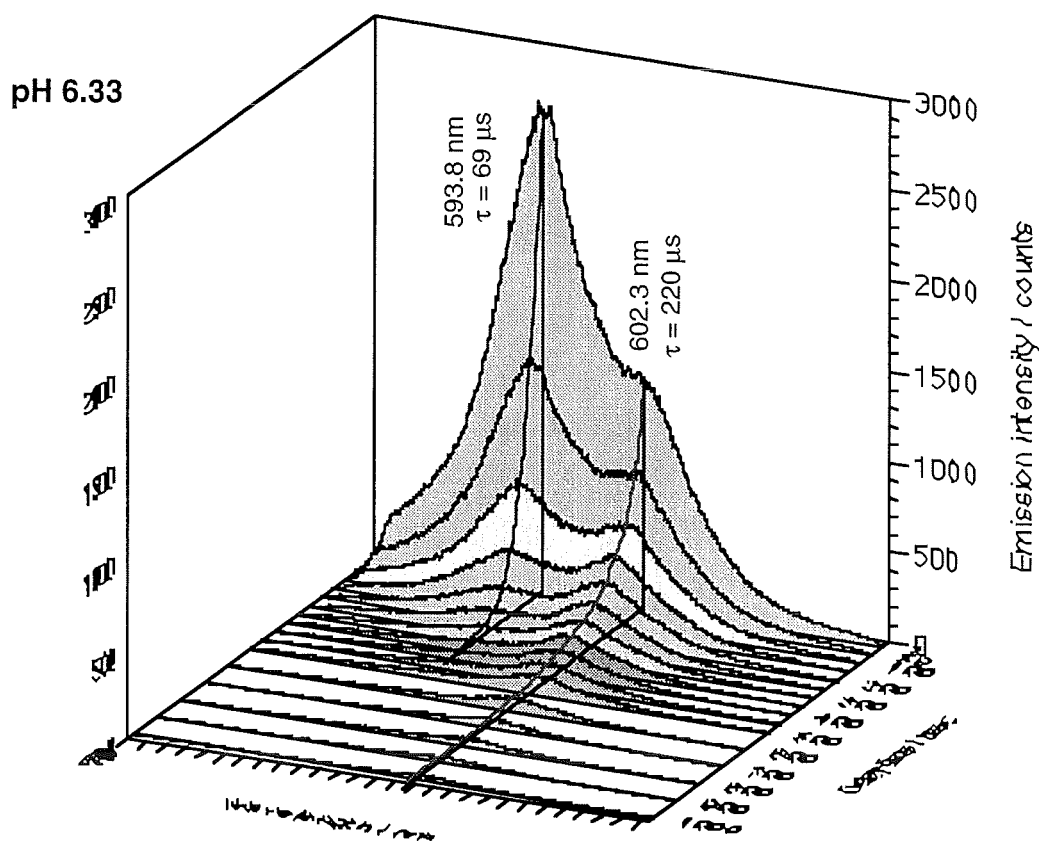


Fig. 2 Fluorescence emission spectra of Cm(III) in aqueous silica colloidal solution (0.50 g/L) at pH = 6.33 at different delay times of the detection time window in relation to the laser pulse

$$F_{\text{tot}} = E_0 \cdot C_{\text{tot}} \sum_i x_i \cdot FI_i, \quad (1)$$

where x_i is the molar fraction of the species i and FI_i is its individual fluorescence intensity factor. For direct excitation of Cm(III), FI_i is proportional to the molar absorptivity ϵ_i at the excitation wavelength, the fluorescence quantum yield Φ_i and the overall efficiency of the instrumentation. Fluorescence intensity factors are derived by fitting the total fluorescence emission normalized by laser pulse energy and total analytical Cm concentration according to eq. 1. The results relative to $FI(\text{Cm}^{3+}) = 1$ are $FI(\equiv\text{SiOCm(I)}) = 0.35 \pm 0.02$ and $FI(\equiv\text{SiOCm(II)}) = 0.82 \pm 0.03$.

Using these fluorescence intensity factors the molar fractions of the given Cm(III) species are calculated at each pH and silica concentration. In Fig. 4 the pH dependency of the species distribution is shown for Cm(III) in 0.5 g/L silica solution. Cm^{3+} aquoion is the dominating species up to pH 6.2, whereas above pH 7.3 $\equiv\text{SiOCm(II)}$ dominates. $\equiv\text{SiOCm(I)}$ is predominant within the pH range from 6.2 to 7.3, however, it is interesting to note that the amount of this species below pH 6 is higher than is to be expected from a pH dependent equilibrium between Cm^{3+} and $\equiv\text{SiOCm(I)}$. This would indicate that in the pH range from 5 to 6 small amounts of

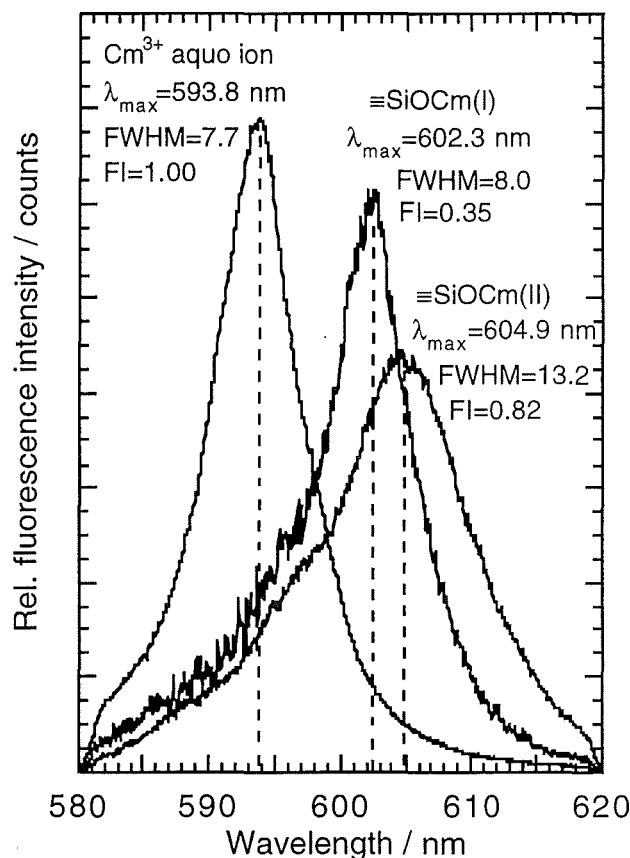


Fig. 3 Fluorescence emission spectra of Cm^{3+} aquo ion, $\equiv\text{SiOCm(I)}$ and $\equiv\text{SiOCm(II)}$ as derived by peak deconvolution; scaled to same peak area

another Cm(III) complex with an emission spectrum similar to that of $\equiv\text{SiOCm(I)}$ are present. A possible ligand is monomeric silicic acid which is formed by dissolution of silica in neutral pH range [14] and which is a strong complexant for trivalent f-element ions [15]. Presently, we are studying the complexation of Si(OH)_4 with Cm(III) to quantify the influence of this reaction on the sorption of Cm(III) onto silica. As seen from Fig. 4 hydrolysis plays a minor role in 0.5 g/L silica solution. The maximal molar fraction of Cm(OH)_2^+ calculated to present is about 6% at pH 6.3, whereas Cm(OH)_2^+ is negligible due to the strong complexation by the silica surface.

The time dependency of the emission is shown in Fig. 5 for Cm(III) in 0.5 g/L silica solution at selected pH values. Plotted is the nat. logarithm of the intensity, integrated in the wavelength range from 580 to 620 nm in a time window of 800 μs , as a function of the time delay. Except for the pure Cm^{3+} aquo ion solution non-monoexponential decay of the Cm(III) emission is observed. This indicates that more than one Cm-species are present in solution and that the exchange rate

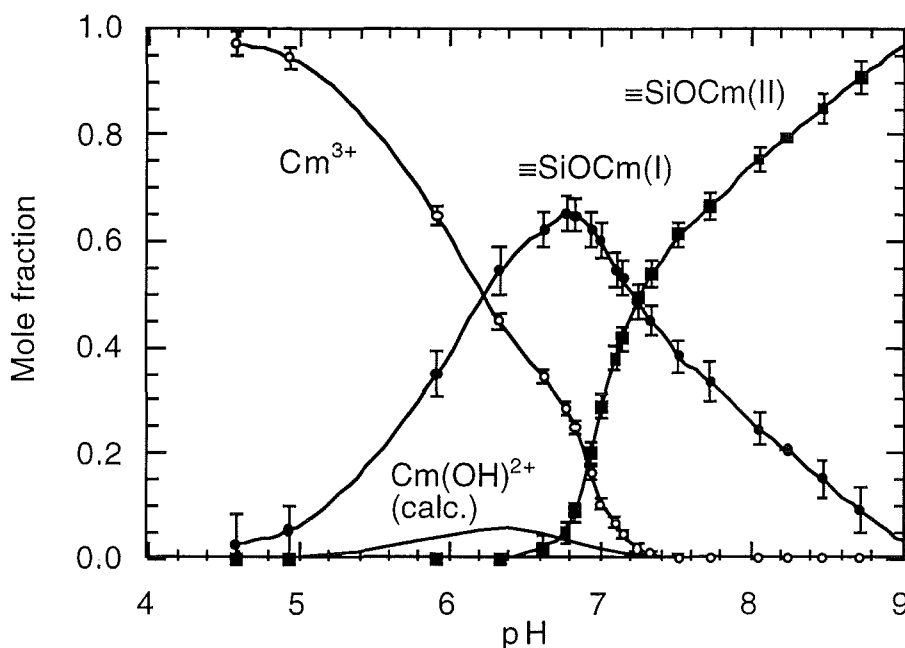


Fig. 4 Species distribution of Cm(III) in aqueous colloidal silica solution (0.5 g/L) as a function of pH

between the species in the excited state is slow compared to their life time [13]. The time dependence of the emission intensity is fitted to a multiexponential law using the equation:

$$F_{\text{tot}}(t) = F_{\text{tot}}(0) \sum_i y_i \cdot e^{-t/\tau_i} \quad (2)$$

where $F_{\text{tot}}(0)$ is the emission intensity at $t=0$, corresponding to the total fluorescence intensity, τ_i is the life time and y_i a preexponential factor of species i . This preexponential factor is related to the molar fraction and the fluorescence intensity factor.

According to the species derived from emission spectra the analysis of the decay curves yields three different characteristic life times: $68 \pm 3 \mu\text{s}$ for the Cm^{3+} , $220 \pm 14 \mu\text{s}$ for $\equiv\text{SiOCm(I)}$ and $740 \pm 35 \mu\text{s}$ for $\equiv\text{SiOCm(II)}$. A contribution by the hydrolysis species may not be resolved because of their little amounts and the small difference in lifetime compared to the Cm^{3+} aquoion.

At $\text{pH} > 8$ the preexponential factors fitted to the time dependency of the emission decay don't match the fluorescence intensity factors and the molar fractions according to eq. 1. The contribution of the species with a lifetime of $740 \mu\text{s}$ to the total emission is much lower than is to be expected from their molar fraction. This may indicate that $\equiv\text{SiOCm(II)}$ is reacting partially to $\equiv\text{SiOCm(I)}$ during the lifetime of the excited state.

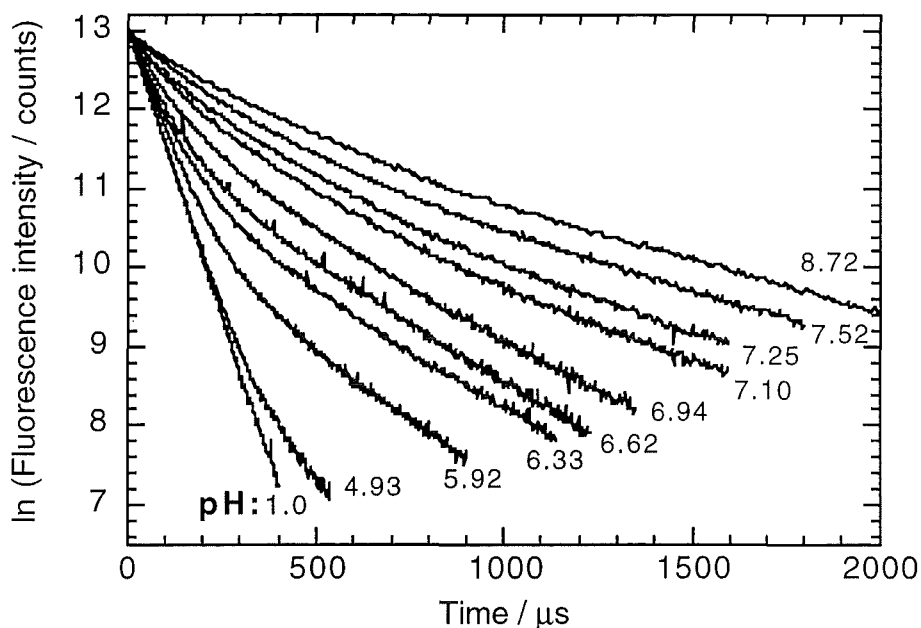


Fig. 5 Time dependency of emission decay of Cm(III) in aqueous colloidal silica solution (0.5 g/L) at selected pH values

4. Discussion

The results presented in this paper cover the characterization of the Cm species sorbed onto the silica surface by fluorescence and are summarized in Table 1. The analysis of the derived Cm species concentration as a function of the silica concentration and pH in terms of a surface complexation model will be presented elsewhere. The main results are summarized here to have a basis for the interpretation of the fluorescence properties of the sorbed species.

The formation of the first complex $\equiv\text{SiOCm(I)}$ is correlated with the concentration of deprotonated silica silanol groups and is assigned to a monodentate surface complex $\equiv\text{SiOCm}^{2+}$. This species is predominant at about pH 7. At higher pH the second complex $\equiv\text{SiOCm(II)}$ is formed, which correlates with pH but not with the total silica concentration. Based on a diffuse double layer model the stoichiometry of this surface complex is consistent with $\equiv\text{SiOCm(OH)}_2$. That means at higher pH the surface complex will be neutral.

The life time of the Cm^{3+} aquoion ($69 \pm 3 \mu\text{s}$) is increased to $\tau = 220 \pm 14 \mu\text{s}$ in the $\equiv\text{SiOCm(I)}$ and to $\tau = 740 \pm 35 \mu\text{s}$ in the $\equiv\text{SiOCm(II)}$. The increase in lifetime by complexation reflects the stepwise exclusion of water molecules from the Cm coordination environment. According to the method developed by Horrocks for Eu(III) [16] and applied later to Cm(III) [17], the number of water

molecules in the first coordination shell is calculated to be 2 ± 0.5 for $\equiv\text{SiOCm(I)}$ and about 0 for $\equiv\text{SiOCm(II)}$. According to the coordination number for Cm(III) which is about 8-9 for the Cm^{3+} aquoion the present results prove that the Cm(III) surface species are inner sphere complexes. However, the loss of most of the coordinated water is hardly compatible with the assumption of mono- or bidentate binding to the surface. Especially in the case of the second silica complex this would imply that the unhydrated Cm(III) is buried within the silica structure. This interpretation is in contrast to the thermodynamic results which suggest the formation of monodentate $\equiv\text{SiOCm(OH)}_2$. The hydroxo ligand is to be expected to have a similar quench rate on Cm(III) as coordinated water [12]. An alternative interpretation would be the reaction with other ligands, like monomeric silicic acid instead of OH^- , which will displace the coordinated water and thus increase the lifetime. However, there is no proof for such a reaction now.

Table 1. Spectroscopic characteristics of aqueous and sorbed curium species

Species	Emission (nm)	FWHM (nm) ^a	Life time (μs)	FI ^b	$n_{\text{H}_2\text{O}}$ ^c
Cm^{3+} (aq)	593.8	7.7	68 ± 3	1	8.5 ± 0.4
$\equiv\text{SiOCm(I)}$	602.3	8.0	220 ± 14	0.35 ± 0.02	2.1 ± 0.5
$\equiv\text{SiOCm(II)}$	604.9	13.2	740 ± 35	0.82 ± 0.03	≈ 0

a: Full width at half maximum

b: Fluorescence intensity factor relative to Cm^{3+} aquoion

c: number of coordinated water molecules [17]: $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.65 \cdot k_{\text{obs}} (\text{ms}^{-1}) - 0.88$

Another interesting result from this study is that the lifetime of the Cm surface complexes is considerably increased (relative to Cm^{3+} by a factor of 3.2 and 10.7, for $\equiv\text{SiOCm(I)}$ and $\equiv\text{SiOCm(II)}$, respectively). However, at the same time the fluorescence intensity factor is decreased from 1 (Cm^{3+}) to 0.35 ($\equiv\text{SiOCm(I)}$) and 0.82 ($\equiv\text{SiOCm(II)}$). For dynamic quenching the fluorescence intensity should correlate with the lifetime, as is frequently observed for species in homogeneous solution. However, a process which accounts for static quenching of organic molecules may hardly be applied to f-element ions. Because of the minor disturbance of the electronic structure of the f-elements by the chemical environment, the absorptivity and radiative decay rate will change not much on complexation. Thus a very fast non-radiative decay of a fraction of the total excited Cm must be assumed, which is not detected within the measured time window. A possible explanation would be concentration quenching of Cm at the silica surface. The distance of neighboring silanol groups on the silica surface, idealized by 1,1,1 plane of β -cristobalite[13], is about 0.5 nm. The metal loading at the highest silica concentration of 0.50 g/L is 0.6 % of all silanol sites. This would correspond to an average Cm-Cm distance of about 18

nm, which seems much too large to account for an energy transfer between neighbored Cm atoms. This would indicate that the sorbed Cm tends to cluster at the surface. The excitation states of Cm will migrate within the cluster and have a high change to be quenched immediately by an impurity present in the silica, like e.g. Fe(III).

Conclusions

For the first time, the sorption process of a metal ion at the solid/water interface was directly characterized and quantified in the trace concentration range. Time-resolved laser fluorescence of Cm(III) proved to present a versatile tool for the in-situ probing of the undisturbed equilibrium reaction of dissolved and sorbed metal species. Two different inner sphere surface complexes of Cm(III) on silica have been identified and characterized by fluorescence spectroscopy. The quantification of the sorption process by means of a surface complexation model will be subject to a forthcoming publication.

6. References

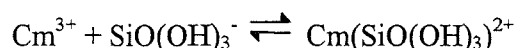
- [1] McKinley, I.G., Scholtis, A., J. Cont. Hydrol. **13**, 347 (1993).
- [2] Stumm, W., *Aquatic Surface Chemistry*, Wiley and Sons, New York (1987).
- [3] Dzombak, D.A., Morel F.M.M.: *Surface Complexation Modeling, Hydrrous Ferric Oxide*, Wiley-Interscience, New York (1990).
- [4] Östhols, E.: *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1235 (1995).
- [5] Lin, C.-F., Chang, K.-S., Tsay, C.W., Lee, D.Y., LO, S.-L., Yasunnaga, T., *Colloid Interface Sci.* **188**, 201 (1997).
- [6] Kosmulski, M., Adsorption of trivalent cations on silica, submitted to *J. Colloid Interface Sci.*
- [7] Zelewsky, A. von, Bemtgen, J.-M., *Inorg. Chem.*, **21**, 1771 (1982).
- [8] Brown, Jr., G.E., Parks, G.A., O'Day, P.A. in *Mineral Surfaces*, (ed. Vagham, D.J.), Chapman&Hall, London (1995) p.129.
- [9] Fanghänel, T., Kim, J.I., submitted to *J. Alloys Comp.*
- [10] Wimmer, H., Kim, J.I., Klenze, R., *Radiochim. Acta* **58/59**, 165 (1992).
- [11] Klenze, R., Kim, J.I., Wimmer, H., *Radiochim. Acta* **52/53**, 97 (1991).
- [12] Wimmer, H., Klenze, R., Kim, J.I., *Radiochim. Acta* **56**, 79 (1992).
- [13] Paviet, P.; Fanghänel, Th.; Klenze, R.; Kim, J. I., *Radiochim. Acta* **74**, 99 (1996).
- [14] Iler, R.K., *The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry*, Wiley-Interscience, New-York (1979).
- [15] Jensen, M.P., Choppin, G.R., *Radiochim. Acta*, **72**, 143 (1996).
- [16] Horrocks, W.De, Jr., Sudnik, D.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 334 (1979).
- [17] Kimura, T., Choppin, G. R.: *J. Alloys and Comp.* **213/214**, 313 (1994).

Komplexierung von Cm (III) mit Monokieselsäure

E. Steinle, Th. Fanghänel, R. Klenze

Zusammenfassung

Die Wechselwirkung von Curium (III) mit Monokieselsäure wurde in wäßrigen Lösungen bei einer Ionenstärke von 0,1 M in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht. Zeitaufgelöste Laser-induzierte Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) wurde benutzt um die Komplexbildungskonstante für die Reaktion



zu bestimmen. Die Spezies Cm^{3+} und $\text{Cm}(\text{SiO}(\text{OH})_3)^{2+}$ wurde durch Peakentfaltung der Fluoreszenzemissionsspektren quantifiziert. Der gemessene Wert für die Komplexbildungskonstante beträgt $\log \beta_1 = 7,4 \pm 0,2$.

1. Einleitung

In Sicherheitsstudien zur Endlagerung von radioaktiven Stoffen in Salzformationen wird unter anderem ein möglicher Wassereintrich und der damit verbundene Transport von Radionukliden in die Biosphäre berücksichtigt. Um das Migrationsverhalten von Radionukliden abzuschätzen, wurden unter anderem Untersuchungen zur Komplexierung von verschiedenen Radionukliden mit in natürlichen Gewässern vorkommenden organischen und anorganischen Komplexbildnern durchgeführt. Im Falle von Curium wurden die Hydrolyse [1, 2, 3], die Komplexierung mit Carbonat [2, 4], Chlorid [5], Sulfat [6], Phosphat [7] und mit Huminstoffen [8, 9] eingehend untersucht. Kieselsäuren als mögliche Liganden wurden dabei bisher nicht berücksichtigt.

In diesem Beitrag berichten wir über Messungen zur Bestimmung der Komplexierungskonstanten zwischen Curium (III) und dem Anion der Monokieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$ mit Zeitaufgelöster Laser-induzierter Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS).

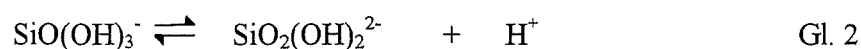
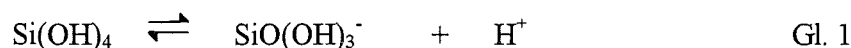
Durch Verwitterungsprozesse sind in allen natürlichen Gewässern Kieselsäuren in meßbaren Konzentrationen vorhanden. So enthält Meerwasser zwischen 0,03 mM und 0,2 mM und Flußwasser zwischen 0,02 mM und 0,6 mM Kieselsäure [10]. Die Kieselsäure in natürlichen Gewässern liegt hauptsächlich als Monokieselsäure ($\text{Si}(\text{OH})_4$) vor [11, 12], wobei einige Autoren auch die Existenz von Pyrokieselsäure ($\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$) beschreiben [13, 14].

Die Monokieselsäure ist die einfachste Kieselsäure, die nur in großer Verdünnung (< 2 mM) über einen längeren Zeitraum stabil ist. Bei höheren Konzentrationen spaltet sie intermolekular Wasser ab. Als erstes Kondensationsprodukt tritt die Pyrokieselsäure auf. Weitere Kondensation führt auf dem Weg über cyclische und käfigartige Kieselsäuren zum SiO_2 .

Sowohl H^+ als auch OH^- Ionen katalysieren die Polymerisierung. Sie ist am langsamsten zwischen pH-Werten von 2 und 3, da die Kieselsäure in diesem Bereich fast ausschließlich undissoziiert vorliegt [15].

Durch die große Neigung der Kieselsäuren zur Polymerisierung wird die Untersuchung von Metall-Kieselsäuren-Komplexen erschwert. Die einzelnen Kieselsäureoligomere sind in Lösungen nicht stabil und es bilden sich Mischungen aus, deren pK_a -Werte nicht bekannt sind.

Die Monokieselsäure ist eine schwache Säure, mit $pK_1=9,59$ ($I=0,1$ M) für die erste (Gleichung 1) bzw. $pK_2=12,96$ ($I=0,1$ M) für die zweite Dissoziationsstufe (Gleichung 2):



Literaturangaben zur Komplexbildung einiger Metallionen mit Monokieselsäure sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tab. 1: Komplexbildungskonstanten für die Metall-Monokieselsäure-Komplexbildung

Element	Methode	Ionenstärke [mol/l]	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	Lit.
Ca^{2+}	Pot. Tit.	1	$0,39 \pm 0,03$	$2,89 \pm 0,07$	16
Mg^{2+}	Pot. Tit.	1	$0,64 \pm 0,06$	$3,82 \pm 0,08$	16
Al^{3+}	Fluores.	0,01	8,38		17
Fe^{3+}	UV	0,01 - 0,08	9,53		18
Fe^{3+}	UV	0,1	8,98		19
Fe^{3+}	UV	0,1	9,34		20
Fe^{3+}	UV	0,1	8,84		21
Eu^{3+}	Ext./LF	0,1	$7,26 \pm 0,2$	$11,7 \pm 0,4$	22
UO_2^{2+}	UV	0,2	7,61		21
UO_2^{2+}	Ext.	0,2	7,11		23

Pot. Tit., Potentiometrische Titration; Fluores., Fluoreszenzspektroskopie; UV, Absorptionsspektroskopie; Ext., Extraktion; LF, Laserfluoreszenz.

2. Experimentelles

Zur Herstellung der Monokieselsäure wurde Natriumsilicat-Nonahydrat (Fisher Scientific) umkristallisiert, in der entsprechenden Menge Wasser gelöst und sofort mit 1 M $HClO_4$ (Merck) auf pH 2,5 eingestellt.

30 μ l einer Curium (97,2% ^{248}Cm , 2,8% ^{246}Cm und Spuren von ^{244}Cm) Stocklösung ($3,47 \cdot 10^{-5}$ mol/l) wurden in eine Küvette gegeben und getrocknet. Anschließend wurden 2 ml einer frisch

hergestellten $\text{Si}(\text{OH})_4$ -Lösung mit einer Ionenstärke von 0,1 M NaClO_4 (Merck) und einem pH-Wert von 2,5 zugegeben. Die $\text{Si}(\text{OH})_4$ Konzentration wurde zuvor mit einem Spektralphotometer (Varian, Cary 5) bei einer Wellenlänge von 400 nm als Molybdänkieselsäure bestimmt [24]. Zur Kalibrierung wurde ein Si-Standard (Aldrich) für die ICP verwendet. Durch Zugabe von 10^{-2} M bzw. 10^{-3} M NaOH -Lösungen (Ionenstärke 0,1 M, NaClO_4) wurde der pH eingestellt. Die pH-Messungen wurden direkt in der Küvette mit einem pH-Meter (Orion, Modell 530A) mit einer Glaselektrode (Orion, Modell Ross 8103) durchgeführt. Die Gesamtkonzentration an Curium wurde bei jedem pH-Wert mit Flüssigszintillation (LSC) ermittelt.

Um eine Konkurrenzreaktion mit Carbonat (durch CO_2 der Luft) auszuschließen, erfolgte die Probenpräparation unter 100% Ar-Atmosphäre.

Der Aufbau der Zeitaufgelösten Laser-induzierten Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) ist ausführlich in vorhergehenden Arbeiten beschrieben [1, 2].

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Spektroskopische Charakterisierung

In Abbildung 1 sind die Emissionsspektren von Curium(III) in 0,1 M NaClO_4 bei pH-Werten zwischen 4,5 und 8 dargestellt. (Für eine übersichtlichere Darstellung wurden die Spektren auf eine einheitliche Größe skaliert). Das Spektrum bei pH=4,45 zeigt die Emissionsbande von Cm^{3+} mit dem charakteristischen Peak bei 593,8 nm. Durch eine Erhöhung des pH-Wertes und die dadurch bedingte Erhöhung der Konzentration an $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ tritt eine Veränderung der Emissionsspektren ein. Zwischen pH-Werten von 4,98 und 5,44 bildet sich auf der rechten Flanke eine Schulter, das Maximum der Emissionsbande liegt noch immer bei 593,8 nm, d. h. das Curium liegt hauptsächlich als $\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$ -Ion vor. Bei pH 5,6 ändert sich das Emissionsspektrum deutlich: es zeigt sich ein Maximum bei 593,8 nm und eines bei 603,5 nm. Durch eine weitere Erhöhung des pH-Wertes wird der Anteil an freiem Cm^{3+} kleiner und somit auch das Maximum bei 593,8 nm. Ab einem pH-Wert von 6,23 ist nur noch das Maximum bei 603,5 nm zu sehen. Zwischen den pH-Werten 6,32 und 8 verändert sich die Emissionsspektren nicht mehr, d. h. ist tritt keine weitere Spezies mehr auf.

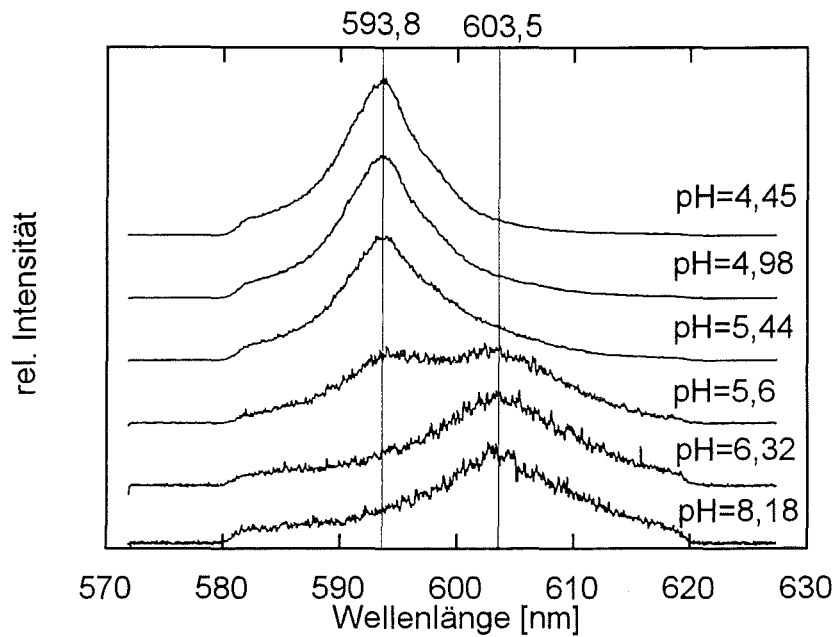


Abb. 1: Emissionsspektren von Curium mit 0,5 mM Monokieselsäure in 0,1 M NaClO₄ bei verschiedenen pH-Werten.

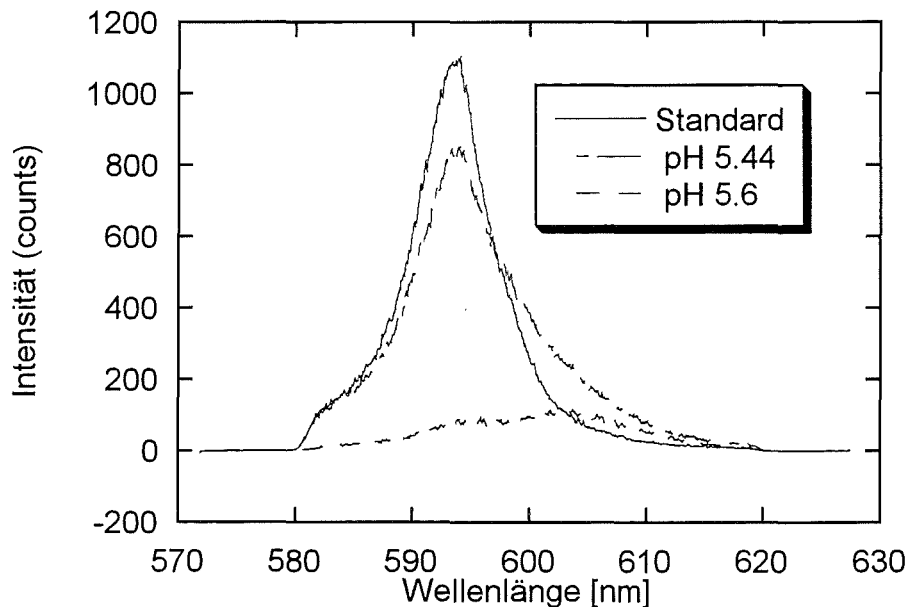


Abb. 2: Original Emissionsspektrum der Curiumkomplexierung mit Monokieselsäure bei pH 5,44 und pH 5,6 im Vergleich zu einem Curium-Standardspektrum bei pH 1.

Das Auftreten des zweiten Maximums ist mit einer starken Abnahme der Intensität der Emissionsspektren verbunden. Zum Vergleich sind in Abbildung 2 die originalen Emissionsspektren bei pH-Werten von 5,44 und 5,6 dargestellt.

Die Intensität der Emissionsspektren nimmt von 800 counts bei pH=5,44 auf unter 100 counts bei pH=5,6 ab, um bei noch höheren pH-Werten auf unter 20 counts abzusinken.

Zwischen den Aufnahmen des Emissionsspektrum bei pH-Werten von 5,44 und 5,6 liegt ein Zeitraum von ca. 15 Stunden. Außerdem sind ab pH=5,6 Kolloide in der Küvette zu sehen. Ein Vergleich der gemessenen Laserenergien (die Laserenergie wurde nach der Küvette gemessen) zwischen einer Standardlösung (Cm^{3+} in 0,1 M HClO_4) und der Curium- Kieselsäurelösung zeigt eine Abnahme der Laserenergie von 300 μJ , was auf eine Streuung des Laserlichts, verursacht durch Kolloide oder Partikel, hindeutet.

Literaturangaben zufolge sollte in diesem Konzentrationsbereich (unter 1 mM) keine Polymerisierung von Monokieselsäure stattfinden. Eine Ursache für die einsetzende Polymerisierung könnte die Zugabe von NaOH sein, wodurch es zu einer lokalen Erhöhung der OH-Konzentration kommt, die die Polymerisierung katalysiert. Iler [10] beschreibt die Möglichkeit einer Polymerisierung auch unterhalb einer Konzentration von 1 mM.

Die Auswertung der gemessenen Emissionsspektren erfolgt durch Peakentfaltung. Es zeigt sich, daß unterhalb von pH=5,44 neben dem $\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$ -Ion noch eine zweite Cm(III)-Spezies vorliegt.

Oberhalb pH=5,44 ist eine Entfaltung der Spektren nur durch die Annahme einer dritten Cm(III)-Spezies möglich, deren Mengenanteil bei pH=5,6 schon über 40% beträgt. Die Emissionsspektren der einzelnen Spezies sind in Abbildung 3 dargestellt. Zum besseren Vergleich wurde die Intensität der Spektren auf die gleiche Höhe skaliert. Das $\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$ hat ein Peakmaximum bei 593,8 nm, die zweite Spezies bei 598 nm und die dritte bei 603,5 nm.

Auffallend ist, daß die dritte Spezies zum ersten Mal sehr abrupt bei pH=5,6 mit einem Anteil von über 40% zu sehen ist. Bei allen Spektren, die bei einem geringeren pH-Wert aufgenommen wurden, konnte durch die Peakentfaltung nur zwei Spezies ermittelt werden. Das Auftreten der dritten Spezies steht im Zusammenhang mit der Abnahme der Intensitäten der Spektren und dem Auftreten von Kolloiden in der Küvette. Jensen [22] hat für den Europium-dimonokieselsäurekomplex ($\text{Eu}(\text{OSi}(\text{OH})_3)_2^+$) einen $\log \beta_2$ -Wert von 11,7 erhalten. Da man von Europium und Curium ähnliche Komplexierungskonstanten erwarten kann, sollte ein Curiumdimonokieselsäurekomplex ($\text{Cm}(\text{OSi}(\text{OH})_3)_2^+$) erst ab einem pH-Wert von 8 in merklichen Anteilen vorhanden sein. Die aus den Spektren abgeleitete dritte Cm-Spezies kann dem zufolge nicht einem Dimonokieselsäurekomplex zugeordnet werden. Daher wird angenommen, daß im Prinzip zwei Systeme vorliegen: unterhalb von pH=5,6 wurde die Komplexierung mit dem Anion der Monokieselsäure und oberhalb wahrscheinlich die Sorption an eine polymere Spezies gemessen. Daher wurden für die Bestimmung der ersten Komplexierungskonstante nur die Spektren bis pH=5,44 einbezogen.

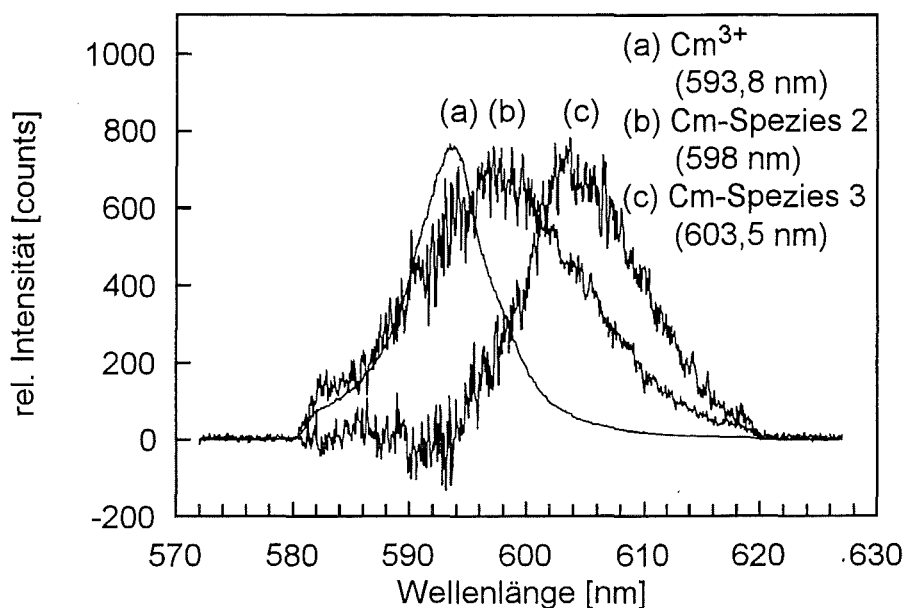
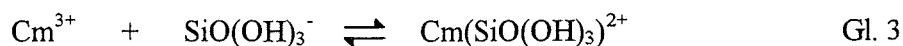


Abb. 3: Emissionsspektren der Cm(III)-Spezies.

3.2 Bestimmung der ersten Komplexierungskonstanten

Für die Komplexierung von Curium mit Monokieselsäure ist ausgehend von folgender Reaktionsgleichung



die erste Komplexierungskonstante bei einer Ionenstärke von 0,1 M durch folgende Beziehung gegeben:

$$\beta_1 = \frac{[\text{Cm}(\text{SiO}(\text{OH})_3)^{2+}]}{[\text{Cm}^{3+}] * [\text{SiO}(\text{OH})_3^-]} \quad \text{Gl. 4}$$

Das Verhältnis der Konzentrationen für den Monokieselsäurekomplex und das Cm^{3+} -Ion wurde aus den Emissionsspektren durch Peakentfaltung bestimmt. Die Konzentration des Monokieselsäureanions berechnet sich aus der eingesetzten Konzentration an Monokieselsäure ($[\text{Si}(\text{OH})_4]_{\text{tot}}$), dem K_s -Wert und der H^+ -Ionenkonzentration nach folgender Gleichung:

$$[\text{SiO}(\text{OH})_3^-] = \frac{K_s * ([\text{Si}(\text{OH})_4]_{\text{tot}} - [\text{Cm}(\text{SiO}(\text{OH})_3)^{2+}])}{K_s + [\text{H}^+]} \quad \text{Gl. 5}$$

Die Curiumgesamtkonzentration wird aus LSC-Messungen bestimmt. Es gilt:

$$[\text{Cm}]_{\text{tot}} = [\text{Cm}^{3+}] + [\text{Cm}(\text{SiO}(\text{OH})_3)^{2+}] \quad \text{Gl. 6}$$

Die aus den einzelnen Meßpunkten erhaltenen Konzentrationen für die einzelnen Substanzen sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tab. 2: Die aus den Spektren ermittelten und berechneten Daten der Untersuchung der Komplexierung von Curium (III) mit dem Anion der Monokieselsäure.

PH	$[\text{SiO}(\text{OH})_3^-]$ (mol/l)	$[\text{Cm}]_{\text{tot}}$ (mol/l)	$[\text{Cm}^{3+}]$ (mol/l)	$[\text{Cm}(\text{SiO}(\text{OH})_3)^{2+}]$ (mol/l)	$\log \beta_1$
4,98	$9,02 \cdot 10^{-9}$	$3,16 \cdot 10^{-7}$	$2,58 \cdot 10^{-7}$	$5,85 \cdot 10^{-8}$	7,4
5,04	$1,03 \cdot 10^{-8}$	$2,82 \cdot 10^{-7}$	$2,26 \cdot 10^{-7}$	$5,64 \cdot 10^{-8}$	7,38
5,07	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$2,67 \cdot 10^{-7}$	$2,11 \cdot 10^{-7}$	$5,61 \cdot 10^{-8}$	7,38
5,11	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$2,42 \cdot 10^{-7}$	$1,84 \cdot 10^{-7}$	$5,81 \cdot 10^{-8}$	7,42
5,18	$1,41 \cdot 10^{-8}$	$3,23 \cdot 10^{-7}$	$2,42 \cdot 10^{-7}$	$8,08 \cdot 10^{-8}$	7,37
5,25	$1,64 \cdot 10^{-8}$	$2,15 \cdot 10^{-7}$	$1,55 \cdot 10^{-7}$	$6,02 \cdot 10^{-8}$	7,37
5,38	$2,19 \cdot 10^{-8}$	$1,86 \cdot 10^{-7}$	$1,21 \cdot 10^{-7}$	$6,51 \cdot 10^{-8}$	7,39
5,44	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$1,75 \cdot 10^{-7}$	$1,03 \cdot 10^{-7}$	$7,18 \cdot 10^{-8}$	7,44

Der Mittelwert für die Komplexbildungskonstante beträgt:

$$\log \beta_1 = 7,4$$

Um die aufgestellte Reaktionsgleichung (Gleichung 4) zu überprüfen, wird diese logarithmiert und wie folgt umgestellt:

$$\log \frac{[\text{Cm}(\text{SiO}(\text{OH})_3)^{2+}]}{[\text{Cm}^{3+}]} = \log \beta_1 + \log [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] \quad \text{Gl. 7}$$

Die logarithmische Auftragung des Verhältnisses der $\text{Cm}(\text{SiO}(\text{OH})_3)^{2+}$ - und Cm^{3+} -Konzentrationen als Funktion der Konzentration an Monokieselsäureanion ist in Abbildung 4 dargestellt.

Aus den experimentell ermittelten Daten erhält man einen linearen Zusammenhang zwischen dem Term auf der linken Seite von Gleichung 7 und $\log [\text{SiO}(\text{OH})_3^-]$. Die Steigung der Geraden beträgt $S = 1,06 \pm 0,05$ und unterscheidet sich somit praktisch nicht von der nach Gleichung 7 zu erwartenden Steigung von 1.

Damit ist die Beschreibung der Komplexierung mit dem Anion der Monokieselsäure nach Gleichung 4 verifiziert.

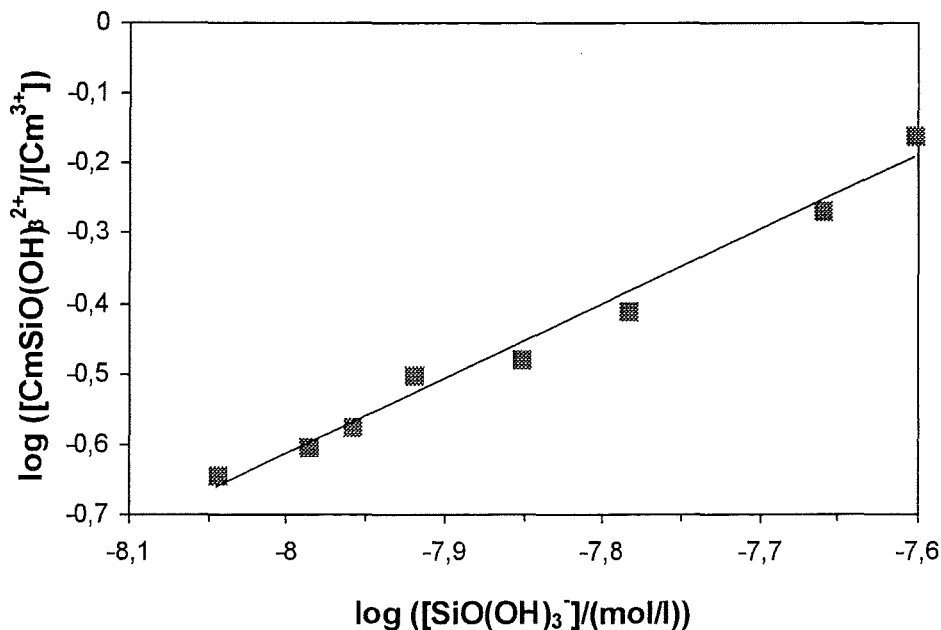


Abb.4: Logarithmische Auftragung des $[\text{Cm}(\text{SiO}(\text{OH})_3)^{2+}]$ und $[\text{Cm}^{3+}]$ Verhältnisses als Funktion der Konzentration an Monokieselsäureanion.

Bei der Bestimmung von $\log \beta_1$ wurden die unterschiedlichen Fluoreszenzintensitäten von $\text{Cm}(\text{SiO}(\text{OH})_3)^{2+}$ und Cm^{3+} nicht berücksichtigt.

Abbildung 5 zeigt die Abnahme der Fluoreszenzintensität von $\text{Cm}(\text{SiO}(\text{OH})_3)^{2+}$ bei einem pH-Wert von 5,07 in logarithmischer Darstellung als Funktion der Zeit aufgetragen. Das $\text{Cm}(\text{SiO}(\text{OH})_3)^{2+}$ zeigt keinen mono-exponentiellen Zerfall und kann nur an ein bi-exponentielles Zerfallsgesetz angepaßt werden.

$$I = I(0) * (x * e^{-t/\tau_1} + (1-x) * e^{-t/\tau_2}) \quad \text{Gl. 8}$$

$I(0)$: Emissionsintensität zum Zeitpunkt $t=0$

x : Molenbruch der ersten Zerfallskomponente

τ_1, τ_2 : Lebensdauer der Komponenten 1 und 2

Durch die bi-exponentielle Anpassung wurde für die erste Komponente (Cm^{3+}) eine Lebensdauer von $\tau_1 = 67 \mu\text{s}$ und für die zweite Komponente ($\text{Cm}(\text{SiO}(\text{OH})_3)^{2+}$) eine von $\tau_2 = 197 \mu\text{s}$ erhalten. Der Molenbruch für die erste Komponente wurde zu $x = 0,95$ bestimmt. Aus der Peakentfaltung wurde bei diesem pH-Wert ein Molenbruch von 0,8 erhalten, das bedeutet, daß möglicherweise für die Bestimmung von $\log \beta_1$ die $\text{Cm}(\text{SiO}(\text{OH})_3)^{2+}$ -Spezies zu stark berücksichtigt wurde.

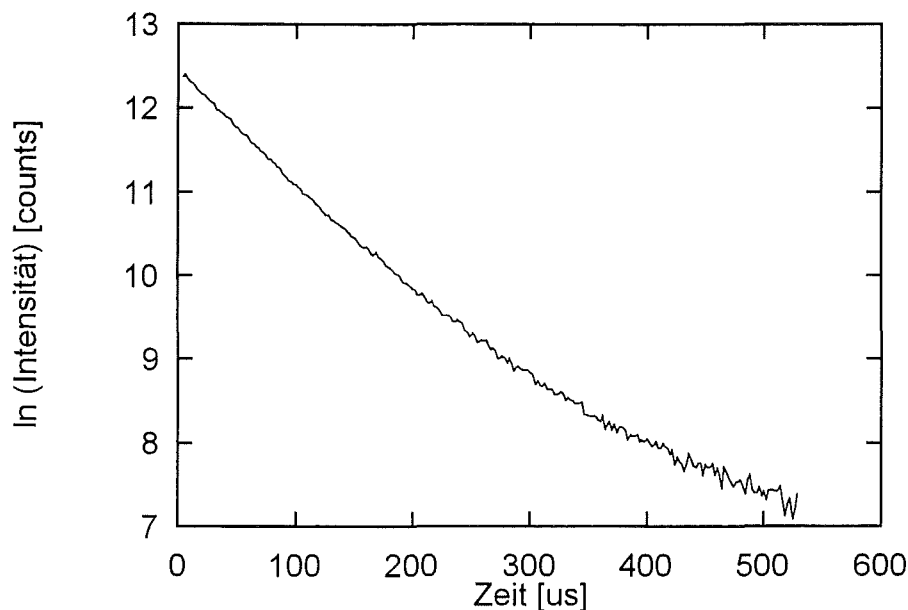


Abb. 5: Fluoreszenzzerfall in Abhängigkeit von der Zeit bei pH 5,07 mit der biexponentellen Anpassung.

Die Zunahme der Lebensdauer steht jedoch im Widerspruch zu der Abnahme der Gesamtintensitäten der Spektren, die bereits zuvor beschrieben wurde.

Die Fluoreszenzintensitätsfaktoren FI wurden durch eine Anpassung der Integrale der Emissionsspektren I_i der einzelnen Spezies nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate nach folgender Gleichung ermittelt (E =Laserenergie):

$$Cm_{tot} * E = \sum \frac{I_i}{FI_i} \quad \text{Gl. 9}$$

Aus dieser Anpassung erhält man für das Verhältnis der Fluoreszenzintensitätsfaktoren $FI(Cm(SiO(OH)_3)^{2+})/FI(Cm^{3+})$ einen Wert von 0,39. Dieser Wert ist deutlich kleiner eins und deutet damit auf eine kleinere Lebensdauer der $Cm(SiO(OH)_3)^{2+}$ -Spezies im Vergleich zum Cm^{3+} . Dies widerspricht aber dem oben beschriebenen Ergebnis der experimentellen Lebensdauerermessung ($197 \mu s$ für $Cm(SiO(OH)_3)^{2+}$ bzw. $67 \mu s$ für Cm^{3+}). Eine Erklärung für diesen widersprüchlichen Befund konnte bis jetzt noch nicht gefunden werden und muß deshalb in weiteren Experimenten untersucht und aufgeklärt werden.

Die ermittelte Komplexbildungskonstante von $\log \beta_1 = 7,4$ zeigt, daß die Komplexbildung von Curium mit Monokieselsäure nicht unbedeutend für die Migration in natürlicher Umgebung ist. Die bisherigen Untersuchungen lassen über einen Einfluß höherer, polymerer Kieselsäuren keine Aussage zu.

4. Literatur

1. Wimmer, H., Klenze, R., Kim, J. I., Radiochim. Acta 56 (1992), 79
2. Wimmer, H., Kim, J. I., Klenze, R., Radiochim. Acta 58/59 (1992), 165
3. Fanghänel, Th., Kim, J. I., Paviet, P., Klenze, R., Hauser, Radiochim. Acta 66/67 (1994), 81
4. Kim, J. I., Klenze, R., Wimmer, H., Runde, W., Hauser, W., J. Alloys and Compounds 213/214 (1994), 333
5. Fanghänel, Th., Kim, J. I., Klenze, R., Kato, Y., J. Alloys and Compounds 225 (1995), 308
6. Paviet, P., Fanghänel, Th., Klenze, R., Kim, J. I., Radiochim. Acta 74 (1996), 99
7. Morgenstern, A., *Humat und Phosphat-Komplexierung von Actinidionen im Grundwasserrelevanten pH-Bereich*, Dissertation, Universität München 1997
8. Buckau, G., Kim, J. I., Klenze, R., Rhee, D. S., Wimmer, H., Radiochim. Acta 62 (1993), 105
9. Kim, J. I., Rhee, D. S., Wimmer, H., Buckau, G., Klenze, R., Radiochim. Acta 62 (1993), 35
10. Iler, R. K., *The Chemistry of Silica*, Wiley-Interscience, New York 1979
11. Stumm, W., Morgan, J. J., *Aquatic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York 1981
12. Sjöberg, S., Journal of Non-Crystalline Solids, 196 (1996), 51-57
13. Cary, L. W., de Jong, B. H. W. S., Dipple, W. E., Geochim. Cosmochim. Acta, 46 (1982), 1317
14. Alvarez, R., Sparks, D. L., Nature 318 (1985), 318
15. Petzold, A., Hinz, W., *Silikatchemie*, Ferdinand Enke, Stuttgart 1979
16. Santschi, P. H., Schindler, P. W., J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1974), 181
17. Browne, B. A., Driscoll, C. T., Science 256 (1992), 1667
18. Reardon, E. J., Chem. Geology, 25 (1979), 339
19. Olson, L. L., O'melia, C. R., J. Inorg. Nucl. Chem., 35 (1973),
20. Weber, W. J., Stumm, W., J. Inorg. Nucl. Chem., 27 (1965), 237
21. Porter, R. A., Weber, W. J., J. Inorg. Nucl. Chem., 33 (1971), 2443
22. Jensen, M. P., Choppin, G. R., Radiochim. Acta, 72 (1996), 143
23. Satoh, I., Choppin, G. R., Radiochim. Acta, 56 (1992), 85
24. Alexander, G. B., J. Am. Chem. Soc., 75 (1953), 5655

Thermal and Thermomechanical Model Calculations

Alexandra Pudewills

Introduction

The TSS-Test involving relevant repository conditions provides measurements which could be used for the validation of calculation models and of the constitutive relations of backfill and rock salt.

The rise of the temperature, the closure of the drifts, followed by the compaction of the backfill and the resulting stresses in rock salt, are investigated numerically. Prior to the excavation of the test drifts, their thermomechanical responses were calculated using the constitutive models available at that time [1]. As data from in situ measurement became available the comparison with numerical results was made. The pre-test calculations revealed a good correspondence of measured and calculated temperatures. However, with respect to thermomechanical calculations there are some discrepancies between numerical results and measurements. A further aim of this work was to explain the reason of these discrepancies.

The numerical simulation was performed in two steps. The first step consisted in the thermal analysis. The FAST-BEST finite element code [2], specifically developed for studying the drift disposal, was used to calculate the temperature fields. The second step involved the thermomechanical analysis with the MAUS code which includes suitable material models for rock salt and crushed salt [3].

Finite element models

According to the real layout of the test a three-dimensional model for temperature calculation was developed. The model considers the finite length of drifts and the 3 m distance between the heaters. The symmetry planes cut through the center of the pillar width, and half of the drift length. The initial temperature before the heating started was assumed to be 37 C. For the two dimensional thermomechanical analysis the temperatures are interpolated from a vertical section passing through the center of the model geometry and from two further characteristic sections, respectively.

For the thermomechanical investigations a two-dimensional finite element model was chosen assuming a generalized plane strain condition. In Figure 1 the finite element mesh and the boundary conditions are shown. Symmetry conditions were assumed on the left border and a lithostatic pressure of 15 MPa at the top and right boundaries of the model.

Material models and parameters

In the analysis the thermomechanical behaviour of rock salt was approximated by a thermoelastic material model with temperature dependent steady state creep. The thermoelastic properties and the constitutive relation of the steady state creep deformation [4] are given in Table I.

In the MAUS code a material model to describe the isostatic, temperature-dependent creep consolidation of the backfill material is available. This formulation was adapted to laboratory tests at temperatures up to 200 C . Table I summarizes also the preliminary relation of the compaction rate [1] and the material properties for crushed salt.

In the calculation the thermal conductivity of the crushed salt was described as a function of temperature and porosity [1]. Tabel II summarizes the thermal conductivity,specific

heat capacity, of the rock salt, the uncompacted backfill material (i.e. at 36\% porosity) and the heater.

Results of the calculation

Numerical simulations start with the calculation of the isothermal mplacement of the electrical heaters. After about 1.4 years the backfill material and the temperature development in the drift were taken into account. The thermomechanical calculations were continued over a period of 8 years.

The temperatures produced by the heater in the backfill and salt were computed separately. Figure 2 shows the calculated isotherms in the vertical section through the middle of the test field at the time points $t = 2.5$ and 8 years. A comparison of the calculated with the measured temperatures at the heater surface and at two further measuring positions is illusrated in Fig.3. The agreement of the calculated with the measured results is good at all positions so far evaluated.

The development of the calculated and measured horizontal and vertical convergences in the central section of the test field is presented in Fig.4. The calculated drift closure rate during the isothermal period of the test and the displacements in rock salt in the regions far away from the heaters show a rather good agreement with in situ measurements. In the near fiels of the heaters the convergences are overestimated by the calculation (about 40%). A reduction of the assumed lithostatic pressure from 15 to 13 MPa, corresponding to more recent in situ evaluations by BGR, reduces the discrepancies gradually during the heated period, but enlarges

the discrepancy in the isothermal convergences. The underlying reasons could be both modelling of the test geometry (2D thermomechanical model) and the material models of rock salt and backfill. The thermal load causes faster creep closure rates of the drifts and hence increases the compaction rate of the backfill. Fig. 5 shows the decrease of the

calculated backfill porosity at two characteristic points in the drift. The porosities determined from the values of the in situ measured convergences are also plotted in this figure. The same tendency like in the drift convergence presented above can be seen.

The calculated compaction pressure in the backfill material reaches about 6 MPa after eight years of heating. A direct comparison of the calculated with the measured pressure rise can not be made yet because of two facts: Firstly, the constitutive model used for the crushed salt in the numerical analyses does not consider any deviatoric behaviour of the material, i.e. the stress remains hydrostatic through the drift cross section. Secondly, the experimental results show partly large discrepancies between corresponding positions in both drifts. However, the averaged stresses normal to the drift walls are lower than the calculated pressure by about 40%.

Regarding the stress field in the salt it should be noted that immediately after drift excavation a relatively high deviatoric stress develops in the vicinity of the drifts. After the heating starts it is slowly diminished by faster creep deformations in the rock salt and by the supporting effect of the compacting backfill. The horizontal and vertical stresses as well as effective stress histories at two positions (0.5 m from the drift wall and at the center of the pillar) are represented in Fig. 6.

Concluding remarks

The comparison of measured values with results of thermomechanical calculations shows clear differences in the drift convergence and backfill compaction, respectively, which, on the one hand may be caused by the model assumptions and constitutive equations used and, on the other hand, by the uncertainties regarding the measured values. Further calculations accompanying the TSS-test, based on a new constitutive equation for crushed salt describing both volumetric and deviatoric deformations, are planned.

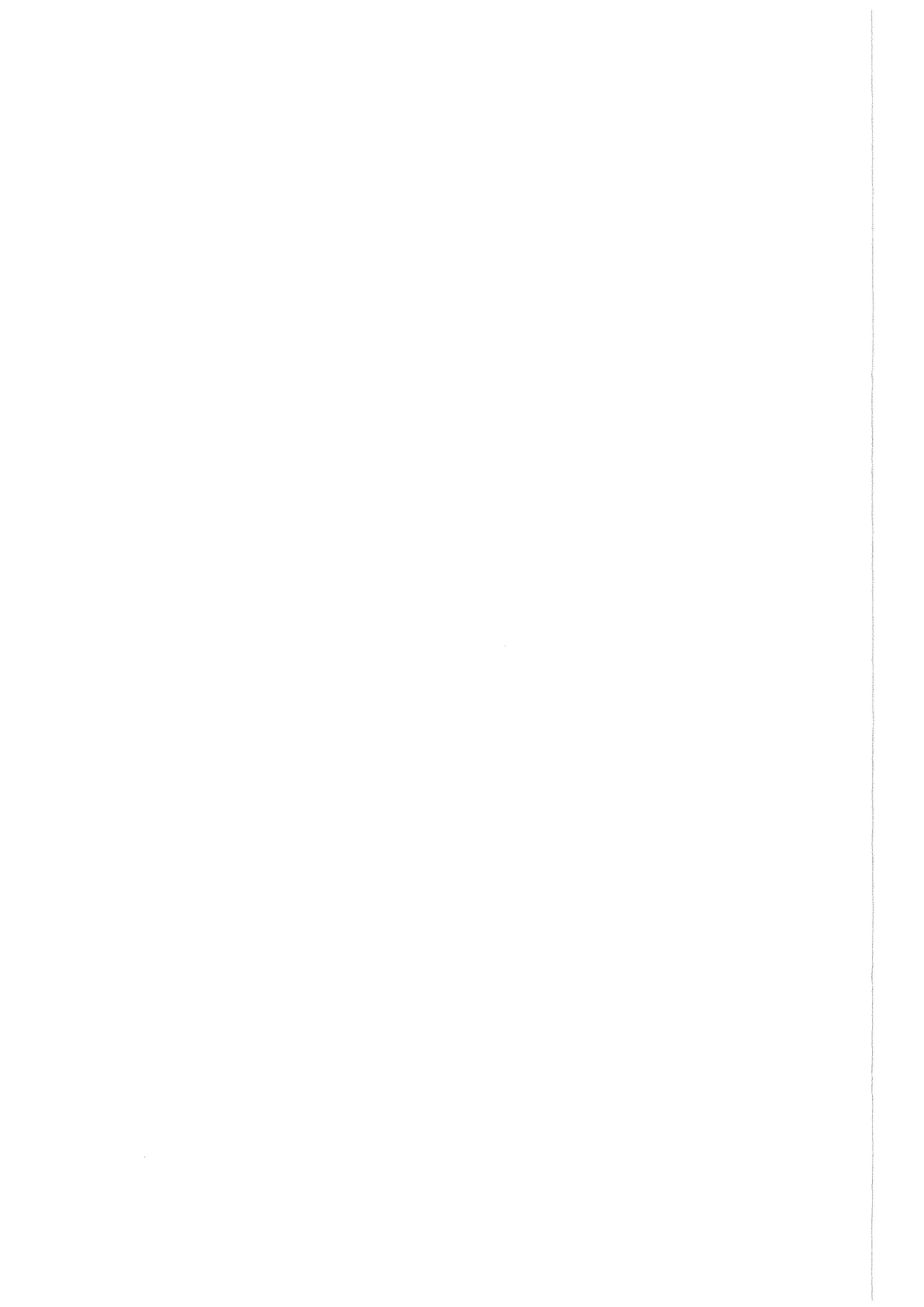
Literature

- [1] Korthaus E.: unveröffentlichter Bericht, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1991

- [2] Ploumen P.: Numerische Langzeitrechnung dreidimensionaler Temperaturfelder mit Hilfe eines speziellen Finite- Element-Verfahrens am Beispiel der Endlagerung hochradioaktiver Abfälle im Salzgestein, Dissertation an der RWTH Aachen, Feb. 1980

- [3] Albers G.: MAUS-A Computer code for Modelling Thermomechanical Stresses in Rocksalt, in Computer Modelling of Stresses in Rock, Proc. of a Technical Session Held in Brussels, EUR 9355 EN, Dec. 6-7, 1983

- [4] Wallner M., Caninenberg C., Gonther H.: Ermittlung zeit- und temperaturabhängiger mechanischer Kennwerte von Steinsalz, Proc. 4. Int. Cong. Rock Mech., Montreux, Switzerland, Sept.2-8, 1979, Vol. 1, p. 313-318, Rotterdam, Balkema, 1979



Untersuchungen zum Kompaktierungsverhalten von Versatzmaterial (Salzgrus)

E. Korthaus

Einleitung

Das Kompaktierungsverhalten des Versatzmaterials in den verfüllten Hohlräumen eines Endlagers im Steinsalz ist von wesentlicher Bedeutung für die Endlagersicherheit im Falle hypothetischer Laugenzutritte. In Modellrechnungen zur Hohraumkonvergenz und Versatzkompaktierung werden Stoffgesetze zur Beschreibung des Versatzverhaltens benötigt.

Ziel der Untersuchungen ist es, Daten zum Kompaktierungsverhalten des Referenzversatzes (Salzgrus aus der Asse mit typischer Korngrößenverteilung, ohne Laugenzusatz) zu ermitteln, insbesondere für niedrige, endlagerrelevante Verformungsraten, sowie bei Temperaturen bis 150°C, um damit eine prinzipiell bereits vorhandene Stoffgesetzformulierung (Hein, 1991) quantitativ anpassen zu können. Dabei ist sowohl das Kompaktierungsverhalten unter hydrostatischer Belastung als auch das deviatorische Verformungsverhalten unter 3-achsiger Beanspruchung von Bedeutung. Die Messungen werden mit einer speziell zu diesem Zweck entwickelten echt triaxialen Meßeinrichtung (Korthaus, Schwarzkopf, 1993; Korthaus, 1994)) durchgeführt. Auf der Basis zahlreicher Meßergebnisse wurde inzwischen ein vorläufiges Stoffgesetz erstellt (Korthaus, 1996).

Die Arbeiten werden ab 1.1.96 im Rahmen des EG-Projekts BAMBUS und dem darin enthaltenen Benchmark-Vorhaben, das eine Validierung von Salzgrus-Stoffgesetzen und von Rechencodes bezweckt, durchgeführt (Laufzeit bis 31.12.98).

Die Arbeiten im Berichtszeitraum konzentrierten sich auf die Durchführung des Benchmark-Versuchs mit der Triaxial-Anlage des INE. Zu diesem Versuch waren zuvor von allen Teilnehmern des Benchmark-Vorhabens Prognoserechnungen durchgeführt worden, wofür Meßdaten von BGR und von INE zur Anpassung der jeweils verwendeten Versatzmodelle vorgegeben waren.

Durchführung des Benchmark-Versuchs

Der Versuch war so ausgelegt worden, daß er im Rahmen der begrenzten verfügbaren Zeit sowie der experimentellen Randbedingungen der verschiedenen Teilnehmer (BGR/Hannover, GRS/Braunschweig, sowie INE) möglichst aussagekräftige Ergebnisse zur Überprüfung von Stoffgesetzen und Rechencodes liefern konnte. Es wurden hydrostatische Spannungsverhältnisse sowie eine Versuchstemperatur von etwa 25°C vorgegeben. Der Lastpfad wurde in Form von 3 analog aufgebauten Zyklen definiert, im wesentlichen jeweils bestehend aus einer Lasterhöhung mit linearer Spannungszunahme, einer ersten Kriechphase und einer zweiten mit 15% geringerer Spannung (Abb.1). Die Übergänge zu den Kriechphasen mit erniedrigter Spannung sollten dabei möglichst durch Relaxation (Kompaktionsrate null) bewirkt werden. Kurzzeitige Lastwechsel jeweils am Ende dieser 3 Kriechphasen sollten zur Bestimmung des elastischen Kompressionsmoduls durchgeführt werden. Das von allen Teilnehmern verwendete Versuchsmaterial war durch Absieben der Fraktionen oberhalb 8 mm Korn-durchmesser gegenüber dem Referenzversatz leicht modifiziert, um den Abmessungen der kleinsten Prüfeinrichtung (BGR) Rechnung zu tragen. Als Anfangsporosität in den Versuchen wurde 31 % vorgegeben.

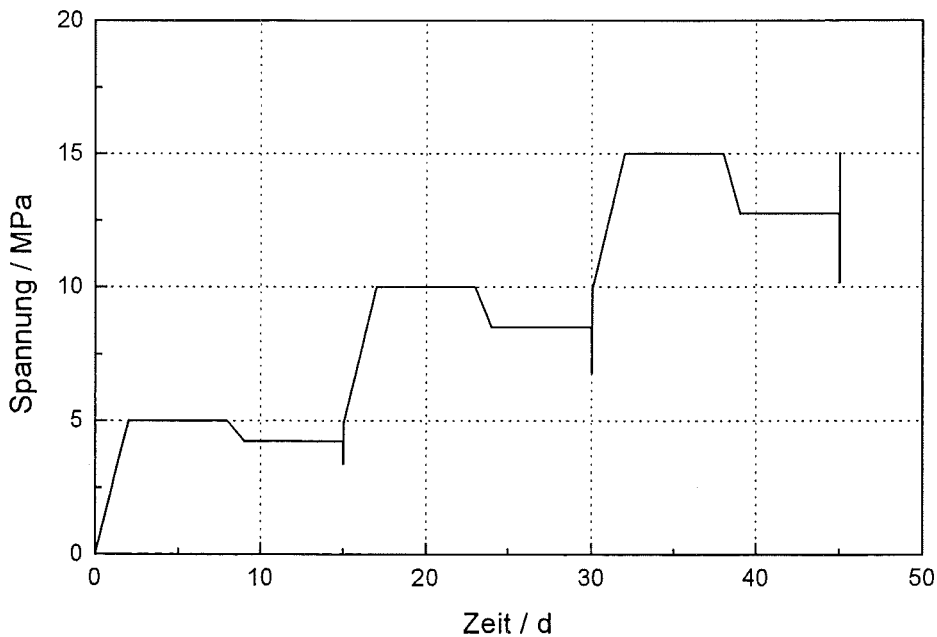


Abb. 1 Vorgegebene Belastungsgeschichte des Benchmark-Experiments

Der Versuch wurde mit der INE-Anlage weitgehend gemäß den Vorgaben durchgeführt. Die Kriechphase bei 15 MPa wurde allerdings wegen einer nach 37 Versuchstagen im x-Kanal aufgetretenen kleinen Leckage um 10 Stunden abgekürzt und der Übergang zur folgenden Kriechphase bei 12.75 MPa wurde relativ schnell vorgenommen. Dank der folgenden Stabilisierung der Leckage konnte der Versuch erfolgreich zu Ende geführt werden.

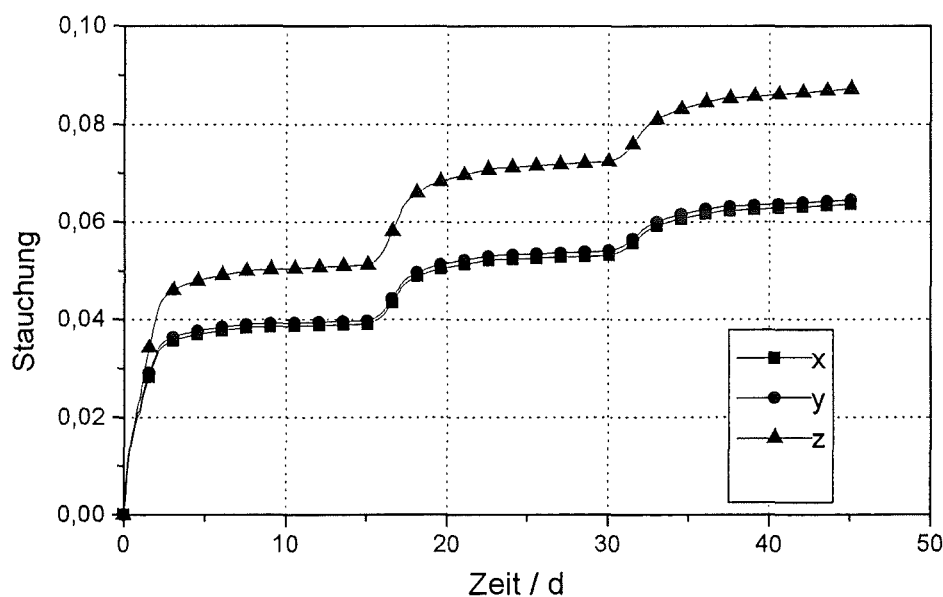


Abb. 2 Gemessener Zeitverlauf der Stauchungen im Benchmark-Experiment

In den Abbildungen 2 und 3 sind die gemessenen Verformungen und die daraus abgeleiteten Verformungsraten dargestellt. Man erkennt, daß trotz hydrostatischer Spannungsverhältnisse und völliger Symmetrie der Meßeinrichtung die Stauchungen bzw. Stauchungsraten in vertikaler (z-) Richtung deutlich größer sind als die der beiden horizontalen Richtungen. Dies wurde bereits in vielen früheren Experimenten beobachtet und wird auf eine Anisotropie des Versuchsmaterials zurückgeführt, die durch eine überwiegend horizontale Orientierung der meist flach oder länglich geformten Partikel beim Befüllen der Prüfzelle entsteht.

Die nach 45 Tagen erreichte Kompaktion ergibt sich aus diesen Messungen zu $(20.15 \pm 0.3)\%$, was einer Porosität von $(13.6 \pm 0.33)\%$ entspricht. Durch eine nachträgliche geometrische Vermessung des Prüfkörpers sowie eine Volumenbestimmung nach der Immersionsmethode

wurde eine Kompaktion von $(19.25 \pm 1) \%$ bzw. $(20.24 \pm 0.5) \%$ bestimmt, was im Rahmen der geschätzten Unsicherheiten eine gute Übereinstimmung bedeutet.

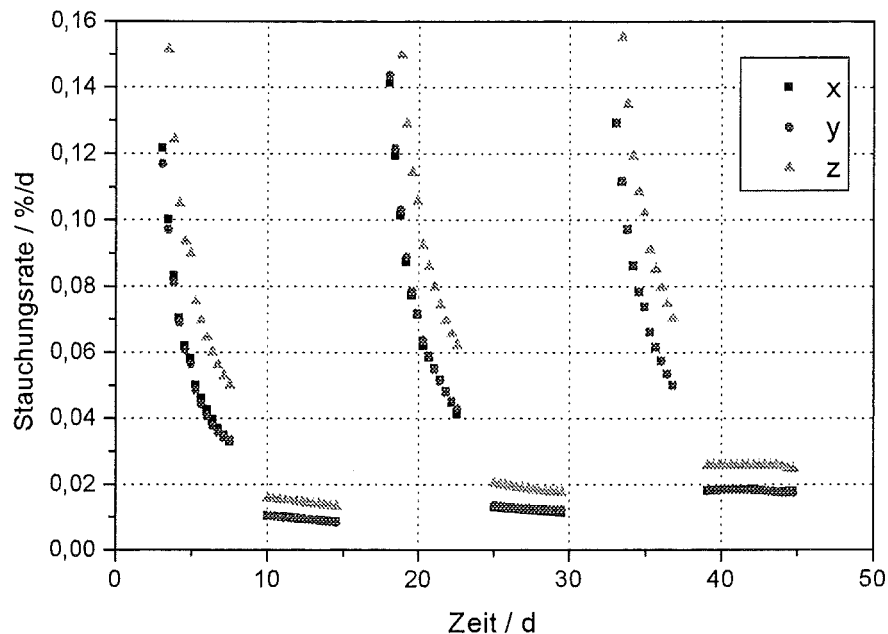


Abb. 3 Zeitverlauf der Stauchungsraten während der Kriechphasen

Die Abbildung 4 zeigt den Vergleich zwischen Experiment und INE-Prognoserechnung anhand der mittleren Stauchung. Es zeigt sich, daß – bei insgesamt befriedigender Übereinstimmung – im Experiment die Stauchung jeweils während der Spannungserhöhungen etwas schneller zunimmt als in der Rechnung, dagegen während der Kriechphasen etwas langsamer. Dies entspricht durchaus der Erwartung, da das in der Rechnung verwendete Stoffgesetz die bei hoher Kompaktionsrate bzw. bei schneller Lasterhöhung auftretenden visko-plastischen Verformungen und transienten Kriechanteile nicht berücksichtigt (diese sind unter Endlagerbedingungen nicht relevant). Der im Experiment langsamere Anstieg der Stauchung in den Kriechphasen erklärt sich dann aus der kleineren aktuellen Porosität. Bei gesonderter Berechnung der Kriechphasen mit angepaßten Startporositäten erhält man eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment.

Aus dem Verhältnis VR der Kompaktionsraten vor und nach den Spannungsabsenkungen und dem Verhältnis VS der Spannungen lassen sich unter Verwendung der Beziehung

$$n = \log(VR)/\log(VS)$$

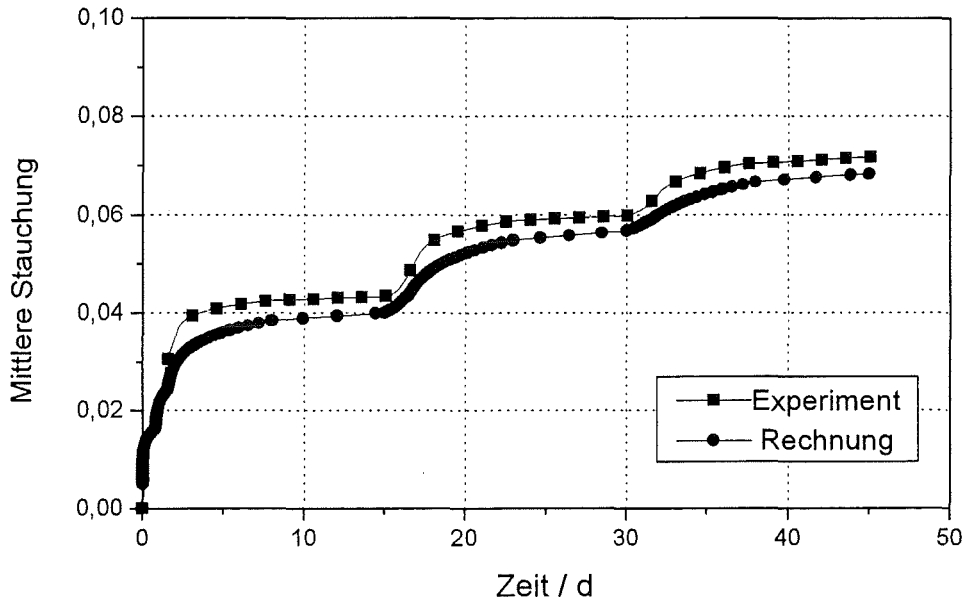


Abb. 4 Mittlere Stauchung: Vergleich zwischen Prognoserechnung und Experiment

Werte für den Spannungsexponenten n ermitteln (bei Voraussetzung eines Potenzgesetzes für die Spannungsabhängigkeit). Aus den Ergebnissen ergeben sich für die 3 Zyklen Werte von 6.62, 6.29 und 5.64. Dies liegt innerhalb des Streubereichs der entsprechenden Ergebnisse aus früheren Messungen des INE, die zur Beibehaltung eines Wertes von 5 (in Anlehnung an das Kriechverhalten des kompakten Salzes) geführt hatten.

Aus den kurzzeitigen Lastwechseln am Ende der ersten 2 Zyklen sowie aus der Lastabsenkung im letzten Zyklus ergaben sich elastische Kompressionsmoduli von 3590, 5180 und 5360 MPa (bei Porositäten von 21.2, 16.9 und 14.0 %).

Schlußfolgerungen

Die Ergebnisse des Benchmark-Versuchs zur Salzgruskompaktion mit der triaxialen Meßeinrichtung des INE entsprechen voll den Erwartungen, wie sie aus Modellrechnungen unter Verwendung des vorläufigen, auf den bisherigen INE-Messungen basierenden Stoffgesetzes resultieren. Sie zeigen erneut eine wesentliche Diskrepanz zu dem aus Oedometermessungen der BGR abgeleiteten Stoffgesetz, das einen Spannungsexponenten von etwa 17 impliziert.

Der Vergleich mit den Benchmark-Versuchen der anderen Teilnehmer (BGR, GRS) kann z.Z. nur eingeschränkt und vorläufig angestellt werden, da die vorliegenden Ergebnisse wegen verschiedener technischer Probleme bei der Versuchsdurchführung noch zu ungenau sind und durch zusätzliche Messungen und Auswertungen überprüft und verbessert werden sollen.

Es kann vorerst nur festgestellt werden, daß der relative Verlauf der Kompaktion nach Aufbringen der Anfangsbelastung bei allen Teilnehmern sehr ähnlich ist, jedoch wesentliche Unterschiede in den Absolutwerten zu verzeichnen sind, deren Ursache noch aufzuklären ist.

Bezüglich des Verhaltens der Kompaktionsraten bei den Lastabsenkungen ist festzustellen, daß die vorläufigen Ergebnisse der GRS auf einen Spannungsexponenten in der Nähe von 5 deuten, entsprechend den bisherigen Ergebnissen des INE. Die Ergebnisse der BGR weisen zu große Unsicherheiten auf, um hierzu eine eindeutige Aussage zu erlauben.

Messungen zur Bestimmung des elastischen Kompressionsmoduls wurden von den anderen Teilnehmern nicht durchgeführt bzw. waren wegen mangelnder Meßgenauigkeit nicht erfolgreich, so daß hier kein Vergleich möglich ist.

Literatur:

Hein, H.J., (1991): *Ein Stoffgesetz zur Beschreibung des thermomechanischen Verhaltens von Salzgranulat*, Dissertation RWTH Aachen.

Korthaus, E., Schwarzkopf, W., (1993): *Eine triaxiale Meßeinrichtung zur Untersuchung des Kompaktierungsverhaltens von Salzgrus*, KfK 5211.

Korthaus, E., (1994): *Triaxiale Messungen zum Kompaktierungsverhalten von trockenem Salzgrus bei erhöhten Temperaturen*, KfK 5435.

Korthaus, E.: *Consolidation and Deviatoric Deformation Behaviour of Dry Crushed Salt at Temperatures up to 150 °C*, 4th Conference on the Mechanical Behaviour of Salt, Montreal, Juni 1996

Modellrechnungen zu Umlösevorgängen bei Laugenströmungen im Endlagernahbereich

E. Korthaus, Th. Könnecke

Einleitung

Sicherheitsstudien für Endlager im Steinsalz müssen hypothetische Störfälle durch einen Laugenzutritt zu den eingelagerten Abfällen und einen Weitertransport der möglicherweise kontaminierten Laugen bis ins Grundwasser betrachten. Dabei können Umlösevorgänge aufgrund von Temperaturgradienten und unterschiedlicher Zusammensetzung des anstehenden Salzes eine wesentliche Rolle spielen, da sie Permeabilitätsänderungen in den durchströmten Wegsamkeiten verursachen sowie die Laugenzusammensetzung beeinflussen. Letzere ist für die für Nuklidrückhaltung durch geochemische Prozesse im Endlagernahbereich von Bedeutung.

Ziel des Vorhabens ist die Durchführung von Modellrechnungen und Parameterstudien zu möglichen Laugenbewegungen durch Einlagerungsörter, Verschlüsse und Wegsamkeiten im Salz unter Berücksichtigung von Umlösevorgängen sowie von Konvergenzeffekten, die ebenfalls einen großen Einfluß auf die Permeabilität der Wegsamkeiten haben und außerdem einen Antrieb für Laugenbewegungen darstellen.

Zu diesem Zweck soll ein Rechenprogramm erstellt werden, das die Laugenströmung und den Stofftransport durch eine Folge von einzelnen Wegsamkeiten in 1-dimensionaler Geometrie beschreibt sowie die Umlösevorgänge über eine thermodynamische Modellierung der Fest-Flüssig-Gleichgewichte berücksichtigt. Die Konvergenzeffekte, die in der Realität auf komplexe Weise von den thermo-hydromechanischen Verhältnissen im System abhängen, sollen dabei in geeigneter Näherung berücksichtigt werden, wie dies auch in bestehenden Performance Assessment Programmen erfolgt.

Längerfristig ist an eine Ankopplung des Nuklidtransports an die so ermittelten Laugenbewegungen gedacht, um damit Einflüsse des Nahbereichsszenarios oder der geochemischen Modellierung des Nuklidtransports auf die Freisetzung aus dem Endlagernahbereich zu untersuchen.

Entwicklung des Programms TRANSAL

Als Vorbereitung zur Erstellung des Programms TRANSAL (Transport im Salz) wurden das Programm KLUK (Kopplung von Laugenbewegung, Umlösung und Konvergenz) entwickelt, das die Salzlösung auf einfache Weise über die Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration von Kochsalz berücksichtigt, sowie der Speziationscode SPEZI, ein durch Einbau des Pitzer-Formalismus für die Behandlung konzentrierter Salzlösungen erweiterter Programmteil des Codes THCC (Carnahan, 1991). Die Ausstattung von SPEZI mit einer vorläufigen Datenbasis für das hexäre System der ozeanischen Salze für Temperaturen bis 200°C ermöglichte erste Testrechnungen anhand typischer Laugenzusammensetzungen sowie Vergleiche mit dem Programmsystem PITZER (Könnecke, 1995) zur Modellierung von Elektrolytlösungen.

Im Berichtszeitraum wurde mit der Kopplung des Codes SPEZI mit dem 1-dimensionalen Stofftransport-Code DIFMOD, einem Programmteil des gekoppelten Transport-Speziations-Codes TRANS_EQL (Kienzler, 1995) ein weiterer Schritt für die Entwicklung des Codes TRANSAL realisiert.

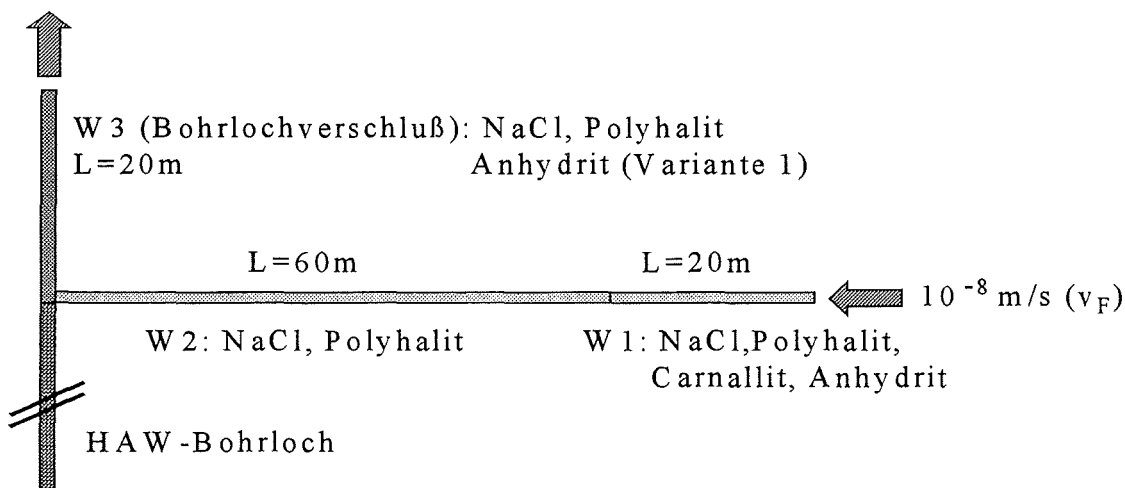
Wie auch in TRANS_EQL wurde die Kopplung zwischen Stofftransport- und Speziationsrechnung inkrementell iterativ vorgenommen. Innerhalb dieses Schemas soll nun die weitere Kopplung mit KLUK zur gleichzeitigen Modellierung der Laugenströmung und der Konvergenzeffekte durchgeführt werden.

Mit der vorliegenden Ausbaustufe wurden Testrechnungen sowie Vergleichsrechnungen zu KLUK anhand einfacher Modellfälle durchgeführt. Da durch die Kopplung von SPEZI und DIFMOD allein noch keine Rückwirkung der auftretenden Umlösungen auf die Strömung modelliert wird, war dies auf Fälle mit konstanter Filtergeschwindigkeit beschränkt. Die

Vergleiche mit KLUK wiederum konnten nur anhand des binären Systems Na-Cl und ohne Berücksichtigung von Dispersion angestellt werden.

Testrechnungen

Die Test- und Vergleichsrechnungen wurden am Beispiel eines einfachen Szenarios für einen Laugenzutritt am oberen Ende eines HAW-Bohrlochs durchgeführt. Die Abb.1 zeigt eine schematische Darstellung. Für die 3 Wegsamkeiten W1 – W3 wurde ein gleicher Querschnitt und eine Porosität von 2% angenommen. Es wurden 2 Varianten betrachtet, die sich in der Anwesenheit von Anhydrit im Bodenkörper von W3 unterscheiden. Generell wurde für die Wegsamkeiten angenommen, daß die Salze des Bodenkörpers unbegrenzt zur Verfügung stehen. Das zugrundegelegte orts- und zeitabhängige Temperaturfeld erreicht nach 100 a am Bohrlochende eine Temperatur von 115°C.



In Abb.2 ist der Vergleich zwischen den Codes KLUK und TRANSAL anhand des entlang der Wegsamkeit nach 100 a ausgefallenen bzw. aufgelösten (negative Werte) NaCl dargestellt.

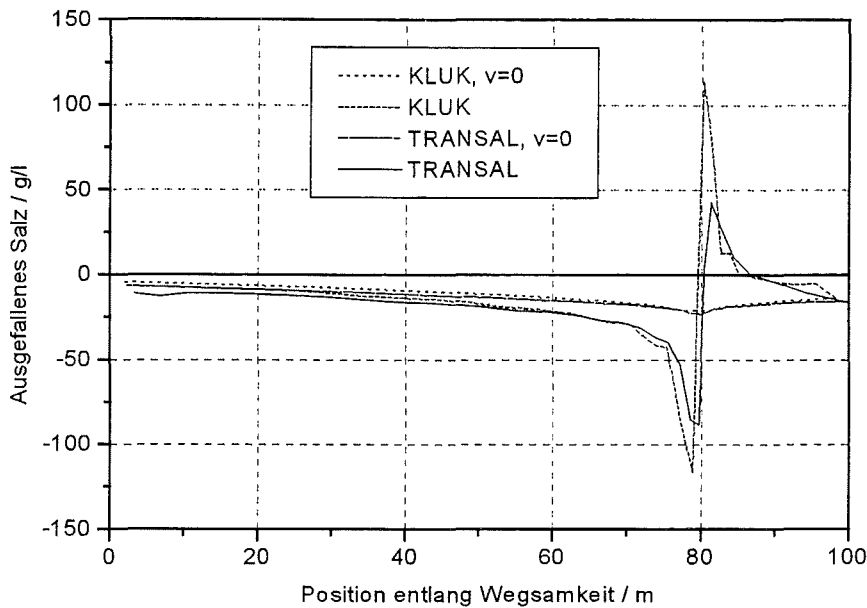


Abb. 2 Vergleich von KLUK und TRANSAL anhand des nach 100 a ausgefallenen Salzes
 Um den Effekt der Strömung zu veranschaulichen, sind zusätzlich die entsprechenden Verläufe gezeigt, die sich bei verschwindender Geschwindigkeit ergeben, d.h. allein durch die zeitliche Änderung der Temperaturen. Bei vorhandener Strömung zeigt sich über den größten Teil des Weges eine gute Übereinstimmung, dagegen sind in unmittelbarer Nähe des Bohrlochs, d.h. im Bereich der größten Temperaturgradienten, deutliche Unterschiede zu verzeichnen, deren Ursache noch nicht geklärt ist.

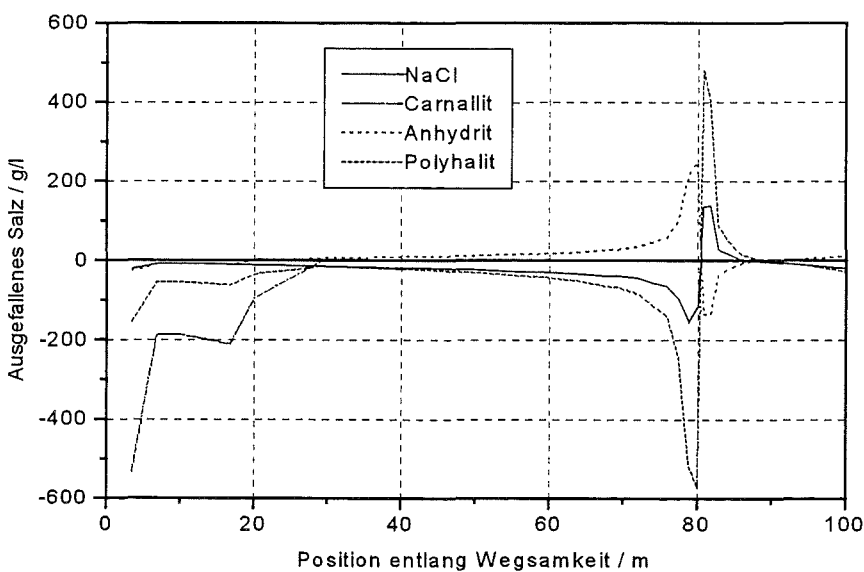


Abb. 3 Salzlösungen nach 100 a bei Variante 1 (mit Anhydrit in Abschnitt W3)

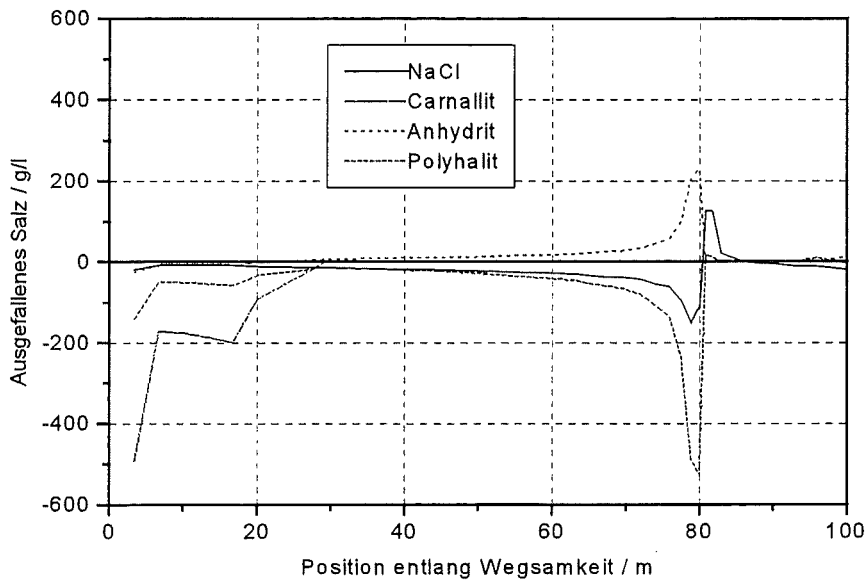


Abb. 4 Salzlösungen nach 100 a bei Variante 2 (kein Anhydrit in Abschnitt W3)

Die Abbildungen 3 und 4 zeigen die entsprechenden Verläufe aus den Testrechnungen mit TRANSAL für die beiden genannten Varianten. Man sieht, daß bei der angenommenen unbegrenzten Verfügbarkeit die Auflösung von Polyhalit in Bohrlochnähe dominiert. Die Wiederausfällung im Bereich von W3 findet nur im Falle der ersten Variante statt, da dafür Anhydrit benötigt wird, welches in W2 im Zuge der Polyhalitauflösung ausfällt. Es steht in W3 nur bei Variante 2 wegen des angenommenen Bodenkörpers zur Verfügung.

Die Entwicklung der Laugenzusammensetzung (mol/kgH₂O) ist in der folgenden Tabelle beispielhaft anhand der Ionenkonzentrationen am Ende von W1 zu Beginn der Rechnung (bei 40°C), sowie am Ende von W2 und in der Mitte von W3 nach 100 a (T=115 bzw. 93°C) aufgezeigt:

	W1	W2	W3 (Var.1)	W3 (Var.2)
Na ⁺	0.55	1.115	0.94	0.93
K ⁺	0.73	1.031	0.9	0.96
Mg ⁺⁺	4.08	4.079	4.06	4.1
Ca ⁺⁺	.0059	.0052	.0054	.0022
SO ₄ ⁻⁻	.043	.2335	.138	.217

Diese Beispiele zeigen, daß bei Strömungen im Temperaturgradienten zumindest bei hinreichender Verfügbarkeit von Polyhalit wesentlich mehr Salz aufgelöst und evtl. wieder ausfallen kann als man bei der einfachen Betrachtung von NaCl allein findet.

Literatur

Carnahan, C.L., "Numerical Simulations of Heterogeneous Chemical Reactions Coupled to Fluid Flow in Varying Thermal Fields", LBL-31018 (1991)

Könnecke, Th., "Entwicklung eines flexiblen, nutzerfreundlichen Programmsystems für thermodynamische Berechnungen und Modellierungen an Elektrolytlösungen", Dissertation TU Bergakademie Freiberg (1995)

Kienzler, B., "A Coupled Migration/Speciation Code – Demonstrated by Modeling the Migration of Americium in a Column", Proc. Int. Conf. On Mathematics & Computations, Reactor Physics & Environ. Analysis, Portland, Or, USA (1995)

Modellierung des geochemischen Milieus in einem Endlager im Steinsalz bei Anwesenheit von Zement.

B.Kienzler

1. Stand der geochemischen Zementmodellierung

Ziel der geochemischen Modellierung im Zusammenhang mit Zement im Endlager ist die Vorhersage des pH Wertes, der Zusammensetzung der Porenflüssigkeiten und des Auftretens und der Zusammensetzung von festen Phasen. Der pH hat einen wesentlichen Einfluß auf die Löslichkeit von Radionukliden aus der Abfallmatrix. Die Speziation der Radionuklide hängt stark von der Zusammensetzung der Lösungen ab, so können unterschiedlich mobile Radionuklid-spezies entstehen, deren Migrationseigenschaften sowohl von den gelösten Spezies als auch von der Verfügbarkeit von sorbierenden festen Phasen abhängen. Entsprechende Modellrechnungen wurden hauptsächlich für schweizerische und englische Endlagerkonzepte durchgeführt. In beiden Fällen wird ein Grundwasserfluß durch ein Endlager mit zementierten Abfällen unterstellt, der zur Korrosion und zur Umsetzung des Zementes führt. Im allgemeinen ist das Ergebnis dieser Modellrechnungen eine Vorhersage über die Veränderung des pH im Porenraum des Endlagers als Funktion des ausgetauschten Grundwasservolumens^{1,2}. Die Angabe erfolgt meist in Einheiten des verfügbaren Porenvolumens.

Während die Löslichkeiten zahlreicher Phasen, wie sie in Tabelle I aufgeführt sind, einfach mit den verfügbaren geochemischen Codes beschrieben werden können, erfordert die Beschreibung einiger Phasen wie die Calcium-Silikat-Hydrat Phasen (CSH) oder die Calcium-Aluminat-Hydrat ($C_3AH_6 - C_3ASH_4$) die Verwendung von sogenannten "solid solution" Modellen, wie sie z.B. in EQ3/6 implementiert sind. In der internationalen Literatur wurden mehrere Löslichkeitsmodelle für CSH-Phasen vorgeschlagen: Das Modell von Rimstidt³, beschreibt die thermodynamischen Eigenschaften des CSH als Summe der Beiträge von Polyedern. In diesem Modell wird durch Multiregression die Beiträge der Komponenten Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, SiO_2 , MgO , $Mg(OH)_2$, CaO , Na_2O , K_2O , H_2O , FeO , $Fe(OH)_2$ und Fe_2O_3 auf die gesamte freie Energie (ΔG_f^0) und Bildungsenthalpie (ΔH_f^0) bestimmt. Mit diesen Daten können dann ΔG_f^0 und ΔH_f^0 von anderen Silikatphasen aus der gewichteten Summe der Beiträge der verschiedenen Oxide abgeschätzt werden. Die freie Energie und die Bildungsenthalpie ergeben sich als Summen $\Delta G_f^0 = \sum n_i \cdot g_i$, wobei n_i die Anzahl der Mole des jeweiligen Oxids (Hydroxids) in der Formel und g_i die entsprechende molare freie Energie dieser Komponenten (bezogen auf 1

Mol) darstellt. Für ΔH_f^0 gilt eine analoge Beziehung. Diese Art der Beschreibung liefert thermodynamische Eigenschaften für viele Silikatphasen, welche zu komplex oder zu wenig rein sind, um thermodynamische Daten kalorimetrisch zu ermitteln.

Tabelle I Löslichkeitsmodelle für Zement Hydratphasen ⁴

Phase	Löslichkeitsmodell	Anmerkungen
Ca(OH) ₂	einfacher K _{sp} Wert	gut definierte Löslichkeit: kongruent
CSH	Drei Löslichkeitsbereiche, die von Verhältnis Ca/Si der festen Phase abhängen. Wird durch 3 feste Phasen definiert: Si gel, CaH ₂ SiO ₄ und Ca(OH) ₂	Kompliziertes inkongruentes Lösungsverhalten, abhängig vom Ca/Si Verhältnis.
C ₃ AH	einfacher K _{sp} Wert	einigermaßen definierte Löslichkeit: kongruent
C ₃ AH ₆ - C ₃ ASH ₄	Solid solution Modell mit Mischungslücke	Löslichkeiten wenig bekannt
C ₂ ASH ₈	einfacher K _{sp} Wert	Löslichkeit wenig bekannt wahrscheinlich kongruent
CaSO ₄ ·2H ₂ O	einfacher K _{sp} Wert	gut definierte Löslichkeit: kongruent
AFt	einfacher K _{sp} Wert	einigermaßen definierte Löslichkeit: kongruent
AH ₃	einfacher K _{sp} Wert	gut definierte Löslichkeit: kongruent
M ₄ AH ₁₀	einfacher K _{sp} Wert	Löslichkeit wenig bekannt wahrscheinlich kongruent
MH	einfacher K _{sp} Wert	gut definierte Löslichkeit: kongruent

2. Arbeiten des INE zur Zementmodellierung

Geochemische Modellrechnungen im INE werden mit Hilfe des geochemischen Gleichgewichts Codes EQ3/6 durchgeführt, der die thermodynamischen Gleichgewichte zwischen Lösungen und festen Phasen berechnet. Die Modellrechnungen werden in mehreren Stufen durchgeführt:

1. Berechnung der Gleichgewichte der NaCl Lösung bzw. Q-Lauge mit dem Portlandit des Zements.
2. Entwicklung der Beschreibungsbasis und Modellierung der Löslichkeit der CSH Phasen bei geringer Ionenstärke.
3. Übertragung dieses CSH Modells auf NaCl Lösung bzw. Q-Lauge.
4. Entwicklung der Beschreibungsbasis und Modellierung der Löslichkeit der Calcium-Aluminium-Silikat-Hydrat Phasen.

Die folgenden Rechnungen beziehen sich auf die Punkte 1 bis 3. Die Entwicklung der Beschreibungsbasis und die Modellierung der Löslichkeit der Calcium-Aluminium-Silikat-Hydrat Phasen ist bisher noch nicht implementiert und bedarf der weiteren Bearbeitung.

2. 1 Portlanditgleichgewicht in NaCl Lösung bzw. in Q-Lauge

Tabelle 2: Berechnete Zusammensetzung der Salzlösungen

	Q-Lauge mol / kg Wasser	NaCl Lösung mol / kg Wasser
Cl ⁻	9.24	6.10
Mg ²⁺	4.75	
SO ₄ ²⁻	0.39	
Na ⁺	0.30	6.10
K ⁺	0.22	
pH	6.08	-
Ionenstärke	15.17 molal	6.10 molal
Aktivität des Wassers	0.46	0.75

Für die folgenden Betrachtungen wurde von einer reinen NaCl Lösung bzw. von Q-Lauge ausgegangen. Die Zusammensetzung der Lösungen ist in Tabelle 2 aufgeführt. Zur Beschreibung der Q-Lauge wurde eine Lösung im Gleichgewicht mit Halit berechnet.

Da für die in der 1. Stufe der Modellierung angestellten Betrachtungen die Silikatsättigung des Systems keine Rolle spielt, wurde der Zement ausschließlich durch die Portlandit Phase beschrieben. Unterstellt man für den Zementstein der Abfallprodukte einem typischen Wasser/Zementwert von 0.4 und die Phasenzusammensetzungen mit den Reaktionsgleichungen für die beiden Phasen aus Tabelle 3, ergibt sich die Portlandit-Konzentration im festen Zementstein zu 28.7 Gew.%.

Die folgenden Rechnungen wurden mit EQ3/6 Rel. 7.2a und der zugehörigen HMW Datenbasis für T=25°C durchgeführt. Folgendes Szenario wurde für die Berechnungen zu Grunde ge-

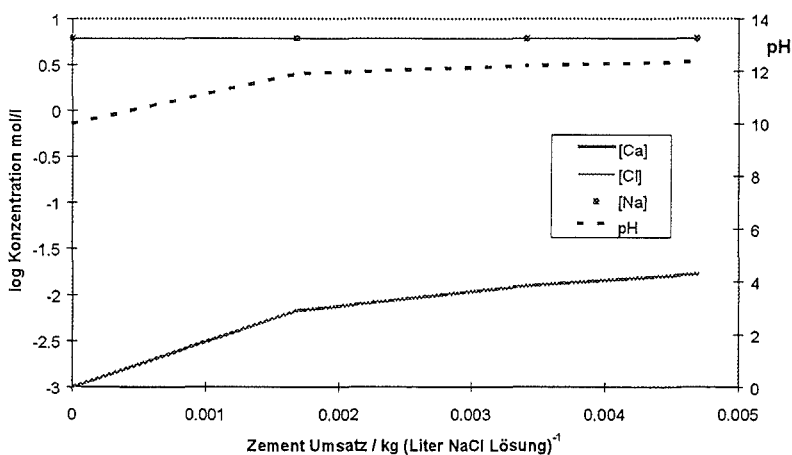
Tabelle 3 Phasenzusammensetzung des Zementklinkers (Mittelwerte)

Klinkerphasen	Chemische Formel	Reaktion	mittlerer Gehalt in Gew. %
Tricalciumsilicat (Alit)	3CaO·SiO ₂	C ₃ S → 2Ca(OH) ₂	63
Dicalciumsilicat (Belit)	2CaO·SiO ₂	C ₂ S → Ca(OH) ₂	16

legt: Es wurde die Zusammensetzung der entstehenden Lösungen in Kontakt mit ihren jeweiligen Bodenkörpern berechnet. Je nach den anstehenden Salzen in Endlager bestehen diese Bodenkörper aus Steinsalz (Halit), Carnallit, Kainit, Kieserit und Polyhalit. Entsprechend entsteht NaCl-Lösung bzw. quinäre Lösungen vom Typ Q oder R. Nach Eindringen dieser Lösungen in die Lagerkammern verlieren diese den weiteren Kontakt mit den jeweiligen Bodenkörpern (Ausnahme Halit) und es findet eine Aufsättigung der Lösungen mit Portlandit statt. Dieses Vorgehen hat zur Folge, daß während der Portlanditauflösung die magnesiumreichen Lösungen kein Carnallit nachlösen und sich bezüglich Mg²⁺ anreichern können. Dieses Szenario erscheint realistisch für Abfallkammern eines Endlagers im Steinsalz.

In einer gesättigten NaCl-Lösung wird eine geringe Portlanditmenge (ca. 0.5 g/kg Wasser)

Abb. 1 Lösungskonzentration bei Wechselwirkung von NaCl-Lösung mit Zement



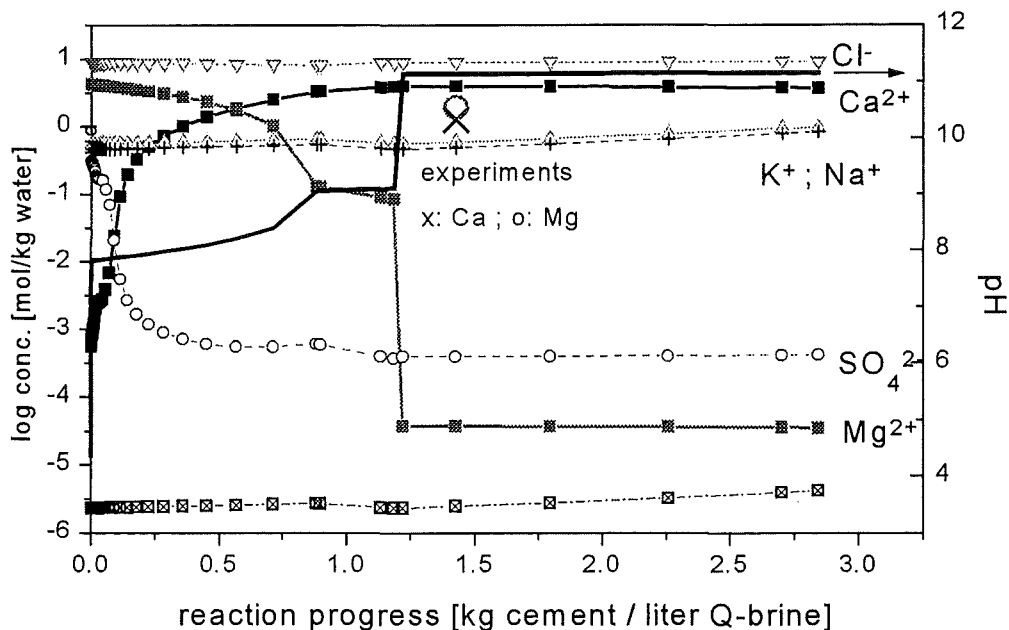
aus dem Zementprodukt gelöst (Konzentration bezieht sich auf 1000g Wasser nicht auf Liter Lösung). Dabei steigt der pH der Lösung, welche in reiner NaCl Lösung nicht fest liegt, auf ca. 12 an. Die resultierende Calciumkonzentration beträgt dann ca. 0.01 mol/kg Wasser und steigt bei weiterer Reaktion mit Zementstein langsam an.

Beim Umsatz des Portlandits aus etwa 4.5 g Zement/kg Wasser gelangt das System ins Gleichgewicht bezüglich der Sättigung mit Halit und Portlandit. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit den früher im INE durchgeführten Experimenten, bei denen ein rascher Anstieg des

pH bei Kontakt der NaCl-Lösung mit Zementprodukten beobachtet wurde. Abb. 1 zeigt die berechneten Konzentrationsverläufe von Na^+ , Cl^- und Ca^{2+} sowie den pH.

Der pH der **Q-Lauge** liegt im schwach sauren Bereich. Die Auflösung von Portlandit aus dem Zementstein in Q-Lauge führt zu einem instantanen Anstieg des pH auf 7 bis 8. Bei weiterem Umsatz des Portlandits erhöht sich der pH bis auf etwa 9. Dabei wird das Portlanditinventar aus 0.9 kg Zement (entsprechend 260g Portlandit / 1000g Wasser) umgesetzt. Mit dem Anstieg des pH ist die Abnahme der Mg-Konzentration in der korrodierenden Lösung und die Zunahme der Ca-Konzentration korreliert. Der Sulfatgehalt in der ursprünglichen Lösung nimmt rasch mit dem Zementumsatz (0.1kg Zement) um den Faktor 1000 ab, die Mg-Konzentration nimmt von 4.7 M auf 0.055 M ab. Die festen Phasen, die bis zum Umsatz von etwa 0.9 kg Zement die Lösungszusammensetzung kontrollieren, sind Anhydrit und Mg-Oxychlorid ($\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Abb. 2 Lösungskonzentration bei Wechselwirkung von NaCl-Lösung mit Zement



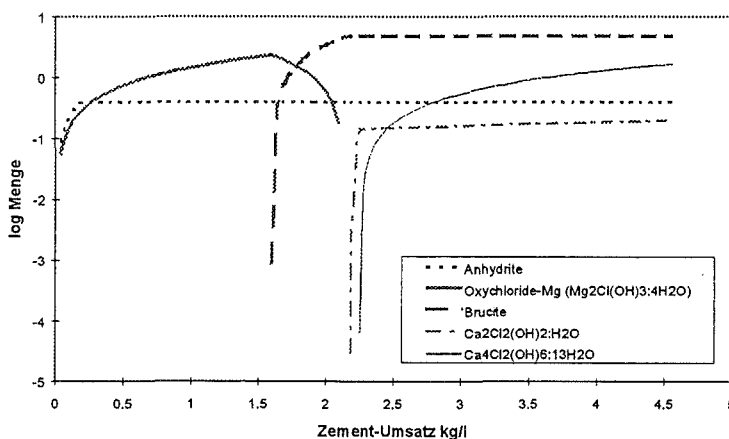
Bei einem weiteren Umsatz von Zement dominiert Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) das System. Dies wurde bei den Experimenten im INE als flockiger Niederschlag beobachtet. Bis zu einem Umsatz von 1.2 kg Zementstein wird der pH bei ca. 9 gepuffert. Erst bei Zementumsätzen über diesem Wert, d.h. wenn mehr als 350 g Portlandit pro kg Wasser umgesetzt worden sind, steigt der pH bis auf 12 an und es bilden sich verschiedene feste Calciumchloridhydrat-Phasen. In den dann vorliegenden Lösungen findet sich kein gelöstes Magnesium. Die Lösungszusammensetzung

zung verändert sich dabei vollständig. Die Änderungen der Lösung sind in Abhängigkeit des Zementumsatzes in Abb. 2 dargestellt, wobei der Zementumsatz auf 1 Liter Q-Lauge bezogen ist.

Für ein spezielles Endlagerszenario ist es im Falle der Q-Lauge wichtig die Mengenbilanzen von angreifender Lösung und Zementprodukt zu kennen. Alle Annahmen für die oben dargestellten Rechnungen wurden für reinen Zementstein getroffen. Frühere Störfallbetrachtungen für ein Endlager im Salinar gehen davon aus, daß das Verhältnis Lösungsvolumen / Zementvolumen bei etwa 1 liegt. Die Dichte des verwendeten Zementsteins beträgt etwa 1.7 g/m^3 , 1 Liter Q-Lauge enthält 0.679 kg Wasser. 1:1 Korrosionsexperimente wurden im INE durchgeführt.

Die Ergebnisse der Modellrechnungen in Abb. 2 sind nicht in perfekter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden aus den 1:1 Gebindekorrosionsuntersuchungen. Die 1:1 Gebinde Experimente dauerten etwa 10 Jahre (3110 Tagen). Es kann nicht unbedingt davon ausgegangen werden, daß sich innerhalb dieser Zeit ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt

Abb. 3 Gebildete Mineralphasen bei der Portlandit Auflösung in Q-Lauge



hat, oder ob bedingt durch langsame diffusive Transportprozesse die Reaktionen mit geringer Rate weiter andauern. Hinzu kommt, daß für die Normierung der umgesetzten Portlandit Menge auf Zementumsatz die Anfangskonzentration des Portlandits im abgebundenen Zement benötigt wird. Für

den in diesen Experimenten verwendeten Zement PZ 45 liegen jedoch nur Streubreiten des Alits bzw. Belits vor. Unter dieser Voraussetzung stimmen die gemessenen Magnesium- und Calciumkonzentrationen gut mit den berechneten Werten überein.

Die gleiche Rechnung erlaubt auch die Untersuchung des Austausches der Porenflüssigkeit durch Q-Lauge. Solche Prozesse können bei bestimmten Zu- bzw. Durchflußvorgängen durch Bauwerke stattfinden. Der vollständige Austausch der Porenflüssigkeit des Zementsteins (40 Vol.%) mit Q-Lauge entspricht einem Zementumsatz von 3.6 kg/l auf der Abszisse in Abb. 2.

Dieser Wert liegt deutlich außerhalb des Bereichs, in dem das Eindringen von Q-Lauge den pH des Zementsteins ändert. Geht man aber von einem Szenario aus, bei dem die Porenflüssigkeit mehrfach (z.B. 10 mal) ausgetauscht wird, gelangt man in den Bereich eines Zementumsatzes von 0.36 kg/l. Wie aus der Abb. 2 ersichtlich liegt hier der pH Wert bei 8. In diesem pH-Bereich sind besonders die CSH-Phasen thermodynamisch nicht stabil.

Für eine konkrete Fragestellung in diesem Zusammenhang muß berücksichtigt werden, daß in Beton die Menge des Zuschlagstoffes (Kies oder Salz) zwischen 50 und 60% beträgt. Abhängig von der Herstellung und den Zuschlagstoffen weist Zementstein unterschiedliche Porositäten auf.

2.2 Modellierung der Löslichkeit von CSH-Phasen bei geringer Ionenstärke

Tabelle 4 Modellierung der CSH Phasen

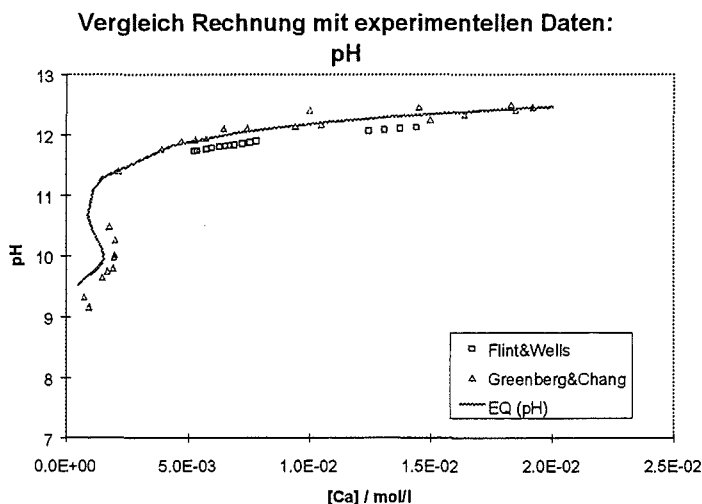
		SiO ₂ (solid)	Ca(OH) ₂ SiO ₂	Portlandite
log K		-4.00	13.40	22.90
Solid solution	I	-	1.0	1.0
stoichiometry	II	1.0	1.0	-

Im folgenden Schritt bezüglich der Modellierung der Zementkorrosion werden die Hauptbestandteile des festen Zementsteins nämlich, die Calcium-Silikat-Hydrat (CSH) Phasen betrachtet.

Zur Vereinfachung werden zunächst Rechnungen für "verdünnte" Systeme durchgeführt, d. h. für Systeme, in denen die Aktivitäten der Lösungsspezies nach der B-dot Methode (COM Datensatz bei EQ3/6) modelliert werden können. Analog der Arbeiten von Berner wurden eine CaH₂SiO₄ Phase definiert und solid solutions für eine calciumreiche bzw. eine silikatreiche

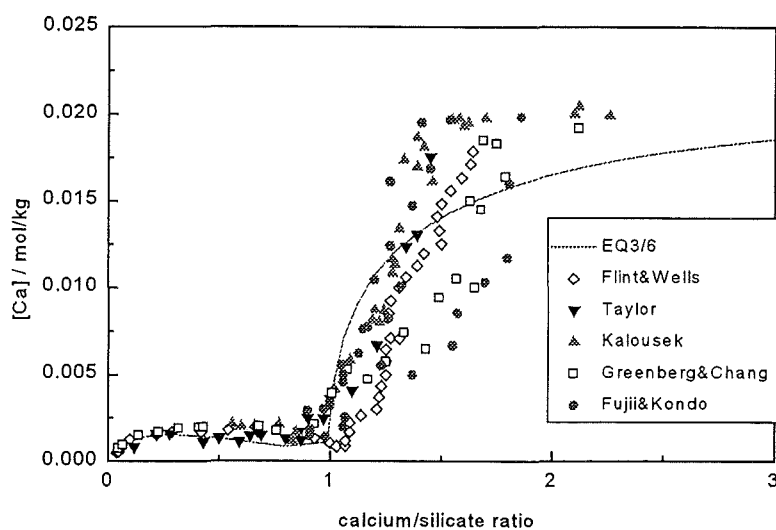
Phase festgelegt.

Abb. 4 CSH Phasen: Vergleich Rechnung mit experimentellen Daten zum pH Verlauf



Mit diesen Daten wurden dann die publizierte Löslichkeitsdaten nachgerechnet /5, 6, 7, 8, 9, 10/. Als Testfall wurde eine gesättigte Portlandite Lösung vorgegeben (pH = 12.3; [Ca²⁺] = 0.02 M) und die Auflösung der Silikathydrat-Phasen in dieser Lösung berechnet.

Abb. 5 Abhängigkeit der gelösten Calciumkonzentration vom Calcium/Silikat Verhältnis (C/S) der festen Phasen



Die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

Zum Test der Modellierung Calcium-Silikat Hydrat Phasen wurden Meßdaten von Flint & Wells⁵, Fujii & Kondo⁶, Greenberg & Chang⁷, Kalousek⁸, Roller & Ervin⁹ und von Taylor¹⁰ verwendet.

und Abb. 5 zeigen akzeptable Übereinstimmungen der Ergebnisse der

Modellrechnungen mit EQ3/6 und gemessenen Löslichkeits- bzw. pH-Werten. Der pH und die Silikatkonzentration der Lösung werden wiedergegeben, für Ca allerdings ist die Anpassung noch nicht hinreichend. Hier können im solid solution Modell, wie es in EQ3/6 verwendet wird, einige freie Parameter besser bestimmt werden.

2.3 Übertragung des CSH-Modells auf NaCl Lösung bzw. Q-Lauge.

Für die bisher vorgestellten Rechnungen wurde auf die Standard Datenfiles des EQ3/6 Paketes Rel. 7.2a zurückgegriffen. Zur Berechnung des im vorhergehenden Kapitel vorgestellten CSH Modells (Tabelle 4) in konzentrierten Salzlösungen bei hohen Ionenstärken (siehe Tabelle 2), ist es erforderlich das Pitzermodell zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten zu verwenden. Im File "data0.pit" fehlen alle "single-salt parameters" und "interaction coefficients", die SiO₂(aq) betreffen. Entsprechende Daten existieren in der Datenbasis, welche im Rahmens dieses BfS Projektes zur Modellierung von HAW Glas verwendet wird. Da bei der Glaskorrosion im allgemeinen saure Bedingungen sich einstellen, ist die Anwendbarkeit dieser Datenbasis nicht a priori gegeben.

Kationen	Anionen	neutrale Species
Ca ²⁺	Cl ⁻	H ₄ SiO ₄ ⁰
Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	H ₂ CO ₃ ⁰
Na ⁺	HCO ₃ ⁻	
K ⁺	Fe(OH) ₄ ⁻	
H ⁺	Al(OH) ₄ ⁻	
MgOH ⁺	H ₃ SiO ₄ ⁻	
	H ₂ SiO ₄ ²⁻	
	OH ⁻	
	CO ₃ ²⁻	

Pitzer Koeffizienten wurden zusammen mit dem entsprechenden Modell der relevanten Zementphasen von Reardon angegeben¹¹. Diese Datenbasis umfaßt die in der Tabelle angegebenen Kationen, Anionen und neutrale Spezies. Diese in /11/ aufgeführten Daten sind allerdings nicht direkt kompatibel zu EQ3/6. Es sind daher erhebliche Anpassungen der Datenbasis erforderlich. Die HMW Datenbasis wurde durch die "single electrolyte interaction parameters" β^0 , β^1 , β^2 und C^Φ für die Kation/Anion Wechselwirkungen, θ für die

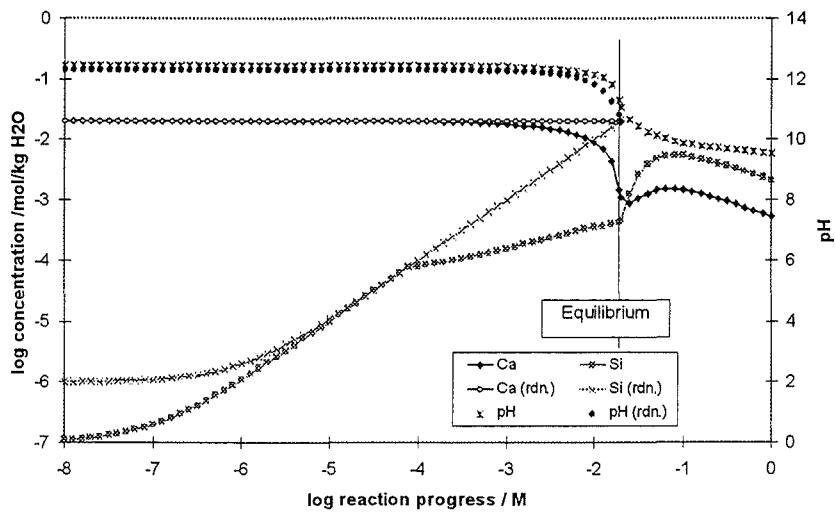
Anion/Anion bzw. Kation/Kation WW und λ für die WW von Ionen mit neutralen Spezies für die Silicatphasen ergänzt. Ebenfalls eingetragen wurden Wechselwirkungsparameter ψ für die WW zwischen zwei Kationen mit einem Anion bzw. einem Kation mit zwei Anionen.

Als erster Test wurde das gleiche Modell wie oben verwendet und die Auflösung von SiO₂ in Portlandit Lösung berechnet. Es wurde keine erhöhte Ionenstärke betrachtet. Es zeigt sich, daß der mit beide Datensätzen berechnete pH gut übereinstimmt. Allerdings wird bei Verwendung der Reardon Daten bei Auflösung von 0.022 mol SiO₂ ein Gleichgewicht erreicht. Die Löslichkeiten der festen Phasen sind nicht identisch mit denjenigen des HMW Datensatzes von EQ3/6. Die Implementierung dieser Daten in die EQ3/6 HMW Datenbasis wird zur Zeit vorgenommen. Besonders Augenmerk ist dabei auch auf die Silikatphasen zu richten.

3. Zusammenfassung

Das geochemische Milieu in einem Endlager im Steinsalz wird nicht nur durch die anstehenden Salzminerale, sondern auch durch den Zement bestimmt, der als Abfallmatrix oder als Baustoff im Grubengebäude vorhanden ist. Die Wechselwirkungen des Zements mit den Lösungen werden mittels geochemischer Modellierung mit EQ3/6 untersucht. Wesentlich ist die Auflösung der Portlanditphase, welche in NaCl Lösungen zum Anstieg des pHs führt. In MgCl₂ reichen Lösungen findet erst dann ein Anstieg des pHs statt, wenn das gesamte Magnesium aus der Lösung als Brucit ausgefallen ist. Die Reaktionen der Calcium-Silicatehydrat-Phasen(CSH) werden mit einem "solid solution" Modell beschrieben. Der Formalismus wird auf hochkonzentrierte Salzlösungen ausgedehnt.

**Abb. 6 Vergleich der berechneten Ca und Si Konzentrationen in Abhängigkeit des Umsatzes
Index rdn: Reardon - Pitzer Daten.**



4. Literatur

- 1 Berner U., "A Thermodynamic Description of the Evolution of pore Water Chemistry and Uranium Speciation during the Degradation of Cement", PSI Paul Scherrer Institut, PSI Bericht Nr. 62, 1990.
- 2 Glasser F.P., Atkins M., "Cements in radioactive waste disposal", MRS Bulletin, 33-38, December 1994.
- 3 Chermak, J.A., Rimstidt, J. D. "Estimating the thermodynamic properties (ΔG_f^0 und ΔH_f^0) of silicate minerals at 298 K from the sum of polyhedral contributions", Am. Mineral., 74, (9-10), 1023-31, (1989)
- 4 Atkins M., D.G. Bennett et al., "A thermodynamic model for blended cements", Cement and Concrete Research Vol.22, 497-502, 1992.
- 5 Flint E.P., Wells L.S., "Study of the system CaO-SiO₂-H₂O at 30°C and the reaction of water on the anhydrous calcium silicates", J. Research NBS, Vol. 12, 751, 1934.
- 6 Fujii K., Kondo W., "Heterogeneous equilibrium of calcium silicate hydrates in water at 30°C", J. Chem. Soc. Dalt. Trans. Vol. 2, 645, 1981.
- 7 Greenberg S.A., Chang T.N., "Investigation of the hydrated calcium silicates. II. Solubility relationships in the calcium oxide-silica-water system at 25°C", J. Phys. Chem. Vol. 69, 1151, 1965.
- 8 Kalousek G.L., "Application of differential thermal analysis in a study of the system lime-silica-water", Proc. 3rd Int. Symp. on Chem. of Cements, London, 296, 1952.
- 9 Roller P.S., Ervin Jr. G., "The system calcium oxide-silica-water at 30°C. The association of silicate ion in dilute alkaline solution", J. Am. Chem. Soc. Vol. 62, 461, 1940.
- 10 Taylor H.F.W., "Hydrated calciumsilicates, part I. Compound formation at ordinary temperatures", J. Chem. Soc. London, Vol. 276, 3682, 1950.
- 11 Reardon E. J. "An ion interaction model for the determination of chemical equilibria in cement/water systems", Cement and Concrete Research, 20, 157-192, 1990.

Nuklidmigration im Deckgebirge des Endlagers für radioaktive Abfälle Morsleben (ERAM)

(BfS-Projekt PSP-Nr. 9M 212 230-61)

P. Vejmelka, D. Hentschel, K. Gompper, Chr. Marquardt, G. Rudolph, S. Fetzner, A. Görtzen, F. Leingang, R. Schuler

1. Einleitung

Im Rahmen des Planfeststellungsverfahrens für den Weiterbetrieb des ERAM bzw. zu dessen Stilllegung sind standortspezifische Sorptionsexperimente durchzuführen. Grundlage für die Untersuchungen ist die in den Sicherheitskriterien der Reaktorsicherheitskommission (RSK) für die Endlagerung radioaktiver Abfälle in einem Bergwerk festgelegte Anforderung, daß das gesamte Endlager sicher gegen die Biosphäre abgeschlossen werden muß. Auch nach der Stilllegung dürfen Radionuklide, die als Folge von nicht ausschließbaren Transportvorgängen aus einem geschlossenen Endlager in die Biosphäre gelangen könnten, nicht zu Individualdosen führen, die die Werte des § 45 der Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) überschreiten. Grubengebäude und Deckgebirge müssen daher dazu beitragen, daß bei Radionuklidfreisetzungen aus dem Endlagerbergwerk unzulässige Konzentrationen mit entsprechender Strahlenbelastungen in der Biosphäre verhindert werden. Für die Beurteilung der Langzeitsicherheit kommt der Rückhaltung von Radionukliden an Feststoffen im Grubengebäude und Deckgebirge eine entscheidende Bedeutung zu. Im Rahmen des Projektes BfS-9M 212 230-61 "Nuklidmigration im Deckgebirge des Endlagers für radioaktive Abfälle Morsleben (ERAM)" wurden deshalb im Institut für Nukleare Entsorgungstechnik (INE) des Forschungszentrums Karlsruhe Sorptionsuntersuchungen an Verfüll- und Verschleißmaterialien des Grubengebäudes und an Sediment/Grundwassersystemen aus dem Deckgebirge des ERAM durchgeführt.

2. Durchführung der Sorptionsexperimente

Zur Ermittlung der Sorptionsdaten wurden Batch-Versuche durchgeführt, da nur damit bei der großen Probenzahl in der kurzen zur Verfügung stehenden Zeit ausreichende Untersuchungen realisierbar sind. Die Versuchsdurchführung entspricht dem Verfahren, wie es am Institut für

Radiochemie der TU München bei den Arbeiten zur Radionuklidmigration im Zusammenhang mit der Endlagerstätte Gorleben angewandt wurde (1).

Zur Durchführung der Sorptionsexperimente wurden Feststoff (Verfüllmaterial bzw. Sediment) und Lösung (Salzlösung bzw. Grundwasser) im vorgegebenen Volumen/Masse-Verhältnis (V/M) zusammengebracht und zur Einstellung des chemischen Gleichgewichts ausreichend

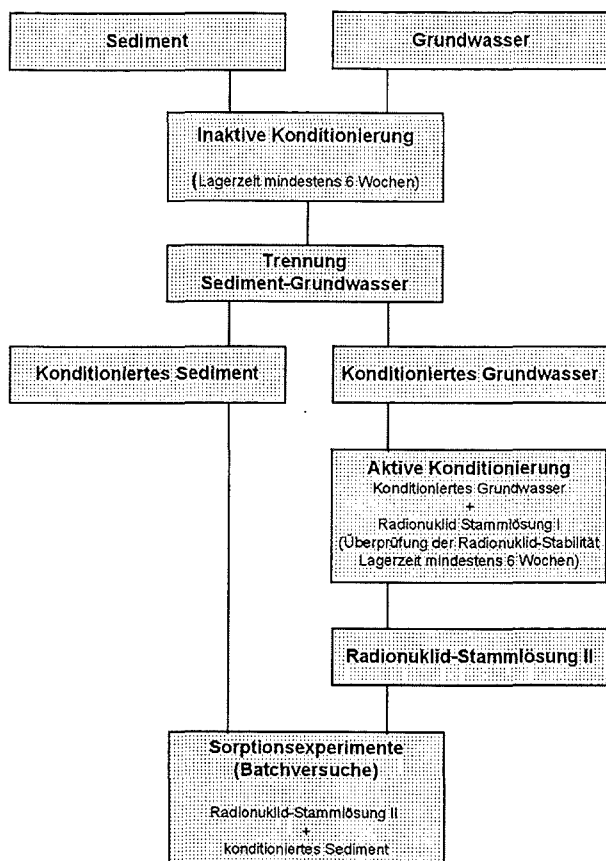


Abb. 1: Schema für die Durchführung der Sorptionsexperimente

lange kontaktiert (inaktive Konditionierung). Danach wurden Feststoff und Flüssigphase getrennt und die konditionierte Lösung mit einer Radionuklidlösung (U, Th, Np oder Pu) getracert und diese Lösung wiederum bis zur Einstellung einer konstanten Radionuklidkonzentration gelagert (aktive Konditionierung). Für die Sorptionsexperimente wurde der Feststoff aus der inaktiven Konditionierung wieder mit der aktive konditionierten Lösung vermischt. Abbildung 1 zeigt schematisch die Durchführung der Sorptionsexperimente.

Die experimentellen Arbeiten wurden unter kontrollierten anaeroben Bedingungen (Ar/1%CO₂) durchgeführt.

3. Sorption im Grubengebäude

Im Rahmen dieser Arbeiten zur Sorption im Grubengebäude wurden in Absprache mit dem Bundesamt für Strahlenschutz (BfS) die Materialien Morslebensalz, Braunkohlenfilterasche (BFA), Na-Bentonit und Ca-Bentonit eingesetzt. Morslebensalz und Braunkohlenfilterasche wurden vom ERAM bereitgestellt, Na- und Ca-Bentonit vom Institut für Grundbau, Bodenmechanik, Felsmechanik und Verkehrswasserbau der RWTH Aachen.

Als flüssige Phase für die Sorptionsexperimente wurden zwei endlagertypische gesättigte Salzlösungen eingesetzt, die entsprechend den Empfehlungen des Arbeitskreises für HAW-

Produkte hergestellt wurden: Lösung 1, eine quinäre Salzlösung, und Lösung 3, die hauptsächlich Natriumchlorid enthält.

Folgende Systeme wurden betrachtet:

Morslebensalz/Lösung 1	Morslebensalz/Lösung 3
Na-Bentonit/Lösung 1	Na-Bentonit/Lösung 3
Ca-Bentonit/Lösung 1	Ca-Bentonit/Lösung 3
Braunkohlenfilterasche/Lösung 1	Braunkohlenfilterasche/Lösung 3

Der Einfluß von Komplexbildnern auf die Sorption wurde im Falle von Plutonium und Thorium mit $1 \text{ E-}5$ bis $1 \text{ E-}3 \text{ mol/l}$ EDTA, $1 \text{ E-}3 \text{ mol/l}$ Zitronensäure sowie $1 \text{ E-}3 \text{ mol/l}$ Isosaccharinsäure und im Falle von Neptunium und Uran mit $1 \text{ E-}3 \text{ mol/l}$ EDTA und $1 \text{ E-}3 \text{ mol/l}$ Zitronensäure untersucht. Sämtliche Proben wurden vor der Bestimmung der Radionuklidkonzentration über 450 nm filtriert. Darüber hinaus wurde der Anteil kolloidal gebundener Radionuklide in den Sorptionsproben ohne Komplexbildnerzusatz durch zusätzliche Filtration über 2 nm bestimmt.

Vorversuche zeigten, daß mit den zu verwendenden Materialien mit Ausnahme von Morslebensalz das angestrebte Volumen/Masse-Verhältnis von 2,5 nicht realisierbar war. Für Braunkohlenfilterasche mußte das V/M-Verhältnis auf 6, für Na- und Ca-Bentonit auf 3,5 erhöht werden, um unter den experimentellen Randbedingungen die Sorptionsexperimente durchführen zu können.

3.1 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Sorption im Grubengebäude

Die Ergebnisse der Sorptionsexperimente zeigen, daß Plutonium und Thorium einerseits und Neptunium und Uran andererseits ähnliches Sorptionsverhalten an den untersuchten Verfüllmaterialien aufweisen.

Abbildung 2 zeigt als Beispiel für die Auswertung der Sorptionsexperimente die Zeitabhängigkeit der Pu-Konzentration in den Sorptionsproben des Systems BFA/Lösung 1.

3.1.1 Sorption am Morslebensalz

Plutonium und Thorium sorbieren merklich am Morslebensalz. Für Plutonium wurden in Lösung 1 Sorptionskoeffizienten von 20 ml/g , in Lösung 3 von 300 ml/g gefunden. Für Thorium

betrugen sie in Lösung 1 135 ml/g und in Lösung 3 85 ml/g. Die Sorption wird durch EDTA und Zitronensäure deutlich erniedrigt.

Neptunium zeigt nahezu keine Sorption im System mit Lösung 1, im System mit Lösung 3 wird ein R_s -Wert von rund 70 mg/l beobachtet. EDTA und Zitronensäure verringern die Sorption deutlich.

Uran wird in beiden Systemen nahezu nicht sorbiert, dementsprechend kann auch kein Einfluß der Komplexbildner beobachtet werden.

3.1.2 Sorption am Na-Bentonit

Plutonium wird an Na-Bentonit stark sorbiert. Für Plutonium wird in Lösung 1 ein Sorptionskoeffizient von 350 ml/g gemessen, in Lösung 3 beträgt er über 530 ml/g. Der Einfluß der Komplexbildner ist gering.

Thorium zeigt ebenfalls hohe Sorptionskoeffizienten mit 1200 bzw. 1700 ml/g. Der Einfluß von Komplexbildnern ist hier deutlicher als beim Plutonium und hängt von ihrer Konzentration ab.

Neptunium wird im System mit Lösung 1 mit 6 ml/g nur wenig und im System mit Lösung 3 mit ca. 20 ml/g etwas stärker sorbiert. Ein nennenswerter Einfluß der Komplexbildner wird nicht beobachtet.

Uran wird im System mit Lösung 1 mit R_s -Werten um 50 ml/g sorbiert, wobei kein Einfluß der Komplexbildner beobachtet wird. Im System mit Lösung 3 ist die Sorption mit 27 ml/g niedriger und verringert sich in Gegenwart von EDTA bzw Zitronensäure auf 15 bzw. 9 ml/g.

3.1.3 Sorption am Ca-Bentonit

Plutonium wird an Ca-Bentonit ebenfalls stark sorbiert. Für Plutonium wird im System mit Lösung 1 ein Sorptionskoeffizient von rund 1300 ml/g gemessen. Der Einfluß der Komplexbildner ist deutlich und hängt von ihrer Konzentration ab. In Gegenwart von $1 \text{ E-}5 \text{ mol/l}$ EDTA beträgt er rund 800 und fällt bei $1 \text{ E-}3 \text{ mol/l}$ auf 570 ml/g. Mit $1 \text{ E-}3 \text{ mol/l}$ Zitronensäure liegt der Wert bei rund 260 ml/g. In Lösung 3 liegt der Sorptionskoeffizient auch in Gegenwart von Komplexbildnern durchweg bei einem rechnerischen Wert von $\geq 97 \text{ ml/g}$, der sich daraus er-

gibt, daß die Pu-Ausgangskonzentration vergleichsweise niedrig ist und die Pu-Konzentration in allen Sorptionsproben unterhalb der Nachweisgrenze liegt.

Thorium zeigt ebenfalls hohe Sorptionskoeffizienten mit rund 400 bzw. 630 ml/g. Der Einfluß von Komplexbildnern hängt von ihrer Konzentration ab. So wurden mit 1 E-3 mol/l EDTA im System mit Lösung 1 270 ml/g und im System mit Lösung 3 nur 25 ml/g gemessen.

Neptunium wird im System mit Lösung 1 mit 7 ml/g nur wenig und im System mit Lösung 3 mit ca. 15ml/g etwas stärker sorbiert. Eine Abnahme der Sorption durch die Gegenwart von Komplexbildnern wird nicht beobachtet. Im System mit Lösung 3 wird in Gegenwart von Zitronensäure sogar eine etwas höhere Sorption (34 ml/g) beobachtet.

Uran wird im System mit Lösung 1 mit R_s -Werten um 140 ml/g sorbiert, wobei kein Einfluß der Komplexbildner beobachtet wird. Im System mit Lösung 3 ist die Sorption mit 28 ml/g niedriger. Wie beim Neptunium wird im System mit Lösung 3 in Gegenwart von Zitronensäure sogar eine etwas höhere Sorption (36 ml/g) beobachtet.

3.1.4 Sorption an der Braunkohlefilterasche

Plutonium zeigt im System mit Lösung 1 die höchste bei den Versuchen gemessene Sorption mit rund 5700 ml/g. Der Einfluß der Komplexbildner ist deutlich und hängt von deren Konzentration ab. In Gegenwart von 1 E-5 mol/l EDTA beträgt der Sorptionskoeffizient noch rund 1300 ml/g und bei 1 E-3 mol/l EDTA nur noch 60 ml/g. In Lösung 3, in der sich nach der Konditionierung ein pH-Wert von 10,8 und ein Redoxpotential von -300 mV einstellte, fiel die Plutoniumkonzentration bereits in der Stammlösung II (konditionierte Lösung ohne Feststoff) während 20 Tagen bis zur Nachweisgrenze. Auch in den Sorptionsproben konnte durchweg, auch in Gegenwart von Komplexbildnern, kein Plutonium mehr nachgewiesen werden, so daß von vollständiger Sorption in diesem System ausgegangen werden kann. Thorium zeigt wie Plutonium hohe Sorption an der BFA. In Lösung 1 beträgt der Sorptionskoeffizient 2400 ml/g. Durch den Zusatz von EDTA und Zitronensäure wird die Sorption deutlich weniger beeinflusst als bei Pu, der Einfluß der Komplexbildner wird mit zunehmender Versuchszeit geringer. Isosaccharinsäure zeigt keinen Einfluß auf die Th-Sorption. In Lösung 3 wird wie für Pu bereits in der Stammlösung II nach einer Versuchszeit von 60 Tagen die Nachweisgrenze erreicht. In den Sorptionsproben konnte durchweg, auch in Gegenwart von Komplexbildnern, kein Thorium mehr nachgewiesen werden.

Neptunium zeigt im System mit Lösung 1 sehr hohe Sorption mit rund 1500 ml/g. Mit EDTA wird nur noch ein Sorptionskoeffizient von rund 480 ml/g gemessen, mit Zitronensäure beträgt er nur noch 40 ml/g.

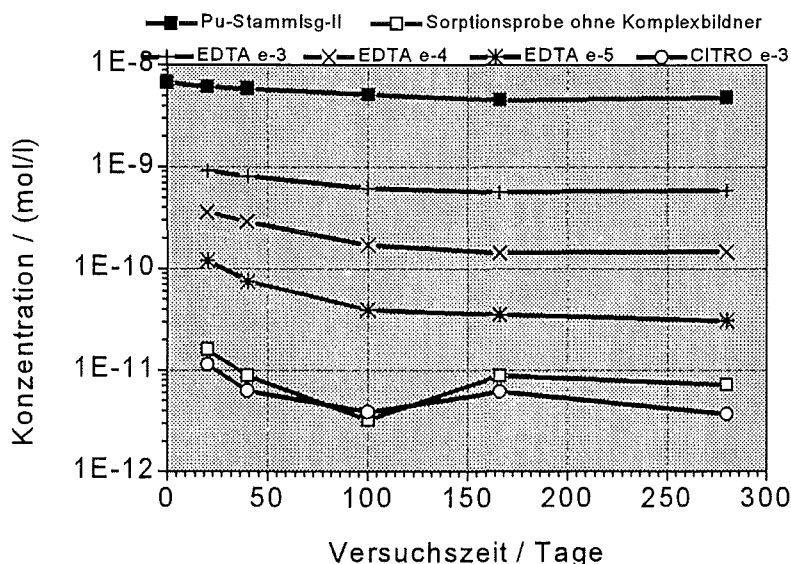


Abb. 2: Zeitabhängigkeit der Pu-Konzentration in den Sorptionsproben des Systems BFA/Lösung 1

Im System mit Lösung 3 wird unabhängig von der Gegenwart von Komplexbildnern durchweg kein Neptunium mehr gefunden, so daß von vollständiger Sorption ausgegangen werden kann. Der rechnerisch ermittelte Rs-Wert lag bei ≥ 2570 ml/g.

Uran zeigt in Lösung 1 ebenfalls hohe Sorption.

Der Sorptionskoeffizient

beträgt 1200 ml/g. Der Einfluß von EDTA und Zitronensäure ist gering. Die U-Konzentration in der Stammlösung II ist hoch und über den Versuchszeitraum konstant. In Lösung 3 zeigt der Konzentrationsverlauf für U eine Streuung, für drei Probenahmetermine werden für die Stammlösung II und alle Sorptionsproben U-Konzentrationen an der Nachweisgrenze erhalten, für zwei Probenahmetermine werden meßbare U-Konzentrationen erhalten. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden.

Der Grund für die vollständige Bindung aller untersuchten Radionuklide durch die BFA kann einerseits auf den Sulfidgehalt zurückgeführt werden, wodurch ein deutlich reduzierendes Milieu geschaffen wird. Redoxsensitive Radionuklide wie Pu, Np und U werden in ihre tri- bzw. tetravalenten Spezies überführt, die sehr geringe Löslichkeiten aufweisen. Andererseits führt auch der hohe pH-Wert in Lösung 3 zu geringen Löslichkeiten in diesem System.

3. 2. Zusammenfassung der Ergebnisse zur Sorption im Grubengebäude

In Tabelle 1 sind die Rs-Werte zusammengefaßt, die für die Sorptionsproben ohne Komplexbildnerzusatz ermittelt wurden.

Tabelle 1: Zusammenstellung der Sorptionskoeffizienten (ml/g) für die Sorptionsproben des Grubengebäudes ohne Komplexbildnerzusatz

	Morslebensalz		Na-Bentonit		Ca-Bentonit		BFA	
	Lsg 1	Lsg 3	Lsg 1	Lsg 3	Lsg 1	Lsg 3	Lsg 1	Lsg 3
Pu	20	301	351	533	1320	≥ 97	5700	+))
Th	135	85	1220	1700	396	420	1800	+))
Np	-	71	6	21	7	15	1530	≥2570
U	-	-	50	27	136	28	1100	+))

+) = es kann kein systemrelevanter Rs-Wert bestimmt werden, da die RN-Konzentration bereits in der Stammlösung II (Vergleichslösung) an der NWG liegt.

3. 3. Kolloide

Die Sorptionsproben ohne Komplexbildnerzusatz wurden außer über 450 nm zusätzlich über 2 nm filtriert, um Hinweise zu erhalten, ob Kolloide in den Sorptivlösungen vorliegen. Für Neptunium und Uran lassen die erhaltenen Ergebnisse den Schluß zu, daß keine Kolloide in Lösung vorliegen. Die Ergebnisse zeigen für Plutonium und etwas weniger ausgeprägt für Thorium deutliche Unterschiede der Radionuklidkonzentrationen nach den Filtrationen. Dies deutet auf einen entsprechenden Kolloidanteil in den Salzlösungen hin. Es kann jedoch aus diesen Untersuchungen keine Aussage über die Mobilität der kolloidalen Teilchen gemacht werden.

4. Sorption im Deckgebirge

In Absprache mit dem Bundesamt für Strahlenschutz (BfS) wurde das Sorptionsverhalten der Radionuklide Thorium, Uran, Neptunium und Plutonium in 10 Kombinationen (Systemen) bestehend aus den ausgewählten Sedimenten von Kernbohrungen und den zugehörigen Grundwässern untersucht.

Für alle Kombinationen Sediment/Grundwasser und Radionuklide wurde der Einfluß von EDTA und Zitronensäure auf die Sorption der Radionuklide untersucht. Dazu wurden Sorpti-

onsproben mit einem Zusatz von 1 E-3 mol/l EDTA und Zitronensäure und für Thorium und Plutonium zusätzlich Proben mit einer EDTA-Konzentration von 1 E-4 mol/l und 1 E-5 mol/l eingesetzt. Für Uran wurde die Sorption für 3 unterschiedliche Uran-Ausgangskonzentrationen untersucht. An ausgewählten Sorptionsproben wurde die Bildung bzw. das Vorliegen von Kolloiden durch Filtration über 450 nm und 2 nm untersucht. Durch mehrmalige Probenahme während der gesamten Versuchszeit wurde für alle Sorptionsproben die Zeitabhängigkeit der Sorption ermittelt.

Das Verhältnis von Volumen flüssiger Phase zu Masse Feststoff (V/M-Verhältnis) betrug für alle Proben $2,5 \text{ ml/g}$.

Die Sedimente wurden im Institut für Umwelt-Geochemie (Prof. German Müller) der Universität Heidelberg hinsichtlich ihrer mineralogischen Zusammensetzung untersucht und für die Sorptionsexperimente vorbereitet. Dort wurde auch die Korngrößenfraktionen, die Quellfähigkeit, die Kationenaustauschkapazität und die spezifische Oberfläche bestimmt. Die Ermittlung der Elementzusammensetzung erfolgte durch die Röntgenfluoreszenzanalyse. Die Grundwässer wurden durch Bestimmung von pH-Wert, Redoxpotential, Leitfähigkeit, Kohlenstoffgehalt sowie Elementzusammensetzung und Anionengehalt charakterisiert.

4.1 Sorption von Plutonium

Plutonium wird in allen untersuchten Systemen vollständig sorbiert. Anzumerken ist jedoch, daß die Plutoniumkonzentrationen in den Radionuklidstammlösungen II (Vergleichsproben ohne Probenkörper) zu Versuchsbeginn bereits vergleichsweise gering sind. Da der Sorptionskoeffizient aus der Radionuklid-Anfangskonzentration und der Radionuklid-Konzentration in der Sorptionsprobe berechnet wird, ist der R_s -Wert bei vollständiger Sorption durch die Nachweisgrenze des Radionuklids bestimmt. Bei geringer Radionuklid-Ausgangskonzentration werden deshalb auch für vollständige Sorption nur vergleichsweise geringe R_s -Werte erhalten.

Für das System 14, bei dem das Gleichgewichts-Grundwasser relativ viel Eisen enthält, ist die Pu-Konzentration bereits in der Radionuklidstammlösung II nach der Filtration über 450 nm an der Nachweisgrenze. Bei den meisten Sorptionsproben ist kein Einfluß der Komplexbildner auf die Pu-Sorption festzustellen. Bei den Systemen 9, 12, 15, 16, 17 und 18 bewirkt nur der Zu-

satz von 1 E-3 mol/l EDTA eine Verringerung der Pu-Sorption. Da Plutonium in allen Systemen vollständig sorbiert, kann die Bildung von Kolloiden nicht nachgewiesen werden.

4.2 Sorption von Thorium

Thorium wird nur im System 13, 14 und 18 vollständig sorbiert. In den anderen Systemen wird eine relativ geringe Sorption festgestellt. Die Thoriumkonzentration in den Stammlösungen II ist für alle Systeme vergleichbar und liegt im Bereich von $1 \text{ E-12 mol/l Th-228}$. Aufgrund dieser geringen Th-Ausgangskonzentration sind auch bei vollständiger Sorption die berechneten Sorptionskoeffizienten vergleichsweise niedrig. Ein Einfluß der Komplexbildner wird nur in einem Fall beobachtet. Im System 16 wird die Th-Sorption durch 1 E-3 mol/l EDTA verringert. Th-haltige Kolloide wurden in den Sorptionsproben nicht nachgewiesen.

4.3 Sorption von Neptunium

Neptunium wird in den meisten Systemen vollständig sorbiert. Da die Eh-Werte der Sorptionsproben weniger als 100 mV betragen, kann die hohe Sorption auf die Bildung von Np(IV) zurückgeführt werden (2, 3, 4). Die Reduktion von Np(V) zu Np(IV) sollte bei Eh-Werten $< 100 \text{ mV}$ erfolgen, wenn sie nicht kinetisch gehemmt ist. Die Np-Konzentration in den Stammlösungen II entspricht für 4 Systeme der zugegebenen Menge an Np, deshalb sind in diese Fällen die berechneten Sorptionskoeffizienten vergleichsweise hoch ($2 - 3 \text{ E } 3 \text{ ml/g}$). Für 5 Systeme ist die Np-Konzentration in der Stammlösung II entweder bei etwas geringerer Ausgangskonzentrationen stabil oder erniedrigt sich mit zunehmender Versuchszeit. Dies deutet ebenfalls auf eine Reduktion des Np. Im System 14 ist wie bei Plutonium die Np-Konzentration bereits in der Stammlösung II an der Nachweisgrenze. Ein Einfluß der Komplexbildner wird nur in 2 Systemen beobachtet und dann jeweils für 1 E-3 mol/l EDTA . Kolloidbildung kann in den Sorptionsproben nicht nachgewiesen werden, da die Np-Konzentrationen in den meisten Fällen an der Nachweisgrenze liegen.

4.4 Sorption von Uran

Die Uran-Sorption ist in 7 der 10 untersuchten Systemen gering. Die R_s -Werte betragen zwischen 1 ml/g und 18 ml/g . Für diese Systeme entspricht die U-Konzentration in den Stammlösungen der zugesetzten Menge Uran. Eine Ausnahme bildet wiederum System 14. Hier wird

Uran vollständig sorbiert. Wie bei Pu und Np ist auch die U-Konzentration in der Stammlösung II in diesem System mit ca. 1 E-8 mol/l auch deutlich geringer als in den anderen Stammlösungen, sie bleibt dabei über die gesamte Versuchszeit stabil.

Die U-Sorption zeigt für alle untersuchten Systeme eine geringe Abhängigkeit von der U-Ausgangskonzentration. Mit zunehmender U-Ausgangskonzentration nimmt dabei die U-Sorption ab.

Eine Erniedrigung der U-Sorption durch den Zusatz von Komplexbildner läßt sich in einigen Fällen für 1 E-3 mol/l EDTA feststellen, wobei der Einfluß gering ist. Der Zusatz von 1 E-3 mol/l Zitronensäure bewirkt im Gegensatz dazu in einigen Fällen eine Zunahme der Sorption, dieser Effekt wird mit zunehmender Versuchszeit verstärkt beobachtet.

4. 5. Zusammenfassung der Ergebnisse zur Sorption im Deckgebirge

Die ermittelten Sorptionskoeffizienten für die untersuchten Radionuklide und die eingesetzten Systeme, bestehend aus Sediment und Grundwasser sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

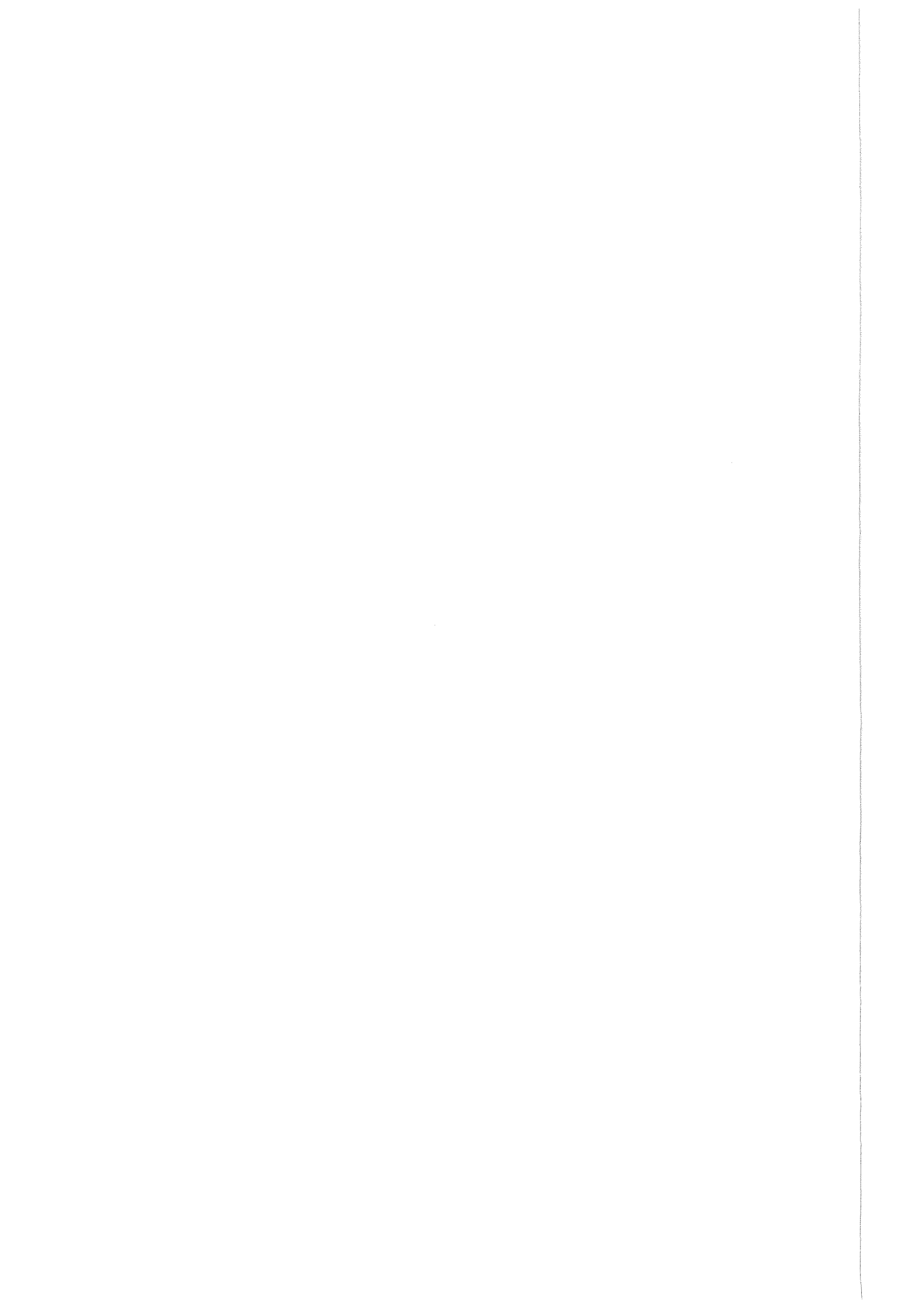
Tabelle 2: Zusammenstellung der ermittelten Sorptionskoeffizienten (ml/g) für die Sorptionsproben des Deckgebirges ohne Komplexbildnerzusatz

	Pu	Th	Np	U
S 9 (166 + GW 38)	≥ 385	≥ 66	≥ 3591	8
S 10 (83 + GW 38)	3	4	≥ 491	2
S 11 (44 + GW 38)	≥ 8	3	≥ 422	1
S 12 (20 + GW 38)	≥ 21	6	37	1
S 13 (259 + GW 49)	≥ 183	≥ 81	≥ 3257	50
S 14 (13 + GW 67)	1	≥ 25	*)	≥ 10
S 15 (4 + GW 48 A)	13	20	1030	152
S 16 (93/1 + GW 93)	≥ 75	≥ 66	≥ 2958	8
S 17 (126 + GW 69)	≥ 345	47	≥ 3228	4
S 18 (6 + GW 71 A)	≥ 2967	≥ 35	≥ 2369	18

*) Np-Konzentration in den Vergleichs- und Sorptionsproben an der NWG

5. Literatur

- (1) J.I. Kim, J. Heitz, C. Konrag, M. Andersen, B. Kornprobst, Ch. Pissinger, Ch. Stöwer,
Nuklidmigration (Tc, Np, Pu, Am) im Deckgebirge des Endlagers Gorleben
Abschlußbericht, RCM 00693 (Januar 1993)
- (2) Lieser, K.H., Mühlenweg U.,
Neptunium in the Hydrosphere and in the Geosphere,
Radiochimica Acta 43, 27 (1991)
- (3) Hakanen, M., Lindber, A.
Sorption of Neptunium under Oxidising and Reducing Groundwater Conditions
Radiochimica Acta 52/53, 147 (1991)
- (4) Sakamoto, Y., Konishi, M., Shirahashi, K., Senoo, M., Moriyama, N.
Adsorption behaviour of Neptunium for Soil
Radioactive Waste Management and Nucl. Fuel Cycle 15 (1), 13 (1990)



Bestimmung von in-situ Elementverteilungen im Deckgebirge des Endlagers für radioaktive Abfälle Morsleben (ERAM)

H.Geckeis, C.Pohlmann, D.Degering, B.Luckscheiter, W.Bernotat, R. Römer, T. Bundschuh, K.Gompper, F.W.Geyer, C. Porzelt, T.Kisely, M. Ansbach, K. Spieler, A.Seither

1. Einleitung

Die Berücksichtigung geochemischer Sorptionsprozesse bei der Modellierung der Radionuklidmigration im Deckgebirge eines Endlagers geschieht derzeit durch Anwendung des K_d -Konzepts. K_d -Werte werden in unterschiedlichen Laborexperimenten (Batch-, Säulen-, Diffusionsexperimenten) durch Zusatz eines Radionuklids zu einem im Gleichgewicht befindlichen System aus festem Aquifermaterial und Grundwasser und anschließender Bestimmung der Konzentration des Nuklidverteilung zwischen fester und gelöster Phase ermittelt. Die Verteilung eines Nuklids zwischen fester (immobiler) und gelöster (mobiler) Phase ist definiert durch:

$$K_d = \frac{c_s}{c_w} [l \cdot kg^{-1}]$$

c_s : Radionuklidkonzentration in der festen Phase [$mol \cdot kg^{-1}$]

c_w : Radionuklidkonzentration im Grundwasser [$mol \cdot l^{-1}$]

Die durch den K_d -Wert beschriebene Nuklidverteilung wird als reversibler Sorptionsprozess angesehen. Unsicherheiten und Nachteile dieses Konzepts liegen neben einer Fülle möglicher experimenteller Artefakte darin, daß der K_d -Wert nur für den experimentellen Beobachtungszeitraum und einen definierten Zustand des Systems gültig ist. Eine Übertragbarkeit des K_d -Werts auf ein System, das durch andere Parameter wie Temperatur, pH-Wert, Redoxpotential, Leitfähigkeit, Metallionenkonzentration usw. charakterisiert ist, ist daher nicht zulässig. Die Laborbedingungen müssen daher möglichst nahe an die natürlichen Bedingungen angepaßt werden.

Neben relativ schnell ablaufenden meist reversiblen Sorptionsprozessen wie Ionenaustausch und Oberflächenkomplexierung sind Aus- und Mitfällung an festen Oberflächen und Mischphasenbildung ebenfalls relevante Prozesse, die z.T. zu irreversibler Mineralisierung führen können. Letztere Vorgänge entziehen sich ebenso einer Beschreibung durch eine K_d -Wert, wie solche Reaktionen, die erst in geologischen Zeiträumen relevant werden und im

kurzzeitigen Laborversuch nicht beobachtet werden. Ein weiterer Schwachpunkt des K_d -Konzepts liegt in der Schwierigkeit, kolloidale Radionuklidspezies mit einzubeziehen.

Generell ist die Übertragbarkeit von Laborexperimenten auf natürliche Bedingungen mit Schwierigkeiten verbunden. Aus diesem Grunde wurde im Rahmen eines Projektes für das Bundesamt für Strahlenschutz (BFS) das Verhalten natürlicher Radionuklide bzw. chemischer Homologe von Spaltprodukten und Aktiniden in Grundwasserproben und Sedimentproben des Deckgebirges Morsleben untersucht. Dazu wurden die Verteilung einer Reihe natürlicher Radionuklide sowie chemischer Homologe von Spaltprodukten und Aktiniden zwischen Grundwasser und Sediment bestimmt. Die daraus berechneten Elementverteilungskoeffizienten werden als in-situ Assoziationskoeffizient (in-situ K_a -Wert) bezeichnet, um sie von den im Labor erhaltenen Labor- K_d -Werten begrifflich zu unterscheiden. Aufgrund einer ausführlichen mineralogischen Charakterisierung der Sedimente und einer selektiven chemischen Extraktion der Sedimente wurden Rückschlüsse auf die Bindungsart der betrachteten Spurenelemente und damit auf ihr Sorptionsverhalten im natürlichen System über einen langen Zeitraum getroffen.

2. Probenherkunft und experimentelles Programm

Zur Bestimmung von Labor Elementverteilungen (in-situ K_a -Werten) wurden von BGR in Zusammenarbeit mit BfS 15 Sedimente aus 13 Bohrungen als repräsentativ ausgewählt. Die Orte der einzelnen Bohrungen im Deckgebirge des Salzstocks sind in Abb. 1 dargestellt. Die Bohrkernstämme stammen im wesentlichen aus den unteren und oberen Alleringerslebener Sandschichten bis auf die Probe der Bohrung Dp93, die aus dem mittleren Bundsandstein entnommen wurde. Die Proben wurden z.T. zur Bestimmung von Elementgehalten mittels ICP-Massenspektrometrie, Neutronenaktivierungsanalyse, Gamma- und Alphaspektrometrie getrocknet, aufgemahlen und aufgeschlossen. Ein Teil der Sedimentproben wurde luftdicht abgeschlossen in einer Inertgasbox unter Ar/1% CO₂ aufbewahrt. Vor der Bestimmung der Labor- K_d -Werte wurden Grundwässer aus den jeweiligen Bohrungen mit zugehörigen Sedimenten über einen Zeitraum von mehr als 1 Jahr ebenfalls unter Ar/CO₂ konditioniert. Die Konditionierungssysteme sind in Tabelle 1. zusammengefasst.

Bohrung	Kern	Teufe (m)	Sediment-Probe	Grundwasser	System Nr.
Dp 38	166	194 - 195	166	38 A	9
Dp 38	83	124 - 125	83	38 B	10
Dp 38	44	85 - 86	44	38 B	11
Dp 38	20	34 - 35	20	38 C	12
Dp 48	48	41 - 42	4	48 A	15
Dp 49	49	166 - 167	259	49 A	13
Dp 67	67	61 - 62	13	67 A	14
Dp 69	69	86 - 87	126	69 A	17
Dp 71	6	50 - 51	6	71 A	18
Dp 93	93	68 - 69	93-1	93 A	16

Tab. 1 Zusammenstellung der Sedimentproben und Grundwässer

In-situ K_a -Werte wurden sowohl in den konditionierten Grundwässern als auch in den durch Zentrifugation der feuchten Sedimentproben gewonnenen Porenwässern für die in Tab.2 enthaltenen Elemente bestimmt. Neben der Bestimmung der Elementgesamtkonzentrationen wurden mittels Ultrazentrifugation bzw. Ultrafiltration vorhandene kolloidale Spezies abgetrennt mittels Rasterelektronenmikroskop untersucht und die daran gebundenen Spurenelemente mittels ICP-Massenspektrometrie analysiert. Kolloide wurden in konditionierten Grundwasserproben mittels laserinduzierter Breakdown Detektion charakterisiert.

M(I)	Cs(I)
M(II)	Sr(II), Ba(II), Ra(II)
M(III)	SEE(III) (für Am (III), Cm(III))
M(IV)	Th(IV), Zr(IV), Hf(IV) (für Pu(IV), U(IV), Np(IV))
M(VI)	U(VI) (für U(VI), Pu(VI))
M(VII)	Re(VII) (für Tc(VII))

Tab. 2 Untersuchte Elemente als chemische Homologe endlagerrelevanter Radionuklide

Weiterhin wurden folgende für die Sorptionseigenschaften relevante Parameter der Sedimentproben untersucht: BET-Oberfläche, mineralogische Zusammensetzung mittels Röntgendiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersivem Röntgenanalysator (REM-EDX).

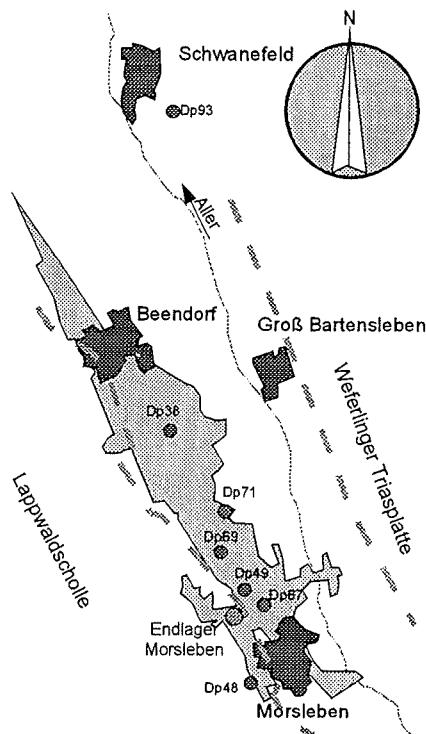


Abb. 1 Lage der Bohrungen im Deckgebirge des Endlagers für radioaktive Stoffe Morsleben (ERAM)

Um eine Zuordnung der einzelnen Elementgehalte zu Mineralphasen treffen zu können, wurden sowohl röntgendiffraktometrisch Mineralphasen als auch nach Aufschluß die Elementgehalte in unterschiedlichen Siebfractionen bestimmt. Eine grobe Klassifizierung der Spurenelementgehalte der Sedimentproben erfolgte durch Anwendung eines sequentiellen Extraktionsschemas (Tab. 3)

Extraktionsreagenz	Lösbare Komponenten
1 M CH ₃ COOH	Leichtlösliche Bestandteile, Karbonate, Oberflächensorbierte Metallionen
1 M NH ₂ OH·HCl in 1 M CH ₃ COOH (90°C)	Reduzierbare Mn(III) und Fe(III) haltige Mineralien
6 M HCl (90°C)	Schichtsilikate, Feldspäte, Sulfide
HNO ₃ /HF	Residualer Anteil, Quarz, resistente Mineralien

Tab. 3 Sequentielles Extraktionsschema zur Auflärung der Einbindung von Spurenelementen in einzelnen Mineralphasen

3. Ergebnisse und Diskussion

In-situ Verteilungskoeffizienten (in-situ K_d -Werte)

Aus den gemessenen Konzentrationen an Cs, Sr, Ba, Ra, La, Ce, Pr, U, Zr, Th und Re in Grundwässern bzw. Porenwässern und den entsprechenden Sedimenten wurden in-situ- K_d -Werte berechnet:

$$\text{in-situ } K_a = c^E_{(\text{Sediment})} / c^E_{(\text{Wasser})} \quad [c^E: \text{Elementkonzentration}]$$

Die jeweiligen Verteilungskoeffizienten liegen für die mit Porenwässern und konditionierten Wässern bestimmten in den gleichen Größenordnungsbereichen. Die für die einzelnen Systeme gemessenen Werte streuen jedoch im allgemeinen über 1,5-2 Größenordnungen. Für Ba, Ra, U, Fe, Mn sogar in noch größeren Bereichen. Ein Vergleich der in dieser Arbeit bestimmten in-situ K_a -Werte für die im Kontakt miteinander stehenden Sediment/Grundwasser-Systeme mit Labor- K_d -Werten ist in Abb 2 zu sehen. Die in-situ K_a -Werte liegen, wie auch von anderen Experimentatoren beobachtet (z. B. [1] beobachtet, um 2-3 Größenordnungen höher, als im Labor in Sorptionsexperimenten erhaltene K_d -Werte. Die von Vejmelka [2] an den selben Systemen erhaltenen K_d -Werte für U, Th, Pu und Np sind in Abb. 2 ebenfalls miteingezeichnet und liegen weitgehend in den von der Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS) angegebenen Wertebereichen für an ähnlichen sandigen Sedimenten ermittelte K_d -Werte. Es ist zu beachten, daß es sich bei den von Vejmelka ermittelten Werten oft um untere Abschätzungen handelt, da in den meisten Systemen bereits die Löslichkeit im konditionierten Grundwasser so niedrig lag, daß nach Sorption die analytischen Nachweisgrenzen unterschritten wurden.

Die Gründe für die Differenz von in-situ K_a und Labor- K_d -Werten liegen in den unterschiedlichen Sorptionsmechanismen die man bei den einzelnen Untersuchungen betrachtet: Während im einen Falle (in-situ K_a) alle Elementanteile in der festen Phase als „sorbiert“ bzw. assoziiert betrachtet werden, sind es im anderen Fall (Labor- K_d) nur die oberflächensorbierten Anteile. Um mit den Labor- K_d -Werten vergleichbare in-situ- K_a -Werte zu erhalten, ist es erforderlich den Anteil der Spurenelemente zu bestimmen, der sich an der Mineraloberfläche und mit dem Grundwasser im Austausch befindet. In erster Näherung ist dieser Anteil experimentell zugänglich durch ein geeignetes Lösungsmittel, welches ohne in wesentlichen Ausmaß Mineralphasen anzugreifen, die Mineraloberfläche auflöst. Im Falle der Extraktion mit 1 M CH_3COOH bei $\text{pH} = 2,4$ werden jedoch sowohl Karbonatminerale als auch oberflächensorbierte Spurenelemente gelöst.

In-situ K_a -Werte bezogen auf den essigsäurelöslichen Anteil der Spurenelemente sind im Vergleich mit Labor- K_d -Werten in Abb.3 aufgetragen. Die schattiert unterlegten Meßpunkte liegen für Sr, die SEE, U und Th deutlich höher als die übrigen Daten. Sie gehören zu den Sedimenten, in denen größere Anteile an Karbonat (gemessen als TIC) und Calcit (röntgendiffraktometrisch bestimmt) nachgewiesen wurden.

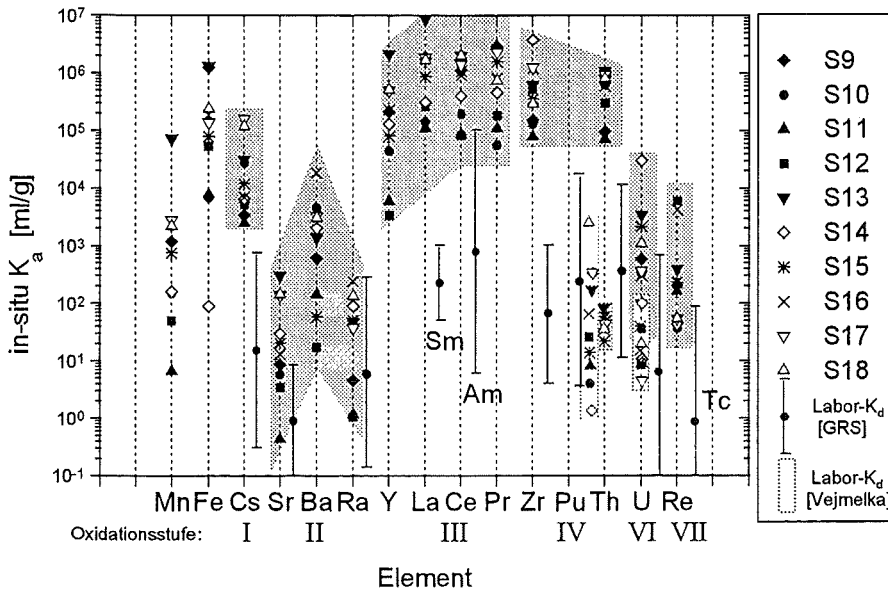


Abb. 2
in-situ K_a -Werte bestimmt für konditionierte Grundwasser für einige Elemente im Vergleich mit Labor- K_d -Werten

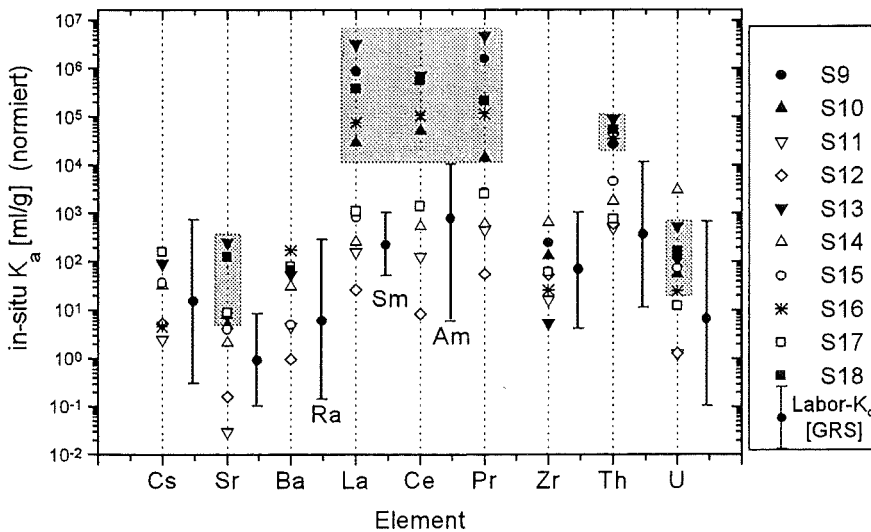


Abb. 3
in-situ K_a -Werte bestimmt für konditionierte Grundwasser für einige Elemente normiert auf die mit 1 M CH_3COOH löslichen Anteile im Vergleich mit Labor- K_d -Werten

Der hohe in-situ K_a -Wert für U im System 14 ist mit Vorsicht zu betrachten, da es sich um ein Sediment handelt, das vermutlich sauerstoffkontaminiert war und dessen Porenwasser einen deutlich erniedrigten pH-Wert sowie sehr hohe U-Konzentration aufwies. Essigsäurekorrigierte in-situ K_a -Werte für die karbonatfreien Sedimente sind von der Größenordnung weitgehend vergleichbar mit gemessenen Labor- K_d -Werten. Eine Ausnahme bilden die Verteilungskoeffizienten für das Th, die im Laborexperiment bestimmt (Vejmelka [2]) deutlich niedriger liegen, als die normierten in-situ- K_a -Werte.

„Speziation“ der Spurenelemente in Sedimentproben

Um das Zustandekommen der oben beschriebenen in-situ Elementverteilungen zu erklären, wurde die Zuordnung der Spurenelementgehalte zu einzelnen Mineralphasen untersucht. Die Analyse der einzelnen Sedimentsiebfraktionen (Korndurchmesser: <0,6 µm, 0,6-2 µm, 2-20 µm, 20-63 µm, >63 µm) zeigt, daß die Elementgehalte an Cs, SEE, U und Th einen in den Sedimenten mit den Fe- und Al-Gehalten ansteigen. Ein Vergleich der Elementgehalte der einzelnen Kornfraktionen mit den darin diffraktometrisch und mittels REM-EDX identifizierten Mineralphasen, zeigt weiterhin, daß die Seltenerdelemente (SEE), U und Th in den Kornfraktionen bevorzugt angereichert vorliegen in denen Calcit und/oder eisenhaltige Mehrschichtalumosilikate wie z.B. der Clinochlor gefunden werden. Cs korreliert deutlich mit Illit und Kaolinit und Sr mit den Ca-haltigen Mineralien Calcit, Gips, Anhydrit und Polyhalit. Sowohl das Verhalten von Cs als auch das von Sr läßt sich durch ihr jeweils dem K bzw. Ca entsprechenden geochemischen Verhalten erklären.

Für die Bindung an Tonminerale können sowohl Oberflächensorptionsreaktionen (z.B. Kationenaustausch), Diffusion in Zwischenschichten, als auch Einbau ins Mineralinnere bei der Entstehung durch Verwitterung aus dem Muttergestein verantwortlich sein. Eine Korrelation mit der ebenfalls für alle Sedimente bestimmten Kationenaustauschkapazität, die häufig als Maß für die Sorptionseigenschaften geologischer Proben verwendet wird und die in Abwesenheit organischer Komponenten in erster Linie durch Tonminerale bestimmt wird, weist jedoch keinen sichtbaren Zusammenhang mit den Konzentrationen an SEE, U oder Th auf, so daß für die Verteilung der untersuchten Elemente zwischen gelöster und fester Phase eher ein Einbau in Zwischenschichten in Frage kommt.

Die obigen Befunde werden zudem auch durch die Resultate des sequentiellen Extraktionsverfahrens gestützt:

- Im essigsäurelöslichen Calcit sind große Anteile der SEE und Sr sowie geringer Anteile von U und Th eingebaut.
- Reine Fe(III) oxidphasen wurden in nur geringem Ausmaße identifiziert und infolgedessen sind bis auf wenige Ausnahmen in der reduzierend aufgelösten Fraktion auch nur selten große Fe-Anteile extrahiert worden.

- Die extrahierbaren Anteile an Cs, Sr, SEE, U, Th steigen mit der Stärke des Extraktionsreagenzes Essigsäure - Hydroxylammoniumchlorid - HCl an. Eine Ausnahme stellen die calcitreichen Proben dar.
- Insgesamt werden mit Ausnahme von Ba, Zr und Hf 30-90% der betrachteten Spurenelemente in allen Extraktionsschritten gelöst, so daß in den silikatischen Bestandteilen selbst nur noch ein verhältnismäßig geringer Anteil verbleibt.

Kolloide

Kolloidale Radionuklidspezies können eine große Mobilität und damit einen potentiellen Beitrag zur Radionuklidmigration durch die Geosphäre in die Biosphäre leisten. Im Deckgebirge des Endlagers Morsleben wurden bislang jedoch keine Lignitinterkalationen im quartären und tertiären Sediment gefunden. Damit entfällt die Quelle für organische huminstoffhaltige Kolloide wie sie in Gorleben auftreten.

In fast allen der untersuchten Morsleben Grundwasserproben, die mit den entsprechenden Sedimenten im Gleichgewicht stehen, ist ein signifikanter ultrafiltrier- (mittlere Porenweite: 1kDalton) bzw. abzentrifugierbarer (Ultrazentrifuge) Anteil an Ce und Th zu beobachten. In einigen Proben liessen sich auch Fe- und U- Anteile abtrennen, während für Mn, die Alkali- und Erdalkalielelemente Cs, Ba und Sr dieses Verhalten nicht beobachtet wird. Jedoch ist bei den pH-Werten der Grundwässer mit Sorption an Ultrafiltern und Behälterwänden zu rechnen. Mittels REM konnten jedoch keine Partikel mit Durchmessern $< 1 \mu\text{m}$ gefunden werden.

Mit der laser-induzierten Break-down Detektion [3] wurden in den filtrierten Proben (Filterporenweite 450 nm) werden Kolloide mit Durchmessern unter 200 nm nachgewiesen. Die Partikelkonzentrationen liegen im Bereich $< 2 \cdot 10^{10}$ Pt/ml und damit ähnlich den in granitischen Wässern nachgewiesenen Mengen. In Abb. 4 ist ein Zusammenhang der Kolloidkonzentration und -größe mit der Salzkonzentration der Grundwässer zu erkennen. In Übereinstimmung mit der Literatur [4, 5] steigt der abgeschätzte Partikeldurchmesser mit der Ionenstärke der Probe an, während gleichzeitig die Gesamtpartikelkonzentration abnimmt. Die Massenkonzentration bleibt dabei in erster Näherung unverändert, was auf Agglomeration der Partikel hindeutet. Obgleich diese Abschätzung der Kolloidkonzentrationen in den untersuchten Wässern nur halbquantitativer Natur sind, kann die Größenordnung der Kolloidkonzentrationen als verlässlich angesehen werden. Insgesamt zeigen die Untersuchungen, daß

Kolloidkonzentrationen in den konditionierten Grundwässern recht niedrig liegen, vergleichbar den in granitischen Wässern gefunden. Mit zunehmender Salzkonzentration in Anwesenheit hoher Konzentrationen an Ca^{2+} und Mg^{2+} zeigen die Kolloide eine geringere Stabilität und neigen zur Koagulation.

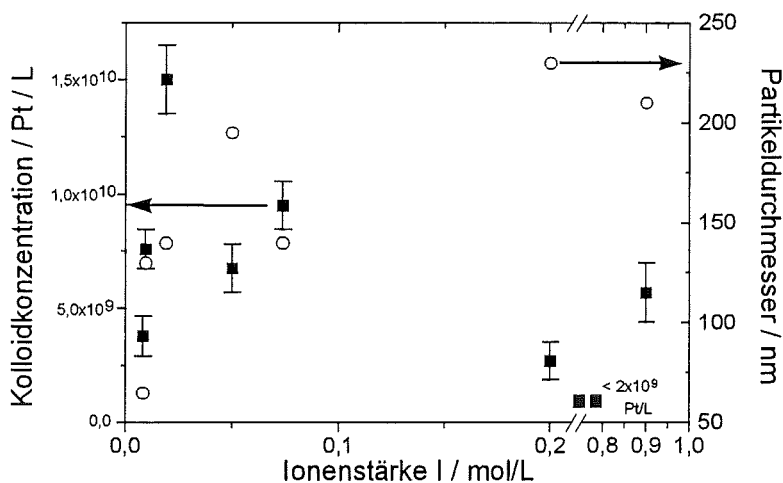


Abb. 4

Mittels laser induzierter Break-down-Detektion bestimmte Partikeldurchmesser und Kolloidpartikelkonzentration

4. Zusammenfassende Diskussion

Die Anwendbarkeit von in-situ K_a -Werten für die Sicherheitsanalyse eines Endlagers ist prinzipiell in der Literatur sehr kontrovers diskutiert worden [7, 6]. Die Konservativität solcher Betrachtungen wurde angezweifelt. Die Divergenz der Autorenansichten sind in erster Linie in der Definition des „mobilen“ bzw. „sorbierten“ Elementanteils begründet. Wird der Gesamtgehalt der untersuchten Sekundärminerale zur Berechnung des Verteilungskoeffizienten verwendet, kann er nicht mit einem K_d -Wert, der nur reversible Oberflächensorption beschreibt, verglichen werden. Die in dieser Arbeit erhaltenen in-situ K_a -Werte, die auf den essigsäurelöslichen Elementanteil, der an der Oberfläche sorbiert vorlag, bezogen wurden, liegen in dem Bereich, in dem auch Labor- R_s -Werte für diese Elemente erhalten wurden. Die Streuungen der Werte bei den verschiedenen Systemen um 1 - 3 Größenordnungen können derzeit noch nicht erklärt werden. Sie sind einerseits durch die Heterogenität natürlicher Systeme, andererseits aber auch durch die Meßunsicherheit bedingt durch niedrige Elementkonzentrationen in den Lösungen verursacht. Die Differenzierung der oberflächensorbierten Elementspezies durch Extraktion mit Essigsäure ist zudem nur eine grobe Methode. Es ist durchaus denkbar, daß unter diesen Bedingungen ($\text{pH} \approx 2,3$) eine vollständige Desorption sehr stark oberflächengebundener Metallionen wie Zr(IV) und U(IV)

nicht erreicht wird. In erster Näherung kann jedoch festgestellt werden, daß die im Labor gewonnenen R_s -Werte in ihrer Konservativität durch die korrigierten in-situ K_a -Werte bestätigt werden können.

Die Bedeutung der unkorrigierten in-situ K_a -Werte auf die Rückhaltewirkung des Morsleben Aquifers ist ebenfalls noch zu diskutieren. Von McKinley und Alexander [7] wird zwar die Nichtanwendbarkeit von in-situ K_a -Werten für die Transportmodellierung betont. Nichtsdestoweniger zeigen in-situ Elementverteilungen die in langen Zeiträumen ablaufenden Spurenelementfraktionierungen an, bedingt durch die Bildung von Sekundärmineralien bei Verwitterungsvorgängen. Bei den Zeiträumen, die im Rahmen der Langzeitsicherheitsforschung betrachtet werden, können auch diese Prozesse zu einer Retardierung oder gar Immobilisierung von Radionuklidionen führen. Aus einem Endlager freigesetzte Radionuklide nehmen an den Umsetzungsreaktionen im Aquifer ebenso wie ihre natürlichen Homologe teil. Um genauere Aussagen über die Relevanz solcher Mechanismen machen zu können, sind bessere Kenntnisse über die Zeiträume erforderlich, in denen im betrachteten Aquifer Verwitterungsvorgänge ablaufen.

5. Literatur:

- [1] O.Landström, E.-L.Tullborg, The influence of fracture mineral/groundwater interaction on the mobility of U, REE and other trace elements, SKB Technical Report 90-10, December, 1990
- [2] P.Vejmelka, Migration von Radionukliden im Deckgebirge des Endlagers für radioaktive Stoffe Morsleben (ERAM), BFS-Projektbericht (PSP 9M 212 230-61)
- [3] F.J.Scherbaum, R.Knopp, J.I. Kim, Appl. Phys. B63 (1996), 299-306
- [4] C.Degueldre, R.Grauer, A.Laube, A.Oess, H.Silby, Appl.Geochem. 11 (1996), 697-710
- [5] J.N.Ryan, M.Elimelech, Coll.Surf. 107 (1996), 1-56
- [6] M.Ivanovich, Radiochim.Acta 64 (1994), 81-94
- [7] I.G.McKinley, W.R. Alexander, J.Contaminant Hydrol. 13 (1993), 249-259