



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6629

Nukleare Entsorgung F & E-Aktivitäten 2000

**Sammlung der Vorträge
anlässlich des internen
INE Mitarbeiterseminars
am 5. - 6. Dezember 2000**

A. Loida (Hrsg.)

Institut für Nukleare Entsorgung

August 2001

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6629

**Nukleare Entsorgung
F&E – Aktivitäten 2000**

Sammlung der Vorträge anlässlich des internen
INE Mitarbeiterseminars am
5. - 6. Dezember 2000

zusammengestellt von
A.Loida

Institut für Nukleare Entsorgung

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2001

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

Vorbemerkung

Im Rahmen der internen Seminarreihe wird der jeweils aktuelle Stand der am INE durchgeführten F&E-Arbeiten vorgestellt und diskutiert. Der vorliegende Bericht beinhaltet die Ausarbeitungen der dort gehaltenen Vorträge.

Die Beiträge geben den Stand der jeweiligen F&E-Arbeiten vom November/Dezember 2000 wieder. Nicht in jedem Fall können die Beiträge als abgeschlossen und vollständig ausgewertet angesehen werden.

Note

In the frame of the internal seminar of the INE the actual state of the running R&D projects of the institute is being presented and discussed. This report contains summaries of the presentations, which were given on this occasion, and the intention is to make it available for the public.

Each contribution reflects the state of the related R&D project from November/December 2000 and does not represent necessarily a completed work.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Untersuchungen von Glasproben aus dem PVA-Betrieb und Vergleich der Ergebnisse mit Laborglasuntersuchungen. <i>B. Luckscheiter, M. Nesovic</i>	5
Untersuchungen zum Einfluss von H ₂ -Überdruck auf das Korrosionsverhalten von hochabgebranntem Kernbrennstoff – Erste Ergebnisse <i>A. Loida, N. Müller</i>	15
Assessment of the Technical Barrier Disposal Container <i>E. Smailos, B. Fiehn, R. Weiler</i>	21
Zur aquatischen Chemie und Thermodynamik von Actiniden und Spaltprodukten <i>V. Neck</i>	27
Speziation von Aktiniden und Lanthaniden mit Synchrotronstrahlung <i>K. Dardenne, M.A. Denecke, R. Müller, V. Neck, M. Plaschke, J. Rothe, Th. Schäfer</i>	33
Source term modeling for radioactive waste forms <i>V. Metz, B. Kienzler, W. Schüßler</i>	39
Insitu/Online-Quantifizierung von Kolloiden im Felslabor Grimsel mit einer mobilen Anlage zur Laser-induzierten Breakdown-Detektion <i>Hauser, W., Götz, R., Geckeis, H., Geyer, F.W.</i>	45
Sorption and Migration of Actinides in Granite (HRL ÄSPÖ, Sweden) <i>P. Vejmelka, B. Kienzler, F. Geyer, J. Römer, E. Soballa, E. Fanghänel, M. Fuß</i>	51
Optimierung der Laserablation-ICP-MS zur Bestimmung adsorbierter Aktinid-Ionen auf geklüftetem Granit <i>M. Fuss, H. Geckeis, M. Plaschke, J. Römer, E. Soballa, K. Spieler, J.I. Kim</i>	57
Correlation Between REE and Si Content of Smectites in Altered Basaltic Glasses <i>W. Bernotat</i>	63

Simulation von Strömungs- und Transportvorgängen in einer Kluftzone des Felslabors Grimsel <i>A. Pudewills</i>	73
Modellrechnungen zu Umlösevorgängen bei Laugenströmungen im Endlager- nahbereich <i>E. Korthaus</i>	79
Abtrennverfahren für Actiniden aus hochradioaktiven Abfällen <i>A. Geist, M. Weigl, U. Müllich, K. Gompper</i>	83
Elektrochemische AFM-Untersuchung zur Auflösung von Urandioxid <i>J. Römer, M. Plaschke</i>	91
Laser Induced Breakdown Detection of Colloids <i>C. Walther, G. Geipel</i>	97

Untersuchungen von Glasproben aus dem PVA-Betrieb und Vergleich der Ergebnisse mit Laborglasuntersuchungen.

B. Luckscheiter, M. Nesovic

Einleitung

Mit der PVA-Verglasungsanlage im Bau 714 des INE wurden insgesamt 5 Betriebskampagnen mit WAK-HAWC-Simulat durchgeführt. Bei 3 der insgesamt 5 Verglasungsversuche wurden an entnommenen Glasproben verschiedene physikalisch-chemische Eigenschaften untersucht. Diese Untersuchungen sind inzwischen abgeschlossen. Bevor die Ergebnisse des Untersuchungsprogramms hier vorgestellt werden, wird zunächst auf das verwendete Borosilikatglas und die ursprünglichen Anforderungen an dieses Glas näher eingegangen.

Folgende Anforderungen an das HAW-Glas wurden ursprünglich gestellt:

- | | | |
|--|--------------------|--------------------|
| - Viskosität der Glasschmelze: | <u>Anforderung</u> | <u>GP 98/12.2*</u> |
| bei 1150 °C | 50 ± 5 | 55 dPa·s |
| bei 950 °C | 500 ± 50 | 850 dPa·s |
| - spezifischer elektrischer Widerstand: | | |
| bei 1150 °C | ≥ 6.0 | 4.5 Ω·cm |
| - keine flüssig-flüssig Entmischung und Kristallisation der Glasschmelze
(kristalliner Anteil < 5%) | | |
| - HAW- Beladung (HAW-Oxide): | > 15 | 15 wt.% |
| - Korrosionsbeständigkeit vergleichbar mit der anderer HAW-Gläser, z.B.
dem französischen COGEMA-Glas R7T7. | | |

Für einen optimalen Schmelzerbetrieb sollte die Glasschmelze bei der Schmelztemperatur von 1150°C eine Viskosität von etwa 50 dPa·s aufweisen, um eine ausreichende Homogenisierung der Glasschmelze sicherzustellen und bei 950°C, der Glasabfüllungstemperatur, sollte die Viskosität der Schmelze bei 500 dPa·s liegen, um die Auslaufrate der Glasschmelze mit dem Bodenauslauf optimal steuern zu können. Der spezif. elektrische Widerstand der Schmelze bei

* HAW-Glas, das am INE bis 1986 für inaktive Verglasungsversuche verwendet wurde

1150°C sollte im Bereich $> 6 \Omega\cdot\text{cm}$ liegen, um einen ausreichenden Energieeintrag in das Schmelzbad sicherzustellen. Das ist ein relativ hoher Wert für eine Glasschmelze mit einer Viskosität von 50 dPa·s. Wie ein Vergleich der Anforderungen mit den Eigenschaften des am INE zuvor verwendeten Glases GP 98/12.2 zeigt, bedeuten die geforderten Viskositätswerte einen wesentlich geringeren Anstieg der Viskosität mit sinkender Temperatur und der elektrische Widerstand liegt deutlich höher. Weitere Anforderungen sind, keine flüssig-flüssig Entmischung der Glasschmelze in eine B-reiche und Si-reiche Phase, wobei die Si-reiche Phase stark zur Kristallisation neigt. Der kristalline Anteil sollte auch unter günstigsten Kristallisationsbedingungen 5% nicht überschreiten. Abfallbeladung mehr als 15 Gew.-% um die Anzahl der Glasblöcke zu begrenzen und schließlich die Korrosionsbeständigkeit, die vergleichbar mit der des Cogema Glases R7T7 sein soll. Das Hauptproblem bei der Entwicklung einer geeigneten Glasrezeptur war eine Glaszusammensetzung zu finden, deren Schmelze einen langsamen Anstieg der Viskosität mit sinkender Temperatur zeigt und einen relativ hohen elektrischen Widerstand von mindestens $6 \Omega\cdot\text{cm}$ bei 1150°C aufweist.

HAWC-Glasentwicklung

Die oxidische Zusammensetzung des WAK-HAWC-Simulats in Gew.-% zeigt das Diagramm in Abb. 1. Die wesentlichen Bestandteile des WAK-HAWC, die vor allem die Glaseigenschaften beeinflussen dürften, sind Na_2O , Fe_2O_3 , UO_2 und die SEE-Oxide mit hohem Anteil an Nd. Von Bedeutung sind ferner die in der Glasschmelze nahezu unlöslichen Edelmetalle Ru und Pd sowie Mo, das nur begrenzt in der Schmelze löslich ist. Der hohe Na_2O -Gehalt des HAWC begrenzt die mögliche Abfallbeladung des Glasprodukts. Der Na_2O -Anteil im HAWC muß nämlich bei der Glasfrittenzusammensetzung berücksichtigt, d.h. abgezogen werden. Der Na_2O -Gehalt der Glasfritte kann jedoch nicht unter etwa 7% abgesenkt werden, da unterhalb 7% die Kristallisationsneigung der Fritte stark zunimmt und sich daraus Probleme bei der technischen Herstellung der Glasfritte in Form von Glasperlen ergeben. Die Ursache für die zunehmende Kristallisation ist auf die Entmischung der Borosilikatschmelze bei Me_2O -Gehalten ≤ 6 in eine SiO_2 -reiche und eine B_2O_3 -reiche Teilschmelze zurückzuführen, wobei die SiO_2 -reiche Phase stark kristallisiert. Das HAW-haltige Glas mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden liegt infolge des höheren Na_2O -Gehalts weit außerhalb des Entmischungsbereichs und daher ist dessen Kristallisationsneigung gering. Da andererseits der Na_2O -Gehalt des HAW-haltigen Glasprodukts nicht über 11 % erhöht werden kann, weil sich dann andere Glaseigenschaften verschlechtern (z.B. die Korrosionsbeständigkeit), wird die Abfallbeladung durch den hohen Na_2O -Gehalt des HAWC der WAK begrenzt.

Tab. 1: Zusammensetzung der Glasfritte und des HAW-haltigen Glasprodukts GP WAK1 und zum Vergleich das COGEMA-Glas R7T7

Oxide	Compositions of HLW Glasses (wt.%)		
	FRIT WAK1	GP WAK1	R7 T7
SiO ₂	60.0	50.4	45.0
B ₂ O ₃	17.6	14.8	14.0
Al ₂ O ₃	3.1	2.6	5.0
Li ₂ O	3.5	2.9	2.0
Na ₂ O	7.1	10.3 (4,3*)	10.0 **)
MgO	2.2	1.8	-
CaO	5.3	4.5	4.0
TiO ₂	1.2	1.0	-
ZnO	-	-	2.5
HLW Oxides	-	16.0	17.5
Viscosity (dPa.s)			
1150 °C	101	47.5	70
950 °C	1387	530	950
specif.electr. Resist.(Ohm.cm)			
1150 °C	9.4	7.0	-

*) 4.3% from WAK-HLW

**) included Na₂O from HLW

Tab. 1 zeigt die in einem Glasentwicklungsprogramms ermittelte Zusammensetzung der Glasfritte und des WAK-HAWC-haltigen Glasprodukts und zum Vergleich die Zusammensetzung des R7T7 Glases. Wie die Viskositätswerte von 47.5 bei 1150 und 530 dPa.s bei 950°C zeigen, liegen diese innerhalb der geforderten Bandbreite und auch der elektrische Widerstand liegt oberhalb des geforderten Werts. Die Abfallbeladung beträgt 16Gew.-%. Wie wurde die Anpassung an die geforderten Werte erreicht? Wie die Tabelle zeigt, enthält das WAK-Glas zwei verschiedenen Alkalien Li und Na. In der Glas-Literatur ist die Wirkung solcher Mischalkalien vor allem auf den elektrischen Widerstand von Gläsern im festen Zustand, unterhalb 100°C, vielfach beschrieben. Bei gleichen molaren Anteilen von Li und Na (oder auch K) kann sich der Widerstand eines Glases bis um den Faktor 1000 erhöhen gegenüber dem entsprechenden Glas

mit nur einem Alkalioxid, Li oder Na. Über die Auswirkungen von Mischalkalien auf den Widerstand der Glasschmelze, also bei hohen Temperaturen, ist dagegen nur wenig bekannt. Unbekannt ist vor allem der Effekt von Mischalkalien auf die Viskosität und den Viskositätsverlauf der Glasschmelze. Daher wurde der Mischalkaliefekt bei der Entwicklung des WAK-Glases detailliert untersucht. Das Diagramm in Abb. 2 zeigt den Verlauf des elektrischen Widerstands als Funktion des molaren Verhältnisses $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ bei der WAK-Fritte*. Beim molaren Verhältnis von 0.5 erreicht der Widerstand ein Maximum. Zwar ist der Effekt relativ gering, doch die erreichte Zunahme von etwas mehr als $2 \Omega\cdot\text{cm}$ wäre für die erforderliche Erhöhung des elektrischen Widerstandes bereits ausreichend. Den Mischalkaliefekt auf die Viskosität der Glasschmelze zeigt Abb. 3. Aufgetragen sind die Viskositätswerte bei 950 und 1150°C gegen das Alkaliverhältnis. Sowohl bei 950 als auch 1150°C nimmt die Viskosität mit steigendem Verhältnis, also Li-Gehalt des Glases ab. Ein Minimum tritt bei beiden Kurven nicht auf. Da bei 950°C die Viskosität stärker abnimmt als bei 1150°C, zeigen die Viskositätskurven mit steigendem Verhältnis $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ einen zunehmend langsameren Anstieg mit sinkender Temperatur.

Das Ergebnis des Glasentwicklungsprogramms war das Glasprodukt GP WAK1, zu dessen Charakterisierung ein Satz physikalisch-chemischen Daten ermittelt wurde. Die folgende Liste gibt einen Überblick über die untersuchten Glaseigenschaften zu denen Daten vorliegen (FZK-Bericht FZKA 5825):

- Viskosität und spezifischer elektrischer Widerstand der Glasschmelze
- Verdampfungsrate der Glasschmelze
- Dichte der Glasschmelze in Abhängigkeit von der Temperatur
- Dichte des festen Glases (25°C)
- Kristallisationsverhalten (nach dem Tempern bei 650 - 850°C über 1 bis 60 Tage)
- Dilatometrische Daten: Ausdehnungskoeffizient (α), Transformationstemperatur (T_g)
Erweichungstemperatur (T_p)
- Wärmeleitfähigkeit (bis 400°C)
- Spezifische Wärme (C_p)
- Soxhlet-Auslaugrate und Langzeit-Korrosionsverhalten in Salzlösungen (110 - 190°C)

* Fritte: inaktives Borosilikat-Grundglas in Form von Perlen, das zusammen mit der HAWC-Lösung in den Schmelzofen eindosierte wird

Untersuchungen an Glasproben aus dem PVA-Betrieb

Bei den Glasproben aus dem PVA-Betrieb wurden die folgenden Eigenschaften untersucht: Viskosität, spezif. elektrischer Widerstand, dilatometrische Daten, Dichte bei RT, Kristallisationsverhalten und das Langzeit-Korrosionsverhalten in Salzlaugen (Lösung 1 und 3). Beim 1. Dauerbetrieb PVA-1 wurde eine HAW-Lösung mit nominaler (NOM) Zusammensetzung verwendet. Die Eigenschaften der Glasproben aus diesem Versuch sollten also mit den Eigenschaften des im Labor hergestellten Glases übereinstimmen. Allerdings wurde U durch La ersetzt und dies kann Auswirkungen auf die Glaseigenschaften haben. Beim Dauerbetrieb PVA-3 wurde eine sog. minimale (MIN) HAWC-Zusammensetzung verwendet, bei der die im HAWC der WAK enthaltenen Feststoffanteile bzw. die darin enthaltenen Elemente nicht berücksichtigt wurden, und beim PVA-4 Betrieb eine sog. maximale (MAX) Zusammensetzung, bei der ein besonders hoher Feststoffanteil im HAWC (33g/L) angenommen wurde. Daraus ergeben sich rechnerisch die in Abb. 4 dargestellten Glaszusammensetzungen bzw. Gehalte der einzelnen Abfallbestandteile bei 16 Gew.% HAWC-Oxiden. Durch das Weglassen der Feststoffe bei der Min(nimalen)-Zusammensetzung, reduzieren sich insbesondere die Gehalte von Zr, Mo, Pd und SEE. Da die Abfallbelastung bei 16% bleibt erhöhen sich dadurch die Gehalte der übrigen, löslichen Elemente im Glas vor allem von Na, Fe, Cs, Ba, Ru und U. Da jedoch U durch La ersetzt wurde erhöht sich auch der La-Gehalt. Dies bedeutet aber, daß ein möglicher Effekt durch den geringeren Gehalt an SEE durch den höheren La-Gehalt ausgeglichen wird. Ein höherer U-Gehalt bei geringerem Gehalt an SEE hat möglicherweise andere Auswirkungen auf die Glaseigenschaften. Bei der MAX-Zusammensetzung reduzieren sich die Gehalte der löslichen Elemente im Glas, von Na deutlich, wenig die Gehalte von La, Fe, Cs, Ba und Ru, während die Gehalte von Zr, SEE und Pd ansteigen. Durch diese Variation der Gehalte der verschiedenen Abfalloxide sind keine wesentlichen Veränderungen der Glaseigenschaften zu erwarten, dazu sind die Schwankungen zu gering.

Ergebnisse und Diskussion

Glaseigenschaften

Das Diagramm in Abb. 5 zeigt die Viskositätskurven der PVA-Glasfritte und der PVA-Glasproben im Vergleich zur Laborglasfritte und Laborglasprodukt. Die verwendete Glasfritte zeigt einen geringeren Anstieg der Viskosität mit sinkender Temperatur als die im Labor hergestellte Fritte. Dies hat offensichtlich Auswirkungen auf die Viskosität der PVA-Glasproben, denn bei den Proben aus PVA-1 mit nominaler Zusammensetzung ist die Viskositätskurve gegenüber dem Laborglas geringfügig zu niedrigeren Werten verschoben.

Beim Glasprodukt aus PVA-3 mit MIN-Zusammensetzung ist die Viskositätskurve deutlich zu niedrigeren Werten verschoben, bedingt durch den höheren Na-Gehalt und fehlendes Zr. Bei den PVA-4 Glasproben verschiebt sich wegen des geringeren Na- und höheren Zr-Gehalts die Viskositätskurve zu höheren Werten und verläuft identisch zum Laborglas. Zusammenfassend ist festzustellen, daß die unterschiedlichen HAW-Lösungen sich deutlich auf die Viskosität der technischen PVA-Gläser auswirken und die Viskositätswerte durchweg etwas niedriger sind als aufgrund der Sollzusammensetzung zu erwarten wäre. Niedrigere Viskositäten sind jedoch weniger kritisch für den Schmelzerbetrieb als höhere. Den Verlauf des spezif. elektrischen Widerstands zeigt Abb. 6. Hier sind die Auswirkungen der unterschiedlichen HAWC-Zusammensetzung wesentlich geringer als bei der Viskosität: Die elektrischen Widerstandskurven der PVA-Glasproben liegen nahe beisammen, jedoch sind die Widerstandswerte deutlich niedriger als beim Laborglas, was teilweise durch den geringeren Widerstand der PVA-Fritte verursacht wird.

Korrosionsversuche

Abb. 7 zeigt den Verlauf der normierten Masseverluste in der $MgCl_2$ -reichen Lösung 1 bei $190^\circ C$ zwischen 14 und 112 d für die 3 verschiedenen PVA-Gläser und zum Vergleich beim Laborglas. Aufgetragen sind nur die Elemente B, Nd und Si, es wurden aber auch andere Elemente wie Li, Sr, Mo untersucht. Die B-Werte liegen relativ nahe beieinander und ebenso die Si Werte. Dagegen zeigen sich bei den normierten Masseverluste von Nd größere Unterschiede. Die Nd-Masseverluste sind bei den PVA-1 Proben weit niedriger als bei den übrigen Proben. Diese Unterschiede sind wahrscheinlich auf Analysenfehler zurückzuführen, bedingt durch die notwendige hohe Verdünnung der Lösungsproben wegen des hohen Salzgehalts. Die gemessenen Masseverluste bei den PVA-Proben sind weitgehend in Übereinstimmung mit den Masseverlusten beim Laborglas. Auch bei $110^\circ C$ in Lösung 1 ist bei allen PVA-Proben und dem Laborglas eine gute Übereinstimmung im Korrosionsverhalten zu beobachten. In Lösung 3 bei $190^\circ C$ liegen bis auf eine Ausnahme die B-Masseverluste nahe zusammen, ebenso die Sr-Werte (s. Abb. 8). Die hohe B-Freisetzung bei den PVA-3 Glasproben korreliert mit einer hohen Si Freisetzung. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der pH der NaCl-Lösung den höchsten Wert (pH 8.7) erreicht und offensichtlich Hydrolyse der Orthokieselsäure einsetzt. Bei $110^\circ C$ in Lösung 3 zeigt sich wiederum für alle PVA-Proben und das Laborglas ein sehr ähnliches Korrosionsverhalten.

Zusammenfassung

Aus den ermittelten Daten der mit der PVA-Anlage hergestellten Glasprodukte mit den unterschiedlichen HAWC-Zusammensetzungen geht hervor, daß die zuvor an Laborgläsern mit nominaler Zusammensetzung bestimmten Eigenschaften weitgehend auch für die technischen Glasprodukte gültig sind. Die gefundenen geringen Unterschiede zwischen den physikalischen Eigenschaften des Laborglases und denen der PVA-Glasproben, insbesondere bei der Viskosität und dem elektrischen Widerstand, haben keine erkennbaren Auswirkungen auf das Einschmelzverhalten und den Betrieb des keramischen Schmelzofens.

Der für die Endlagerung wesentliche Parameter Korrosionsbeständigkeit in Salzlauge ist bei den PVA-Glasproben nicht nur gleichwertig gegenüber dem Laborglas, sondern übertrifft das Laborglas teilweise noch (z.B. Glasproben aus PVA-1 bei 190°C). Die beim PVA-3 Glasprodukt beobachtete geringere Korrosionsbeständigkeit in der NaCl-Lauge bei 190°C ist nicht auf die unterschiedliche Glaszusammensetzung zurückzuführen, sondern, wie beschrieben, auf den höheren pH-Wert der Lösungen bei diesem Versuch.

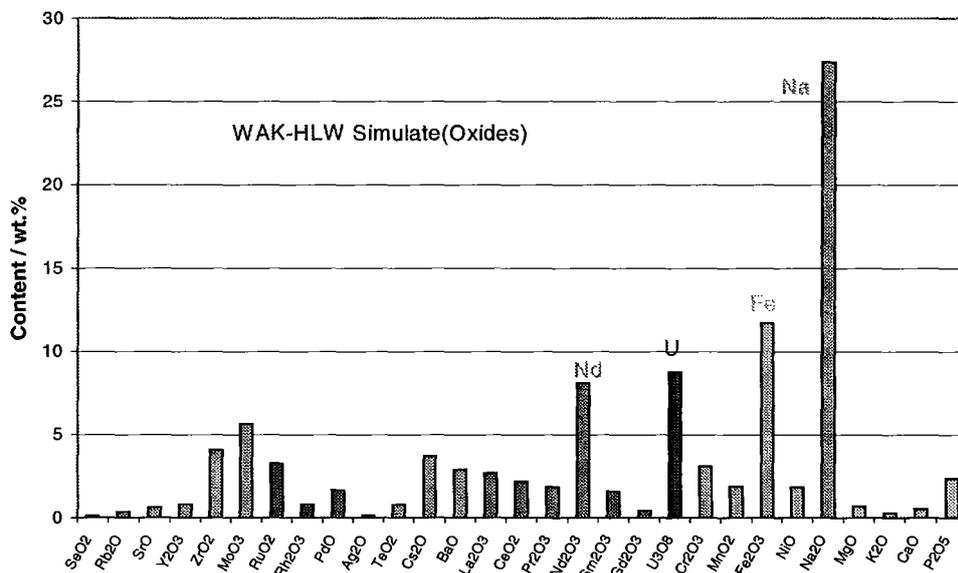


Abb. 1: Oxidische-Zusammensetzung des im Labor verwendeten WAK-HAWC-Simulats

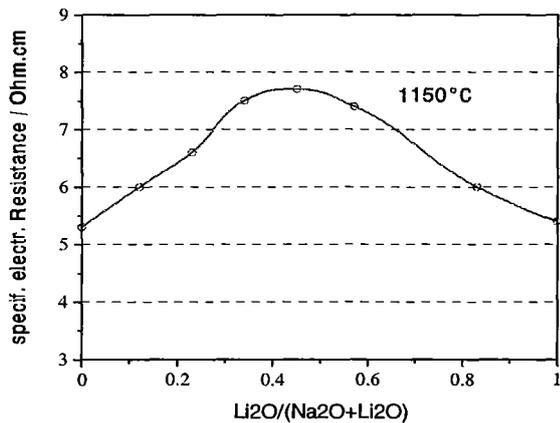


Abb. 2: Spezif. elektrischer Widerstand der Glasfritte als Funktion des Alkaliverhältnisses $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$

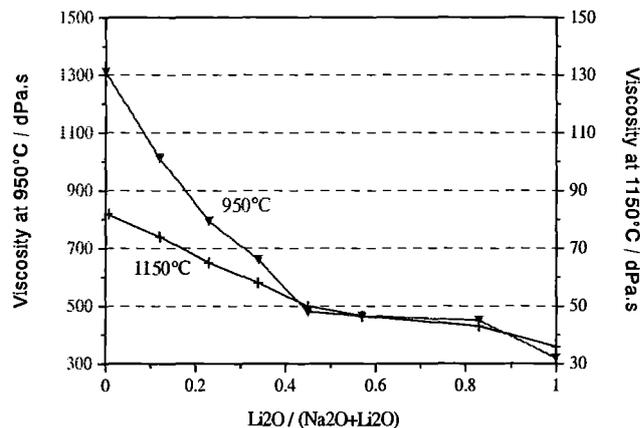


Abb. 3: Viskosität der Glasfritte bei 950 und 1150°C als Funktion des Verhältnisses $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$

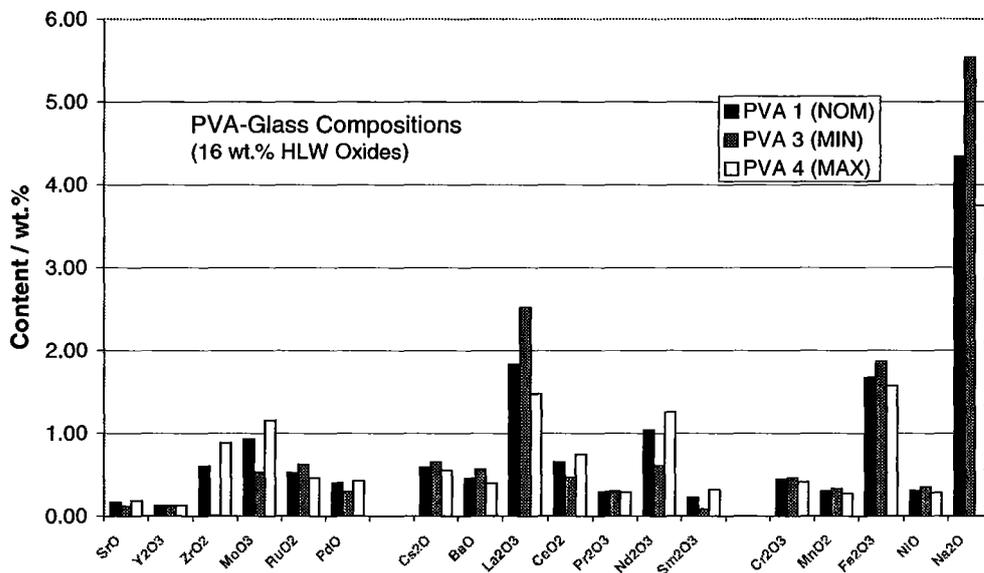


Abb.4: Gehalte der einzelnen Abfalloxide in den Gläsern aus dem PVA-Betrieb

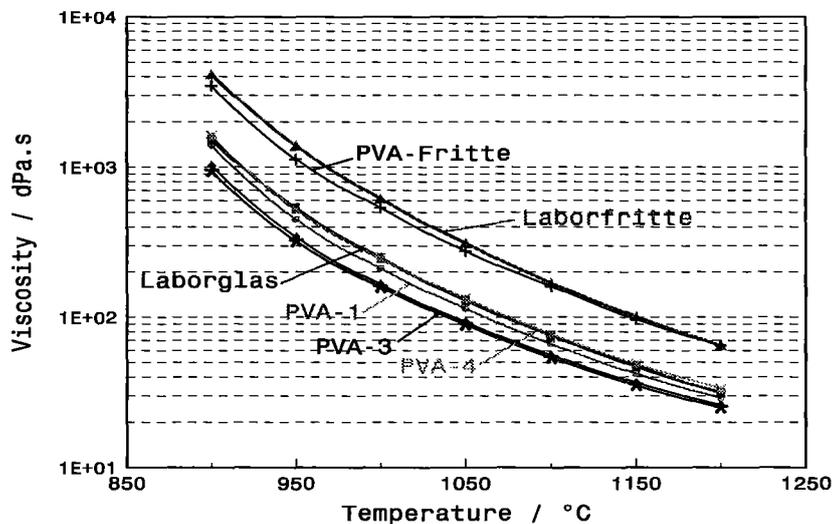


Abb.5. Viskositäts-Temperatur-Kurven von Glasfritte, Laborglas und PVA-Glasproben

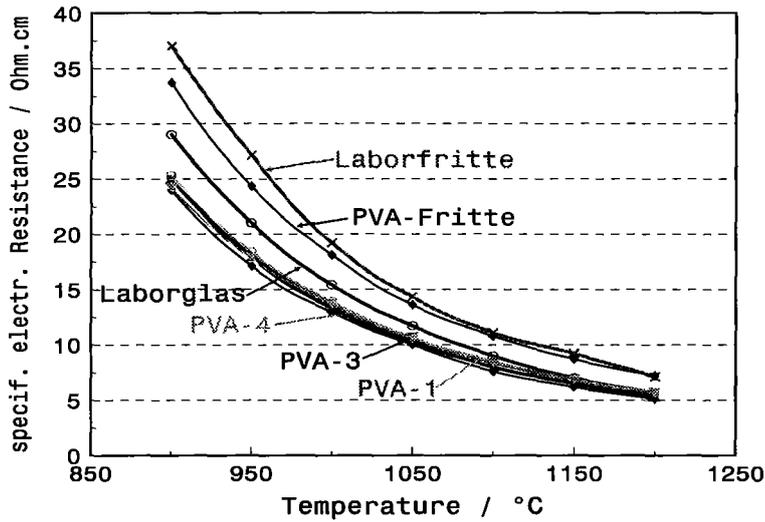


Abb. 6: Spezif. elektrische Widerstandskurven von Glasfritte, Laborglas und PVA-Glasproben

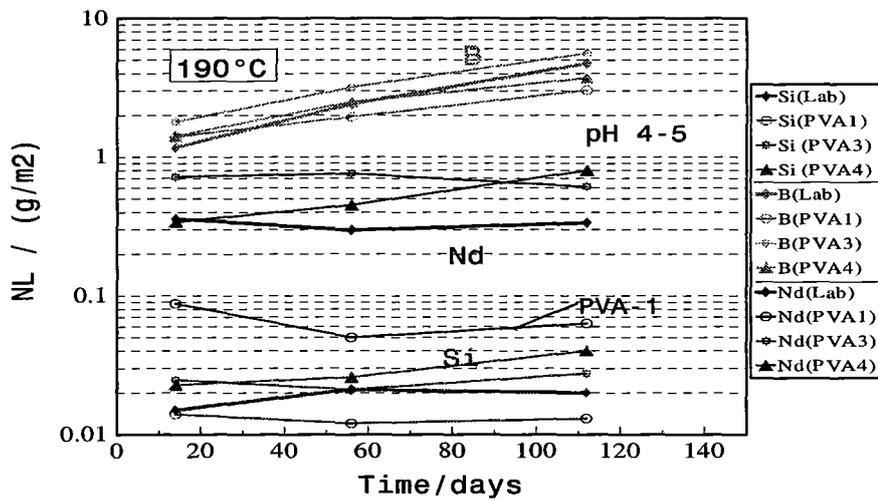


Abb. 7: Normalisierte Masseverluste von B, Si und Nd in Lösung 1 bei 190°C bei PVA-Glasproben im Vergleich zum Laborglas

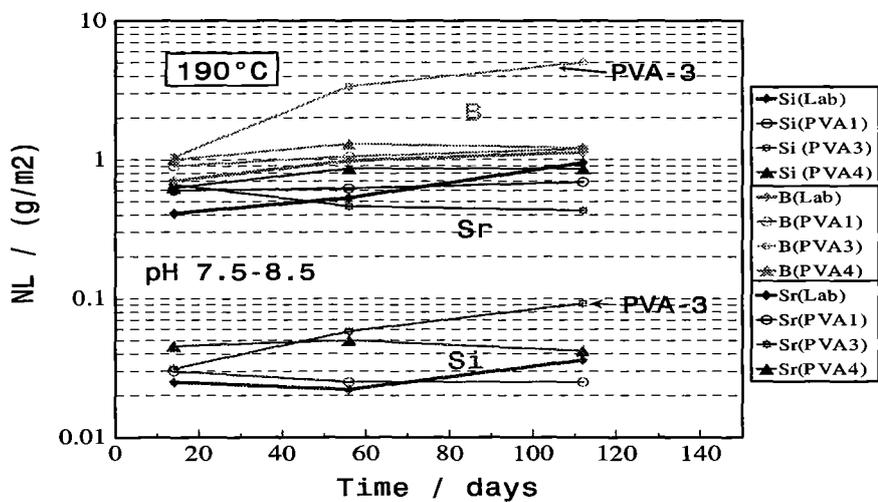


Abb. 8: Normalisierte Masseverluste von B, Si und Sr in Lösung 3 bei 190°C bei PVA-Glasproben im Vergleich zum Laborglas

Untersuchungen zum Einfluss von H₂-Überdruck auf das Korrosionsverhalten von hochabgebranntem Kernbrennstoff – Erste Ergebnisse

A.Loida, N.Müller

Einleitung

Für die Beurteilung des Langzeitverhaltens der Abfallform „Abgebrannter Brennstoff“ während eines möglichen Kontakts mit Salzlauge ist die detaillierte Kenntnis der während der Korrosion ablaufenden Prozesse erforderlich. Erkenntnisse aus experimentellen Untersuchungen, die das komplette System „Brennstoff – Behältermaterial auf Fe-Basis - Versatzstoffe - Salzlösung - Gasphase“ simulieren, sollen dazu beitragen die relevanten Vorgänge vollständig zu verstehen. Die Rate der Brennstoffauflösung selbst und die damit verbundene Freisetzung bzw. Rückhaltung von Radionukliden des Brennstoffinventars werden entscheidend kontrolliert vom pH-Wert der Lösung und vom Redoxpotential, welches durch die Verfügbarkeit und den Verbrauch von oxidativen Radiolyseprodukten beeinflusst wird. Über den Effekt der Gasphase, die stets von der Anwesenheit von H₂ dominiert wird, ist bisher kaum etwas bekannt. Ihre Zusammensetzung ist sehr stark abhängig von der Korrosion des Behältermaterials, aber auch von der α -, β -, γ - Radiolyse der Lösung. In Gegenwart von Behältermaterial auf Eisenbasis kann die Gasphase zu > 75% aus Wasserstoff bestehen, wie es sich in einem Langzeitkorrosionstest mit Brennstoff und zugesetzten Eisenpulver gezeigt hatte; der dabei entstandene H₂-Überdruck war ca. 2,75 bar. Gleichzeitig wurde nahezu ein Stillstand der Matrixauflösung beobachtet [1]. Bei Sicherheitsbetrachtungen zur Endlagerung werden die Folgen mit einbezogen, die sich auf Grund der Wasserstoffentwicklung ergeben könnten. Eine ausführliche Zusammenfassung über die Mechanismen der Bildung von Wasserstoff, den hierdurch verursachten Druckaufbau und dessen mögliche Auswirkungen auf die Integrität des Endlagers findet man bei Bonin et al. [2]. Zur Beurteilung in welchem Ausmaß der Wasserstoffüberdruck möglicherweise dem Effekt der oxidativen Radiolyseprodukte entgegenwirkt, in Verbindung mit einer Reduzierung der Auflöserate der Matrix, sind gezielte experimentelle Untersuchungen begonnen worden. Dies beinhaltet sowohl Korrosionstests mit abgebranntem Brennstoff in An- und Abwesenheit von Fe bzw. Fe-Korrosionsprodukten, wobei der entstehende H₂-Überdruck systematisch gemessen wird, als auch unter einem von extern aufgegebenen H₂-Überdruck von ca. 3 bar, wie auch im Langzeitexperiment beobachtet [1].

Experimentelles

Hochabgebrannter UO₂ Brennstoff [i] in Pelletform wurde anoxisch in 200 ml 5m NaCl-Lösung bei Abwesenheit von Karbonat in Quarzglasgefäßen bei Abwesenheit (Pellet K8) und Anwesenheit von ca. 9 g Magnetitpulver (Pellet K14) über Zeitintervalle zwischen 1 und 136 Tagen mit komplettem Lösungsaustausch über eine Gesamtzeit von 292 bzw. 143 Tagen korrodiert. Diese Testphase diente auch der Vorbehandlung für die folgenden statischen Tests, um die während der Lagerzeit auf der Schnittfläche des Brennstoffpellets gebildeten Ablagerungen zu entfernen, und um die leicht löslichen Anteile aus den Korngrenzen, Bruchflächen und Spalten (Cs, J,...) auszuwaschen.

Zur Durchführung des statischen Tests unter H₂-Überdruck wurde Pellet K8 anschließend in einem Ti/Pd-ausgekleideten Edelstahlautoklaven (Volumen 500 ml) bei einem von extern aufgegebenen Druck von 40 bar Ar/8% H₂ (entspricht ca. 3,3 bar H₂-Partialdruck) anoxisch in 200 ml 5m NaCl-Lösung bei Raumtemperatur korrodiert. Die geplante gesamte Versuchslaufzeit und die Intervalle für die Entnahme von Lösungs- und Gasproben orientieren sich an den Daten von vorangegangenen ähnlich konzipierten Versuchsserien [3].

Der Reaktionsfortschritt wurde durch Analyse der freigesetzten Radionuklidanteile des Inventars in Lösung, bzw. in die Gasphase am Ende eines jeden Waschzyklus und nach jeder Probenentnahme während des statischen Tests bestimmt. Die Prozedur der Gas- und Lösungsanalyse ist ausführlich in [3] beschrieben.

Ergebnisse

Freisetzungsraten von Radioelementen bei internem Wasserstoffüberdruck

Bisher liegen keine konkreten Erkenntnisse darüber vor, in welchem Ausmass Wasserstoff die Radiolyseprodukte in ihrer oxidativen Wirkung beeinflussen kann [4] mit der Folge

einer signifikanten Reduzierung der UO₂-Matrixauflöserate. Bei der einzigen bekannten Reaktion, in dem molekularer Wasserstoff direkt mit einem Radiolyseprodukt, einem OH-Radikal reagiert, entstehen ein Wassermolekül und ein H-Radikal, das seinerseits mit diversen Reaktionspartnern neue oxidativ wirkende Reaktionsprodukte erzeugt. Dies ist ersichtlich aus der Zusammenstellung von möglichen Reaktionen, Reaktionsprodukten und zugehörigen -konstanten im verdünnten Chloridsystem in Tabelle 1 nach Sunder & Christensen [5].

Tabelle 1: Mögliche Reaktionen und Ratenkonstanten, relevant für das Chloridsystem nach Sunder&Christensen [5]

Reaktion	Raten Konstante (l/mol*s)
$H_2 + OH = H + H_2O$	$K = 3,4 E 7$
<u>Wasser</u>	
$H + H = H_2$	$K = 7,4 E 9$
$H + O_2 = HO_2$	$K = 7,4 E 9$
$H + HO_2 = H_2O_2$	$K = 2,0 E 10$
$H + H_2O_2 = H_2O + OH$	$K = 9,0 E 7$
$H + O_2 = HO_2$	$K = 2,1 E 10$
$H + OH = E + H_2O$	$K = 2,2 E 7$
<u>Salzlösung</u>	
$H + Cl = Cl + H^+$	$K = 1,0 E 10$
$H + Cl_2 = Cl + Cl + H^+$	$K = 8,0 E 9$
$H + ClOH = Cl + H_2O$	$K = 1,0 E 10$
$H + Cl_2 = Cl_2 + H^+$	$K = 7,0 E 9$
$H + HClO = ClOH + H^+$	$K = 1,0 E 9$
$H + Cl_3 = Cl_2 + Cl + H^+$	$K = 1,0 E 10$

ⁱ (50 MWd/tHM, mittlere Stableistung 260 W/m, KKW-Gösgen/CH, m_{Brennstoff} 6,6g, Ø = h ca. 10 mm)

Die Raten der Freisetzung von Radioelementen in Abhängigkeit vom H₂-Überdruck, der sich bei unterschiedlichen Tests mit Brennstoffpellets eingestellt hatte, sind in Abbildung 1 zusammengefasst.

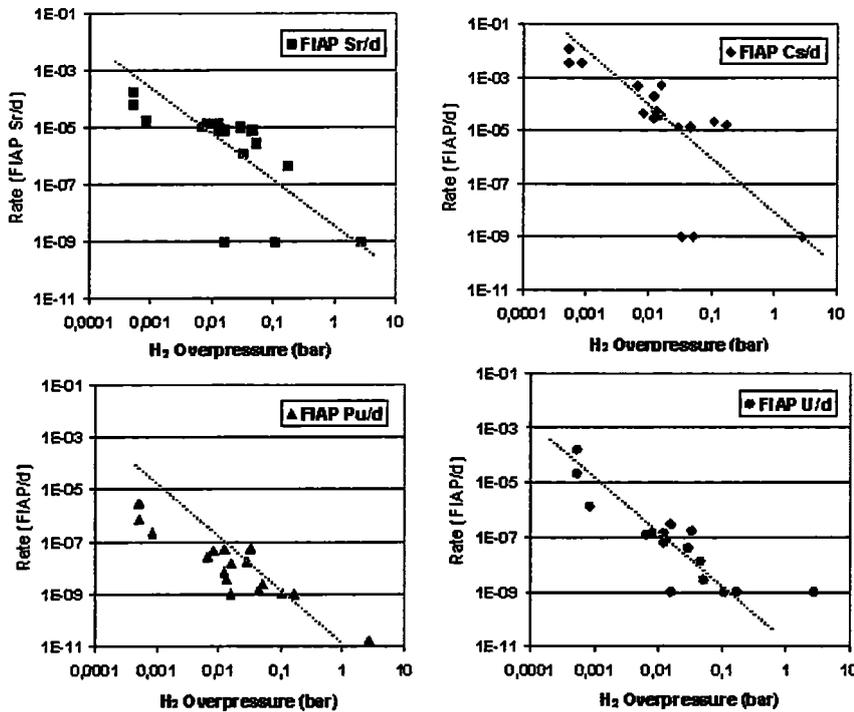


Abb. 1: Raten der Freisetzung von Sr, Cs, U und Pu in Abhängigkeit vom H₂-Überdruck aus unterschiedlichen Korrosionstests mit KBS Pellets in NaCl-Lösung unter Ab- und Anwesenheit von Magnetit- bzw. Fe-Pulver.

Enthalten sind die in Lösung pro Tag freigesetzten Anteile der Inventare von Sr (Monitorelement für die Auflösung der UO₂-Matrix), Cs, U und Pu in Form von FIAP Werten (Fraction of the inventory in the aqueous phase). Berücksichtigt sind die Tests mit Proben K 8 und K 14, in Ab- bzw.

Anwesenheit von Magnetit in NaCl Lösung mit Einzelintervallen zwischen 1 und 136 Tagen. Zusätzlich sind Daten von Korrosionsexperimenten aus einem vorangegangenen Programm enthalten, in dem Pellets bei Ab- bzw. Anwesenheit von Fe-Pulver ebenfalls in NaCl-Lauge anoxisch korrodiert worden waren, mit Intervallen zwischen 236 und 1183 Tagen [1,3]. Aus den dargestellten Diagrammen zeichnet sich ein deutlicher Trend ab, nach dem bei steigendem H₂-Überdruck die Raten der Freisetzung der betrachteten Radioelemente kleiner werden. Für die starken Abweichungen einiger Datenpunkte von diesem Trend, insbesondere bei Sr und Cs mit Raten $< 1 \times 10^{-9}/d$ bei einem H₂ Überdruck < 1 bar lässt sich nicht eindeutig belegen, ob es sich tatsächlich um reproduzierbare Effekte oder um Artefakte handelt. Die Auswirkung des H₂-Überdrucks auf die Brennstoffkorrosion ist daher Gegenstand eines gezielten experimentellen Untersuchungsprogramms.

Freisetzung von Radioelementen bei von extern aufgegebenen H₂ Überdruck

Die Ergebnisse des Korrosionstests bei externem H₂-Überdruck sind zusammengefasst mit den Daten der vorbereitenden Waschzyklen. Der Verlauf der Radioelementfreisetzung in

die Salzlösung in Form von FIAP-Werten während der Waschzyklen und nach den ersten 53 Tagen der statischen Testphase bei H₂ Überdruck ist in Abbildung 2 zeitabhängig aufgetragen. Diese Form der Darstellung erlaubt einen relativen Vergleich darüber, ob sich der Brennstoff kongruent auflöst,

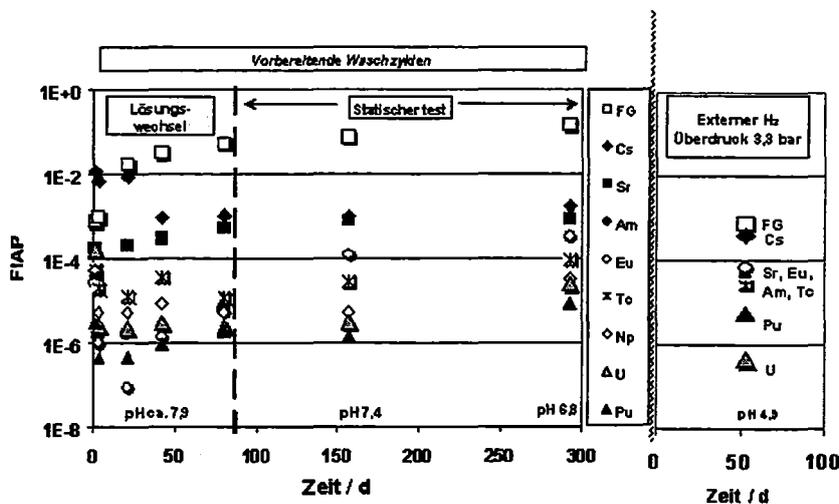


Abb.2: Zeitlicher Verlauf der Freisetzung wichtiger Radioelemente des Brennstoffinventars in die NaCl-Lösung während der Waschzyklen und nach 53 Tagen statischen Tests bei ca. 3,3 bar H₂ Überdruck (FIAP: Fraction of the inventory in the aqueous phase; FG: Fission gases [Kr,Xe])

oder ob einzelne Nuklide bevorzugt ausgelaugt bzw. zurückgehalten werden. Der Fortschritt der UO₂ - Matrixauflösung wird angezeigt durch den Verlauf der Sr - Freisetzung (FIAP_{Sr}). Während der Waschzyklen hat sich diese von anfänglich

1x10⁻⁵/d auf ca.1x10⁻⁶/d reduziert. Der größte Teil des instantan löslichen Cs-Inventars aus Ringspalt, Bruchflächen und Korngrenzen wurde innerhalb von knapp 100 Tagen ausgewaschen. Radioelementrückhaltung beobachtet man für Pu, U, Am und Eu. Jedoch nach ca. 90 Tagen gehen Am und Eu verstärkt in Lösung, was auf die Auflösung einer vorher vorhandenen festen Am/Eu-Phase hinweisen könnte. Die pH-Werte wurden zu Beginn der Waschzyklen bei 7,9 und anschließend im Bereich zwischen 7,4 und 6,8 gemessen.

Nach Start des statischen Tests unter H₂-Überdruck zeigt sich, dass sich ein unerwartet niedriger pH-Wert von 4,9 eingestellt hat, wofür es bisher noch keine Erklärung gibt. Für eine Verlangsamung der Rate der Matrixauflösung spricht, dass die FIAP Werte für Sr und Cs um ca. 1 Größenordnung niedriger sind gegenüber der vorherigen Probenentnahme, ebenso die Abnahme der freigesetzten Anteile des Spaltgasinventars (FG). Bei den freigesetzten Anteilen von Am, Eu, Tc, Pu findet man Abnahmen um < 1, bei U dagegen um ca. 1,5 Größenordnungen.

Radioelementkonzentrationen

In Abbildung 3 sind die Konzentrationen von U, Sr, Tc, Np, Pu und Am aus den letzten beiden Lösungsentnahmen in Abhängigkeit vom pH Wert bzw. bei H₂-Überdrücken von 0,03 und 3,3 bar dargestellt. Die Art der Veränderung der Konzentrationen unter H₂-

Überdruck entspricht derjenigen, wie sie auch bei den FIAP-Werten gefunden wurde. Zum Vergleich sind auch diejenigen Konzentrationen eingetragen, die sich bei dem Langzeittest über 4,5 Jahre mit einem BS-Pellet in Gegenwart von Fe-Pulver (K4+Fe), bei dem sich ein H₂-Überdruck von 2,75 bar eingestellt hatte [1]. Hierbei zeigt sich, dass wir bei Fe-Anwesenheit Konzentrationen in gleichen Größenordnungsbereichen für U, Sr (ca. 3x10⁻⁸ Mol/l) und Tc (ca. 8x10⁻⁹ Mol/l) finden. Bei Am und Pu sind die Konzentrationen bei Fe-Gegenwart um mehr als 2 Größenordnungen niedriger (bei 5x10⁻¹¹ Mol/l), was mit Rückhaltprozessen verursacht durch die Gegenwart von Eisen und dessen Korrosionsprodukten (Sorption, Bildung von Sekundärphasen) erklärt werden könnte.

Zusätzlich sind zum Vergleich Lösungskonzentrationen aufgetragen, die sich bei „Mitfällungsversuchen“ eingestellt hatten. Diese hatten die Zielsetzung die maximal überhaupt möglichen Radionuklidkonzentrationen bei

der Brennstoffkorrosion in Abhängigkeit vom pH zu bestimmen. Hierbei war Brennstoff zunächst komplett in konzentrierter HNO₃ aufgelöst, und anschließend war durch NaOH Zugabe der pH-Wert sukzessive erhöht und die zugehörigen Lösungen analysiert worden [6]. Es zeigt sich, dass die Lösungskonzentrationen bei 3,3 bar H₂-Überdruck um bis zu 4 Größenordnungen (U), und um mindestens Faktor 10 (Pu, Am, Tc) unter dem Wert bleiben, der „theoretisch“ möglich ist. Hierbei muss aber auch in Betracht gezogen werden, dass die zum Vergleich herangezogenen Daten aus dem Mitfällungsversuch einem pH-Wert zuzuordnen sind, der um 0,8 Einheiten höher liegt, gegenüber dem der sich beim Korrosionstest unter H₂-Überdruck eingestellt hatte.

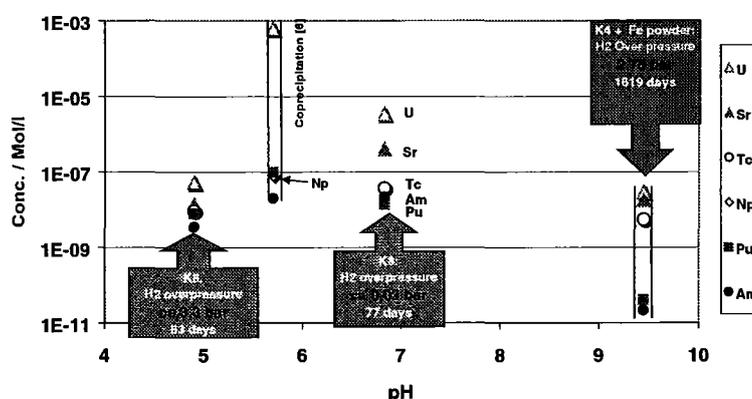


Abb.3: Radioelementkonzentrationen bei der Korrosion des Brennstoffpellets K8 bei 0,03 und 3 bar H₂-Überdruck bei Fe Abwesenheit; Vergleichsdaten: Test mit Pellet K4 bei Fe-Anwesenheit, Mitfällungsversuche (Coprecipitation) mit vollständig aufgelöstem Brennstoff

vom pH zu bestimmen. Hierbei war Brennstoff zunächst komplett in konzentrierter HNO₃ aufgelöst, und anschließend war durch NaOH Zugabe der pH-Wert sukzessive erhöht und die zugehörigen Lösungen analysiert worden [6]. Es zeigt sich, dass die Lösungskonzentrationen bei 3,3 bar H₂-Überdruck um bis zu 4 Größenordnungen (U), und um mindestens Faktor 10 (Pu, Am, Tc) unter dem Wert bleiben, der „theoretisch“ möglich ist. Hierbei muss aber auch in Betracht gezogen werden, dass die zum Vergleich herangezogenen Daten aus dem Mitfällungsversuch einem pH-Wert zuzuordnen sind, der um 0,8 Einheiten höher liegt, gegenüber dem der sich beim Korrosionstest unter H₂-Überdruck eingestellt hatte.

Schlussfolgerungen

Obwohl diese bisher vorliegenden Ergebnisse eher vorläufiger Natur sind, sprechen viele Anzeichen dafür, dass sich bei einem Wasserstoffüberdruck von ca. 3,3 bar die Rate der Matrixauflösung um mindestens Faktor 10 verlangsamt. Gleichzeitig wird ein deutliches Absinken der Lösungskonzentrationen von U, Am, Eu, Tc beobachtet, wenn auch der pH anfänglich auf einen unerwartet niedrigen Wert von 4,9 abgesunken ist. Ob sich dieses Verhalten bestätigt soll durch die Fortführung dieses Test über mindestens 2 Jahre Gesamtlaufzeit in Anlehnung an ein früheres Programm [1,3] geklärt werden. Hierbei werden systematisch die Lösung und die Gasphase auf freigesetzte Radioelemente und Radiolyseprodukte und am Ende des Tests auch auf zurückgehaltene Radionuklide analysiert. Dies soll dazu beitragen die hierfür verantwortlichen Prozesse zu verstehen, was grundlegende Voraussetzung dafür ist, um in Sicherheitsbetrachtungen zur Endlagerung von diesem Effekt Kredit nehmen zu können.

Danksagung

An dieser Stelle geht unser Dank an alle INE-MitarbeiterInnen, die bei der Durchführung dieser Arbeiten mitgewirkt haben, insbesondere E. Bohnert und M. Kelm für die Analyse von zahlreichen Gasproben und A.Görtzen, F.Geyer, A.Seither, C.Walschburger für Analysen von zahlreichen Korrosionslösungen.

Literatur

- [1] Grambow,B., Loida,A., Martinez-Esparza,A., Diaz-Arocas,P., de Pablo,J., Paul,J.L. Marx, G., Glatz, J.P., Lemmens,K., Ollila,K., Christensen,H.,“ Long-Term Safety of Radioactive Waste Disposal: Source Term for Performance Assessment of Spent Fuel as a Waste Form“, Wissenschaftliche Berichte, (2000) FZKA-6420
- [2] Bonin, B., Colin, M., Dutfoy,A., „Pessure building during the early stages of gas production in a radioactive waste repository“, Journal of Nuclear Materials 281 (2000) 1-14
- [3] Grambow, B.; Loida, A.; Dressler, P.; Geckeis, H.; Gago, J.; Casas, I.; de Pablo, J.; Gimenez, J.; Torrero, M.E., „Chemical reaction of fabricated and high burn-up spentUO2 fuel with saline brines“, (1996) FZKA 5702
- [4] Kelm, M., (2000) persönliche Mitteilung
- [5] Sunder, S.,Christensen, H.,“Gamma Radiolysis of Water Solutions Relevant to the Nuclear Fuel Waste Management Program“, Nucl. Technol. 104, 403, (1993)
- [6] Quinones,J., Grambow,B., Loida,A., Geckeis,H., „Coprecipitation phenomena during spent fuel dissolution“, Journal of Nuclear Materials 238 (1996) 38-43

Assessment of the Technical Barrier Disposal Container

E. Smailos, B. Fiehn, R. Weiler

1. Introduction

The aim of the project is the determination of materials for long-lived HLW/Spent Fuel disposal containers, and the quantification of the effectiveness of such containers as a barrier against a mobilization of radionuclides from the waste forms by attack of brines. This requires detailed knowledges of the long-term corrosion behaviour of the container materials under realistic disposal conditions and of the retention of leached radionuclides on container corrosion products.

In the present work, the influence of the double-walled design of the POLLUX spent fuel disposal container on the long-term corrosion behaviour of the preselected iron base container materials was investigated in disposal relevant salt brines. For this, model containers were used. Investigations on small coupons of the POLLUX materials cast iron and low-alloyed steel 15MnNi 6.3 were performed in previous work [1].

2. Investigation of the influence of the POLLUX double-walled container design on the long-term corrosion behaviour of the preselected iron base container materials

2.1 Experimental

The model containers used for the simulation of the POLLUX double-walled container consisted of an inner container made of the low-alloyed steel 15MnNi 6.3 (D=28 mm; H=30 mm) which was surrounded by a nodular cast iron container (D=40 mm; H=32 mm). The inner steel container simulates the disposal container which serves for the mechanical support against the rock pressure and the corrosion protection against the attack of salt brines. The outer cast iron container simulates the shielding container for protection against the gamma radiation.

The container materials used had the following composition in wt.%:

15MnNi 6.3 steel: 0.79 Ni; 0.04 Cr; 0.17 C; 0.22 Si; 1.59 Mn (bal. Fe)

Cast iron (GGG 40.3): 3.6 C; 1.26 Si; 0.18 Mn (bal. Fe).

To have severe test conditions, the container materials were examined under conditions that simulated an accident with an intrusion of large amounts of brine into the disposal area. For the double-walled container design it was assumed that the brine entered the annular gap between the outer and inner container through the loose screwed lid of the outer cast iron container. For the simulation of this corrosion scenario, the 1 mm annular gap of the double-walled model container was filled with 4 ml brine, and the outer cast iron container was closed by a lid made of the same material. Then, the containers were inserted into autoclaves filled with the same brine. The lid of the outer container was provided with two boreholes so that an exchange between the brine in the annular gap and that around the model container could take place during the experiments. Each autoclave contained 85 ml brine and two model containers which were totally immersed into the brine. The surface of the inner 15MnNi 6.3 steel container was 85 cm^2 and of the outer cast iron container 106 cm^2 . This gave a brine volume-to-specimen surface ratio for the inner container of 0.05 ml/cm^2 and for the outer container of 0.4 ml/cm^2 , respectively.

The long-term corrosion behaviour of the model containers was investigated in two disposal relevant brines. One of them was NaCl-rich (26.9 wt.% NaCl), the other one MgCl₂-rich (Q-brine with 25.8 wt.% MgCl₂). The experiments lasted up to about 19 months and were performed at the 150°C temperature, which roughly corresponds to the maximum surface temperature of the POLLUX container according to the German disposal concept.

After removal from the brines, the model containers (inner and outer container) were examined for general and local corrosion by gravimetry, measurements of pit depths, surface profilometry, and metallography.

2.2 Results

2.2.1 Corrosion of cast iron in brines

The linear corrosion rate of cast iron in the MgCl₂-rich Q-brine amounts $48.9 \text{ }\mu\text{m/a}$ and is by a factor of about 5 higher than that in the NaCl-rich brine ($10 \text{ }\mu\text{m/a}$). The metallographic examinations and the surface profiles taken from selected specimens show that corrosion of cast iron in the brines is non-uniform. However, the maximum depth of the non-uniform corrosion after about 19 months is only $50 \text{ }\mu\text{m}$ which is, as the general corrosion of the material, acceptable for the thick-walled containers (about 200 mm thickness) discussed.

2.2.2 Corrosion of the 15MnNi 6.3 steel in brines

The disposal container material low-alloyed steel 15MnNi 6.3 corrodes in the brines slightly non-uniformly, and its general corrosion rates are extremely low. The time-dependence of the thickness reduction (general corrosion) of the steel in the brines is plotted in Fig.1 and 2. In the NaCl-rich brine (Fig.1) and up to 455 days exposure time, the thickness reduction of the steel changes only a little, and is less than 1 μm . After longer test duration (555 days), the thickness reduction clearly increases, but the value remains low (2.5 μm). In the MgCl_2 -rich brine (Q-brine), the thickness reduction of the steel increases linearly with the exposure time over the whole test duration of the study, and corresponds well to the value in the NaCl-rich brine.

The integral corrosion rates, calculated from the weight losses and the material density (Fig. 1 and 2), and the determined maximum depths of the non-uniform corrosion of the steel in the brines are compiled in Table 1. In both brines, the corrosion rates are similar and very low (1.1 $\mu\text{m/a}$ in MgCl_2 -rich brine, 1.6 $\mu\text{m/a}$ in NaCl-rich brine). In the MgCl_2 -rich Q-brine, the maximum depth of the non-uniform corrosion is only 10 μm . The corresponding values in the NaCl-rich brine up to 455 days are 5-20 μm . After a test duration of 555 days, a clear increase in the depth of the non-uniform corrosion up to 50 μm was observed in this brine. This explains the increase in the general corrosion of the steel in the NaCl-rich brine for the model containers tested longer than 455 days.

2.2.3 Comparison of the corrosion rates obtained for POLLUX-model containers and coupons

The corrosion rates for cast iron and 15MnNi 6.3 steel determined on model containers are significantly lower than the values obtained on small coupons (40 mm \times 20 mm \times 4 mm) in previous work [1]. For cast iron model containers, the corrosion rates (48.9 $\mu\text{m/a}$ in MgCl_2 -rich brine and 10 $\mu\text{m/a}$ in NaCl-rich-brine) are by a factor of about 5, and for 15MnNi 6.3 model containers (1.1 $\mu\text{m/a}$ in MgCl_2 -rich brine and 1.6 $\mu\text{m/a}$ in NaCl-rich brine) by a factor of about 90-120 lower than the values for the coupons.

The lower corrosion rates of the model containers compared to the coupons are attributed to:

- (1) A reduce initial brine availability in the model container experiments ($V/S = 0.4 \text{ ml/cm}^2$ for cast iron and 0.05 ml/cm^2 for 15MnNi 6.3) compared to the experiments on coupons (5 ml/cm^2).
- (2) Filling of the 1 mm annular gap between the inner and outer container with solid corrosion products (Fe_2O_3 and Fe_3O_4) and precipitated salts. Therefore, restraint of the transport of additional brine to the annular gap.

3. References

- [1] E. Smailos, „Corrosion of High-Level Waste Packaging Materials in Disposal Relevant Brines, “ Nuclear Technology, Vol. 104, pp. 343-350 (December 1993).

Table 1: Integral corrosion rate and non-uniform corrosion of the POLLUX-disposal container material 15MnNi6.3 in brines at 150°C (model containers)

Brine	Test time (d)	Integral corrosion rate ($\mu\text{m/a}$)	Max. depth of non-uniform corrosion (μm)
MgCl ₂ -rich (Q)	97	1.1	8
	204		7
	455		10
	555		10
NaCl-rich	97	1.6	20
	204		18
	371		16
	455		5
	555		50

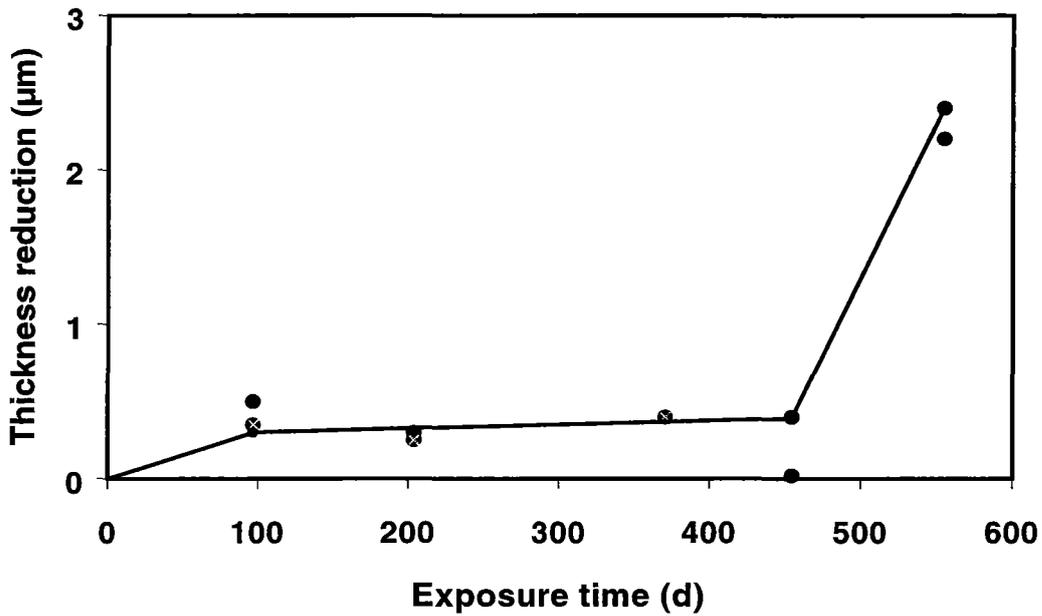


Figure 1: Time-dependence of the thickness reduction of the POLLUX container material 15MnNi6.3 steel in NaCl-rich brine at 150°C (model containers)

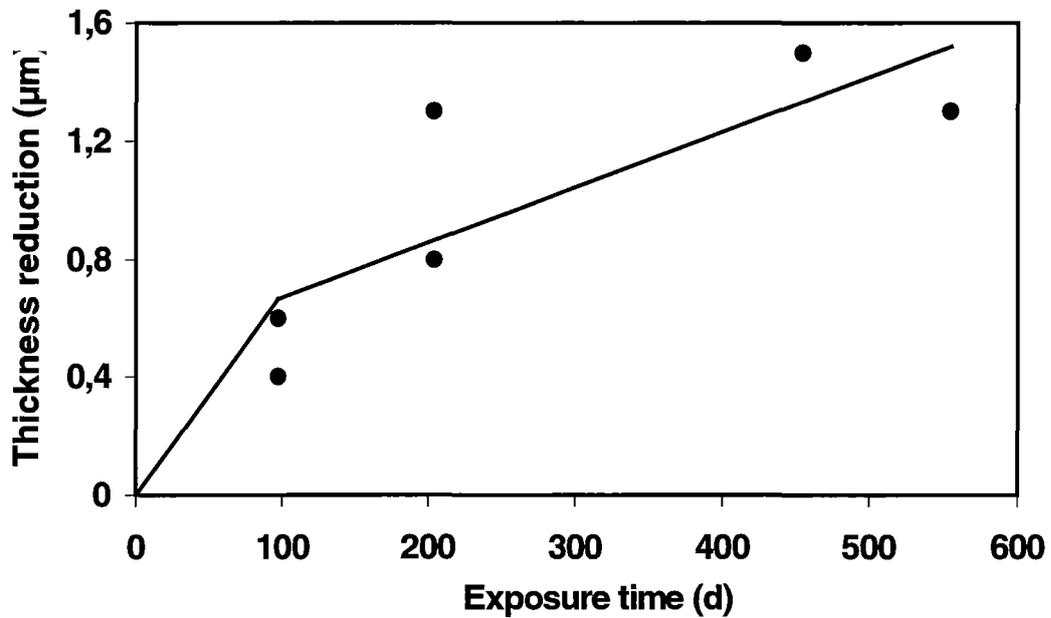


Figure 2: Time-dependence of the thickness reduction of the POLLUX-container material 15MnNi6.3 steel in MgCl₂-rich brine at 150°C (model containers)

Zur aquatischen Chemie und Thermodynamik von Actiniden und Spaltprodukten

V. Neck

Zusammenfassung

Die thermodynamischen Daten für die Actiniden Th, U, Np und Pu in der tetravalenten Oxidationsstufe sind z.T. stark widersprüchlich, wenig belastbar und somit ein Unsicherheitsfaktor in geochemischen Modellrechnungen für natürliche aquatische Systeme. Ursachen hierfür sind die starke Tendenz zur Hydrolyse und Kolloidbildung, die niedrige Löslichkeit, die begrenzten spektroskopischen Speziationsmöglichkeiten sowie die uneinheitliche chemische Beschaffenheit von oxidischen bzw. hydroxidischen Festphasen $AnO_n(OH)_{(4-2n)}xH_2O(s)$ mit $0 < n < 2$, je nach Vorbehandlung und Alterung.

Vor dem Hintergrund der experimentellen Unzugänglichkeit einiger Bildungskonstanten von Actinidion-Komplexen, speziell im Fall von Hydroxo- und Carbonatkomplexen der tetravalenten Actiniden, wurde ein semi-empirischer elektrostatischer Modellansatz entwickelt zur Vorhersage bzw. Abschätzung von Bildungskonstanten für Komplexe mit anorganischen Liganden. Desweiteren wurde eine neue experimentelle Methode zur Bestimmung von Löslichkeitsdaten eingeführt. Sie basiert darauf, dass sich exakt beim Überschreiten der Löslichkeitsgrenze von Oxiden oder Hydroxiden (bei stufenweiser Erhöhung des pH-Wertes einer Lösung mit gegebener Metallion-Konzentration) erste kolloidale Festkörper-Partikel bilden, deren Entstehung mit Hilfe der Laser-induzierten Breakdown-Detektion (LIBD) detektiert wird. Die publizierten Arbeiten sind im folgenden, zusammen mit den jeweiligen Abstracts, aufgeführt. Sie dienen in erster Linie der Verbesserung der des Kenntnisstandes bezüglich der Löslichkeit, Hydrolyse und Kolloidbildung tetravalenter Actiniden. Darüber hinaus beschäftigen sich zwei weitere Artikel mit der aquatische Chemie und Thermodynamik von Europium(III), das zum einen als Spaltprodukt eine gewisse Bedeutung besitzt, zum anderen häufig untersucht wird als Analogon für die trivalenten Actiniden Pu(III), Am(III) und Cm(III).

An electrostatic approach for the prediction of actinide complexation constants with inorganic ligands - application to carbonate complexes

V. Neck and J.I. Kim, *Radiochimica Acta* 88 (2000), 815 - 822 (Proceedings Migration '99)

A new semi-empirical approach is presented for the prediction of actinide complexation constants with inorganic ligands and applied to mononuclear carbonate complexes. The approach is based on an energy term describing the inter-ligand electrostatic repulsion. For a given metal ion M and ligand L, the formation constants $\log \beta_n^\circ$ of the complexes ML_n are related by:

$$\log \beta_n^\circ = n \log \beta_1^\circ - {}^{\text{rep}}E_L(ML_n) / RT \ln 10$$

The electrostatic ligand repulsion term ${}^{\text{rep}}E_L$ is derived from the charge and inter-distance of ligands involved in a given complex and their angular distribution. Semi-empirical parameters are required to describe the effective electrostatic shielding between complexing ligand ions with the metal ion and hydration water molecules between them. These shielding coefficients are specific for the ligands, but independent of the actinide ion and its oxidation state. The shielding coefficients for carbonate ligands are determined from the known formation constants of Am(III) and Cm(III) carbonate complexes, and then used to calculate carbonate complexation constants for other actinides of different oxidation states. Excellent agreement is found between the calculated and experimental values for Np(V), U(VI), Pu(VI), and even for the transition metals Fe(II) and Cu(II). Based on known constants $\log \beta_4^\circ$ and $\log \beta_5^\circ$ for U(IV) and Pu(IV), the unknown constants $\log \beta_1^\circ$, $\log \beta_2^\circ$ and $\log \beta_3^\circ$ are estimated.

Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides

V. Neck and J.I. Kim, *Radiochimica Acta*, in print

The solubility and hydrolysis of Th(IV), U(IV), Np(IV), and Pu(IV) are critically reviewed and a comprehensive set of thermodynamic constants at $I = 0$ and 25°C is presented. The hydrolysis constants are selected preferentially from experimental studies at actinide trace concentrations, where the interference of colloid formation can be excluded. Unknown formation constants of mononuclear complexes $An(OH)_n^{4-n}$ are estimated by applying a semi-empirical electrostatic model and an empirical correlation with the known constants of other actinide ions. Based on the known and estimated hydrolysis constants, the solubility products of $An(OH)_4(\text{am})$ or $AnO_2 \cdot xH_2O(\text{am})$ are calculated from experimental solubility data available in the literature. The SIT is used for ionic strength corrections.

The solubilities of U(IV), Np(IV), and Pu(IV) hydroxides or hydrous oxides can be calculated by accounting only for mononuclear hydrolysis species. The considerably higher solubilities of amorphous Th(IV) precipitates at $\text{pH} < 5$ include major contributions of polynuclear species. The solubility data in acidic solutions depend strongly on the preparation and crystallinity of the solid phase. In neutral and alkaline solutions, where $\text{An}(\text{OH})_4(\text{aq})$ are the predominant aqueous species, the solubilities of $\text{AnO}_2(\text{cr})$ become equal to those of the amorphous solids. This indicates that the crystalline dioxides are covered by amorphous hydroxide layers.

Solubility, Hydrolysis and Colloid Formation of Plutonium(IV)

R. Knopp, V. Neck and J.I. Kim, *Radiochimica Acta* 86 (1999), 101 - 108

The solubility and hydrolysis behaviour of Pu(IV) is critically reviewed taking into account the effect of colloid formation. Literature data on mononuclear Pu(IV) hydrolysis constants, determined from a solvent extraction study with Pu(IV) trace concentrations, are used to calculate the solubility product of $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ from the available experimental solubility data. Applying the SIT approach, the thermodynamic constant is calculated to be $\log K^\circ_{\text{sp}} = -58.7 \pm 0.9$. The evaluated solubility product agrees well with the literature value determined recently by an indirect method, independent of Pu(IV) hydrolysis reactions. The generation of Pu(IV) colloids is investigated by chemical reduction of Pu(VI) as a function of the Pu concentration in 0.1 M HClO_4 . Ultrafiltration and Laser induced breakdown detection (LIBD) measurements demonstrate that colloid formation is the predominant reaction, when the solutions are oversaturated with respect to the thermodynamic solubility of $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$. In undersaturated solutions, the contribution of Pu(IV) colloids is negligible. The thermodynamic calculation of the solubility is consistent with the present results on colloid formation.

Application of LIBD to the determination of the solubility product of thorium(IV)-colloids

T. Bundschuh, R. Knopp, R. Müller, J. I. Kim, V. Neck and Th. Fanghänel
Radiochimica Acta 88 (2000), 625 - 629 (Proceedings Migration '99)

A new experimental method is presented for the determination of solubility data, which is based on the laser-induced breakdown detection (LIBD). The method is capable of monitoring

the initial colloid generation when the metal ion concentration reaches or just exceeds the solubility at given pH. The application is made to determine the solubility of Th(IV) in acidic solutions at $I = 0.5$ M (NaCl) and 25°C . The initial colloid formation is determined as a function the H^+ concentration in a series of $2.8 \cdot 10^{-2}$ - $8.9 \cdot 10^{-5}$ M thorium solutions. The conditional solubility product ($\log K'_{\text{sp}} = -49.54 \pm 0.22$) obtained in this study corresponds to an equilibrium between solution and colloidal thorium dioxide particles. The solubility product at $I = 0$ ($\log K^{\circ}_{\text{sp}} = -52.8 \pm 0.3$) is calculated with the SIT coefficients of the NEA-TDB. It corresponds to the known value for crystalline $\text{ThO}_2(\text{cr})$, in particular if the small particle size of about 20 nm is taken into account. The present results indicate that the high thorium solubilities measured in the previous studies for amorphous Th(IV) hydroxide or hydrous oxide are primarily caused by the inclusion of polynuclear species or Th(IV) colloids of very small size.

A spectroscopic study of the hydrolysis, colloid formation and solubility of Np(IV)

V. Neck, J.I. Kim, B.S. Seidel, C.M. Marquardt, K. Dardenne, M.P. Jensen* and W. Hauser

* Argonne National Laboratory Chemistry Division, Argonne, Illinois, USA.

Submitted for publication in *Radiochimica Acta*.

The hydrolysis, colloid formation and solubility of Np(IV) are investigated in aqueous HClO_4 - NaClO_4 solutions ($\log [\text{H}^+] = 0$ to -2.5) by absorption spectroscopy in the wavelength range of 680 - 1000 nm. Applying Laser induced photoacoustic spectroscopy (LPAS) in the range of 680 - 760 nm, the study is extended to low Np(IV) concentrations of 10^{-6} mol/l in DClO_4 - NaClO_4 - D_2O solutions up to $\log [\text{D}^+] \leq -3.3$. Laser induced breakdown detection (LIBD) demonstrates the formation of Np(IV) colloids when the Np(IV) concentration exceeds the solubility of $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{am})$ at given pH. The simultaneous decrease of the Np(IV) absorption bands at 723 and 960 nm cannot be ascribed to the formation of the mononuclear complex $\text{Np}(\text{OH})^{3+}$ as assumed in the literature. It is found to be caused by polynucleation. In undersaturated Np(IV) solutions below 10^{-4} mol/l, the position and intensity of the absorption maximum at 723 nm are practically insensitive to the pH change. In oversaturated solutions the absorption band decreases significantly. The spectroscopically determined pH-dependent equilibrium concentration of mononuclear Np(IV) species upon freshly formed solid or colloidal Np(IV) particles indicates that $\text{Np}(\text{OH})_2^{2+}$ is the predominant species in the pH range of 1.5 - 3. This finding is in agreement with the Np(IV) hydrolysis constants reported in the literature from a solvent extraction study with $^{239}\text{Np}(\text{IV})$ trace concentrations. The solubility product of freshly formed $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{am})$ particles is determined to be $\log K'_{\text{sp}} = -54.4 \pm 0.4$ in 0.1 M HClO_4 - NaClO_4 and $\log K^{\circ}_{\text{sp}} = -56.5 \pm 0.4$ (converted to $I = 0$ by applying the SIT).

Letter to the Editors

Comment on “Behaviour of Europium(III) and its Hydroxo and Carbonate Complexes in a Solvent Extraction System with HDBM in 2 M NaCl at 303 K” by M. Jiménez-Reyes, M. Solache-Rios and A. Rojas-Hernández.

Th. Fanghänel and V. Neck, *Radiochimica Acta* 88 (2000), 499 - 501

In a recent paper the hydrolysis and carbonate complexation of Eu(III) was studied by potentiometric titration of 2×10^{-4} M Eu(III) solutions in the range pH = 7 - 13. Under the experimental conditions applied in this study, the Eu(III) concentration exceeds the solubility of Eu(OH)₃(s) or EuOHCO₃(s) by several orders of magnitude. The formation constants derived for numerous aqueous Eu(III) hydrolysis species and ternary hydroxo-carbonate complexes constants must be considered as erroneous. They are the result of misinterpretation of the formation of solid Eu(III) particles as hydrolysis or carbonate complexation in solution.

Selective Determination of Europium(III) Oxide and Hydroxide Colloids in Aqueous Solution by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

Jong-Il Yun, Tobias Bundschuh, Volker Neck, and Jae-Il Kim

Accepted for publication in *Applied Spectroscopy* 55 (2001)

The laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is applied to analyze selectively aqueous suspensions of Eu₂O₃(s) particles in the presence of the Eu³⁺ aquo ion. A plasma is generated by focussing a pulsed Nd:YAG laser beam ($\lambda = 532$ nm) into the sample. The light emission from the plasma is detected by a spectrograph equipped with a gated ICCD in the wavelength range of 275 - 525 nm. The atomic emission intensity of Eu₂O₃(s) suspension is about two orders of magnitude higher than that of the Eu³⁺ aquo ion. The detection limits for Eu³⁺(aq) and Eu₂O₃(s) suspensions are found to be 3.3×10^{-5} and 2.0×10^{-7} mol/l, respectively. Such a difference allows the selective determination of colloidal europium particles. This capability of LIBS is used to study the formation of Eu(OH)₃(s) colloids in the aqueous Eu³⁺ solution by varying pH until the solubility is exceeded. The appraisal of the threshold pH for the solubility limit leads to the determination of the solubility product for colloidal Eu(OH)₃(s), which is then calculated to be $\log K_{sp}^{\circ} = -25.5 \pm 0.4$.

Speziation von Actiniden und Lanthaniden mit Synchrotronstrahlung

K. Dardenne, M.A. Denecke, R. Müller, V. Neck, M. Plaschke, J. Rothe, Th. Schäfer

Einleitung

Eine Grundvoraussetzung zum Verständnis des Verhaltens von Actiniden in natürlichen (Öko-)Systemen ist die Aufklärung ihrer Wechselwirkungen auf molekularer Grössenskala. Hierdurch erst wird die Modellierung und damit die Vorhersage von Transportvorgängen von Actiniden in der Umwelt möglich. Neben der Laserspektroskopie werden zur Aufklärung dieser grundlegenden Prozesse im INE abbildende und spektroskopische Methoden beruhend auf der Synchrotronstrahlung eingesetzt. Diese Methoden tragen unter anderem bei

- zur Bestimmung der Speziation (d.h. des Bindungszustands bzw. der chemischen und physikalischen Form, etwa als Komplex oder Eigenkollid) von Actiniden (bzw. chemisch homologen Lanthaniden) in Lösungen;
- zur Untersuchung von Adsorptionsprozessen von Actiniden/Lanthaniden an fest/flüssig-Grenzflächen
- und zur Untersuchung der Adsorption und des Einbaus von Actiniden/Lanthaniden in organischen und anorganischen Materialien.

Vom INE werden zur Zeit vor allem Messungen im Bereich der nieder- und hochenergetischen Röntgenabsorptionsspektroskopie (*XAFS – X-ray Absorption Fine Structure*) durchgeführt. Diese Technik ermöglicht unter anderem

- elementspezifische Messungen durch Wahl der resonanten Wellenlänge zur Anregung bestimmter elektronischer Niveaus in Atomen, Molekülen und Festkörpern;
- Messungen von gleichwohl festen und flüssigen Substanzen, wobei insbesondere keine atomare Fernordnung erforderlich ist;
- *in situ*-Untersuchungen an natürlichen, feuchten oder in einer Matrix eingebetteten Substanzen, ohne dass Trennung, Aufschluss oder Trocknung erforderlich wäre (kein Vakuum zur Messung notwendig)
- sowie polarisationsabhängige Messungen unter Ausnutzung der inhärenten Polarisation der Synchrotronstrahlung.

Aquatische Th^{4+} -Oxid/Hydroxid-Kolloide

Die zur Speziation von vierwertigem Thorium (Th^{4+}) in wässriger Lösung existierende thermodynamische Datenbasis weist Widersprüche auf. Eine Ursache hierfür ist, dass

vierwertige Actiniden zur Kolloidbildung in Lösung neigen. Die Abschätzung des kolloidgetragenen Transports von Actiniden im Grundwasser ist einerseits wesentlich für die Bewertung des sicheren Einschlusses von abgebrannten Kernbrennstoffen in zukünftigen Endlagern. Andererseits ist der vierwertige Zustand des Thoriums stabil und daher

gut geeignet für spektroskopische Speziationsuntersuchungen – stellvertretend auch für andere vierwertige Actiniden.

Das kristalline Oxid $\text{ThO}_2(\text{cr})$ und das amorphe Fällungsprodukt $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ besitzen eine unterschiedliche Löslichkeit in Wasser. Durch Bestimmung der Einsatzschwelle für die Kolloidbildung in sauren Th^{4+} -Lösungen mittels laserinduzierter Breakdown-Detektion (LIBD) konnten bei schrittweiser pH-Erhöhung im Bereich 1.5-2.5 Löslichkeitsdaten gewonnen werden, die hier zunächst die Bildung von kristallinem ThO_2 - und nicht von amorphem $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ - nahelegen [1].

Um zwischen kristallinen und amorphen Th-Kolloidspezies in den Lösungen zu unterscheiden, die verschiedenen Stadien der coulometrischen pH-Titration (und damit verschiedenen Punkten im $[\text{Th}(\text{IV})]/\text{pH}$ -Löslichkeitsdiagramm) entsprechen, wurden EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*)-Messungen von Kolloidsuspensionen und Referenzsubstanzen an der Th L_3 -Kante am Röntgenabsorptionsmessplatz A1 des HASYLAB (Hamburg) vorgenommen. Das Spektrum des Th(IV)-Aquoions (Probe C) in Abb. 1 weist im wesentlichen eine einzige Sinusschwingung aufgrund der einfachen Rückstreuung der ≈ 11 Sauerstoffatome im Abstand von 2.45 Å in der ersten Hydratsphäre auf. Alle übrigen Proben zeigen eine komplexere EXAFS-Feinstruktur, die den Beitrag weiter entfernter Koordinationsschalen anzeigt. Das Spektrum der kristallinen Referenz $\text{ThO}_2(\text{cr})$ kann durch Verwendung von Einfachstreuungspfad für die drei ersten Nachbarschalen der Th-Absorber (7 O bei 2.41 Å, 12 Th bei 3.98 Å und 24 O bei 4.63 Å) modelliert werden. Die metrischen Parameter entsprechen dabei

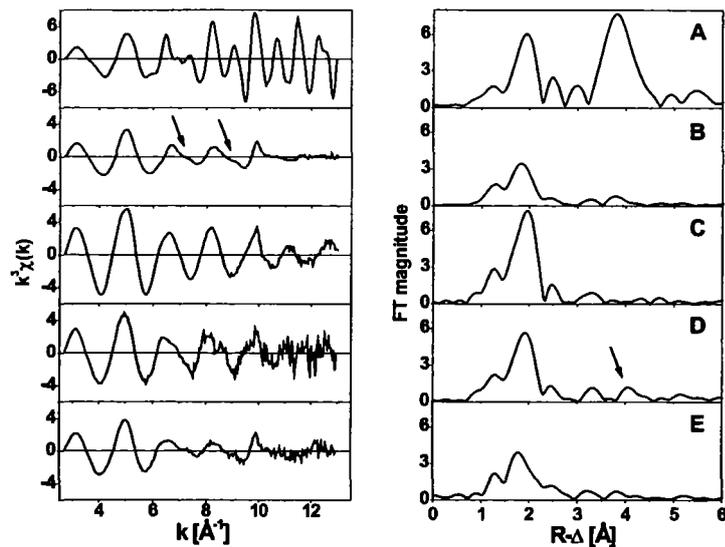


Abb. 1: k^3 -gewichtete Th L_3 -EXAFS (links) und Fouriertransformationen (rechts) der Kolloidproben und Referenzverbindungen – A: $\text{ThO}_2(\text{cr})$, B: amorphes $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$, C: $\text{Th}^{4+}_{(\text{aq})}$, D: mikro-kristallines $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, E: amorphe Kolloide.

den theoretisch für ThO₂ mit Fluoritstruktur erwarteten Werten [2] und rechtfertigen die Datenanalyse beruhend auf dem UWXAFS-Programmpaket mit FEFF-Streuphasen und –amplituden [3]. Die Spektren des amorphen Fällungsprodukts Th(OH)₄(am) (Probe B) und der amorphen Kolloide (Probe E) weisen ähnliche Strukturen auf. Ihr Hauptbeitrag in der Fouriertransformation (FT) der EXAFS in Form des Sauerstoff-Peaks unterhalb von 2 Å (R-Δ) ist merklich gedämpft und asymmetrisch verbreitert. Es ist unmöglich, die Daten zwischen 1.5 und 2.9 Å unter Verwendung einer einzigen Sauerstoffschale zu modellieren. Hinzunahme eines zweiten Sauerstoffabstandes bei 100% Korrelation der Debye-Waller-Faktoren (mittlere quadratische Abweichungen der Abstandsmittelwerte, σ^2) führt zu einer vernünftigen Anpassung mit 5 O-Atomen bei 2.46 Å und 4 O-Atomen bei 3.13 Å. Die Übereinstimmung zwischen Messdaten und Anpassung ist bei Vorgabe entsprechender Freiheitsgrade im Fall von Probe E etwas schlechter. Der erste Th-O-Abstand scheint hier grösser als bei ThO₂(cr), Th(OH)₄(am) bzw. dem Aquoion. Die grössere Asymmetrie der Paarverteilungsfunktion der

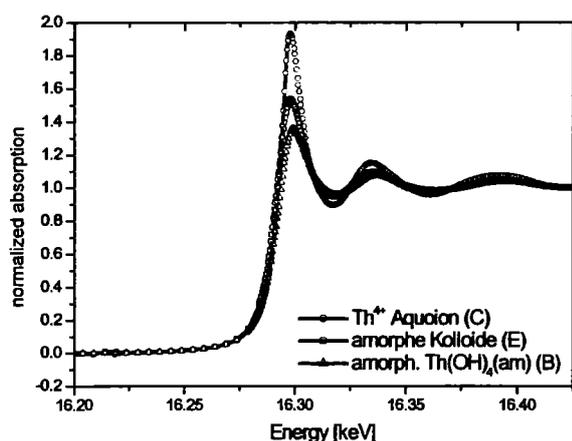


Abb. 2: Normierte Th L₃-XANES von Th⁴⁺_(aq), amorphen Kolloiden und amorphem Th(OH)₄-Fällungsprodukt.

amorphen Kolloide wird ebenfalls durch ein grösseres σ^2 für den ersten Th-O-Abstand widergespiegelt. Pfeile im linken Teil von Abb. 1 markieren eine höherfrequente Schwingung, die einer Th-Th-Wechselwirkung zugeschrieben wird. Betrag und Phase des Imaginärteils der FT zwischen 3.5 und 4 Å stimmen bei beiden Proben gut mit dieser Annahme überein.

Die Probe D repräsentiert schliesslich den ausgefallenen Feststoff, der ursprünglich in saurer Th⁴⁺-Lösung bei Erhöhung des pH (d.h. bei Überschreitung der Löslichkeit von kristallinem ThO₂(cr)) gebildet wird. Die Struktur dieses „micro-kristallinen“ ThO₂ xH₂O(s) kann qualitativ durch den Vergleich des Spektrums mit dem von Probe A (ThO₂(s)) einerseits und dem von Probe E (amorphe Kolloide) andererseits hergeleitet werden. Die Koordination der direkten Sauerstoffnachbarn in Probe D ist ähnlich der im ThO₂-Festkörper. Die die Th-Th-Wechselwirkung repräsentierende FT-Peak (Pfeil im rechten Teil von Abb. 1) ist stärker ausgeprägt als bei den amorphen Kolloiden. Die durch EXAFS ermittelte leichte Vergrösserung des Th-Th-Abstandes um 0.2 Å verglichen zum ThO₂(cr) ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Die EXAFS-Daten können als Anzeichen eines Partikelgrösseneffekts interpretiert werden: die grössere Oberflächenspannung im Fall sehr kleiner Teilchen mit grossem Oberflächen/Volumen-Verhältnis erzwingt eine zunehmend asymmetrische Th-Koordinationsumgebung. Ein ausgeprägter Partikelgrösseneffekt wird auch in der Nahkantenfeinstruktur (*XANES*, *X-ray Absorption Near Edge Structure*) der Th L_3 -Absorptionsspektren sichtbar (Abb. 2): hier nimmt die Intensität der Kantenresonanz ausgehend vom Th^{4+} -Aquoion (Probe C) zum amorphen Festkörper ($\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$, Probe B) hin ab, wobei die amorphen Kolloide (Probe E) eine mittlere Intensität aufweisen. Diese Beobachtung kann durch eine zunehmende Delokalisierung oder Verbreiterung der *d*-artigen Endzustandsdichte bei zunehmender Kondensierung des Systems interpretiert werden: die maximale Übergangswahrscheinlichkeit im Bereich der Kantenresonanz nimmt beim Übergang vom molekulartigen Endzustand in der Lösungsspezies zur Bandstruktur im Festkörper ab.

Kombinierte STXM/AFM Untersuchung zur Eu^{3+} -Huminstoff-Wechselwirkung

Huminsäure-Agglomerate, die sich nach Zugabe dreiwertiger Eu-Kationen in wässrigen Lösungen bilden, wurden mit einer Kombination von zwei modernen *in situ* Mikroskopie-Techniken untersucht – der Röntgenspektromikroskopie (*STXM* – *Scanning Transmission X-ray Microscopy*) am X1A-Messplatz der NSLS in Brookhaven, New York) unter Verwendung von Synchrotronstrahlung sowie der Rasterkraftmikroskopie (*AFM* – *Atomic Force Microscopy*). Beide Methoden zeigen die ausgeprägte Inhomogenität der verwendeten gereinigten Aldrich-Huminsäure, die nach Zugabe der Metallkationen zur Ausbildung verschiedener Partikelmorphologien in derselben Probe führt [4].

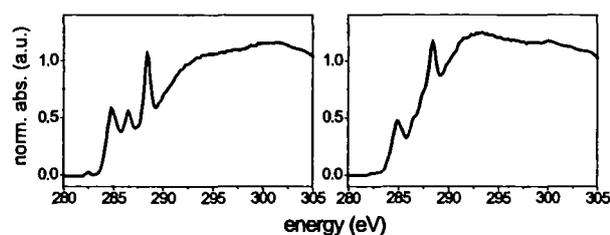
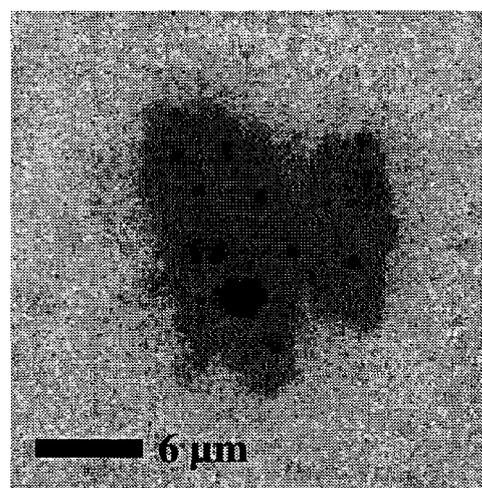


Abb. 3 oben: STXM-Transmissionsbild eines Huminsäure-Agglomerats nach Beladung mit Eu^{3+} -Kationen, aufgenommen oberhalb der C K-Kante (288.7 eV) - unten: C K-NEXAFS des Huminsäure-Agglomerats - links extrahiert aus den hellen Bereichen, rechts extrahiert aus den dunklen Bereichen.

STXM-Transmissionsbilder, aufgenommen von den durch Sättigung der Beladungskapazität erzeugten Huminsäure-Agglomeraten, zeigen oberhalb der K-Absorptionskante von Kohlenstoff (288.7 eV) dunkle Bereiche erhöhter optischer Dichte, eingebettet in helle Bereiche mit grösserer Transmission. Die Bereiche unterscheiden sich signifikant hinsichtlich der aus ihnen gewonnenen C K-NEXAFS (*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*)-Spektren. Diese Spektren spiegeln eine heterogene Verteilung des Gehalts bestimmter struktureller oder funktioneller Gruppen der Huminsäure wider. In den dunklen Zonen liegt vermutlich eine Anreicherung von aromatischem Kohlenstoff vor, während in den hellen Bereichen eine NEXAFS-Resonanz hervortritt, die auf ein erhöhtes Vorkommen aliphatischer Kohlenstoffgruppen schliessen lässt.

Die in den AFM-Aufnahmen entsprechender, auf Glimmer-Oberflächen sorbierter Huminsäure-Agglomerate einerseits sichtbaren Strukturen, die durch Zusammenballung kleinerer Partikel entstanden sind, können mit den dunklen, optisch dichten Zonen der STXM-Bilder assoziiert werden, während die andererseits vorhandenen faserartigen, flachen Strukturen in den AFM-Bildern den Zonen geringerer optischer Dichte entsprechen.

Auf eine mögliche inhomogene Verteilung der Eu^{3+} -Kationen innerhalb der Huminstoff-Agglomerate kann anhand der C K-NEXAFS-Spektren nicht ohne weiteres geschlossen werden. Die starke Abweichung der Spektren in den beiden Bereichen entspricht einer Segregation verschiedener Huminsäure-Spezies. Dies könnte durch eine unterschiedlich grosse Affinität für die Komplexbildung der polyvalenten Metallkationen hervorgerufen werden.

Sowohl AFM als auch STXM-Ergebnisse entsprechender Untersuchungen an einer synthetischen Huminsäure, hergestellt aus reduzierenden Zuckern und Glutaminsäure, deuten auf eine homogene Morphologie und einheitlichere chemische Struktur der Modellsubstanz verglichen

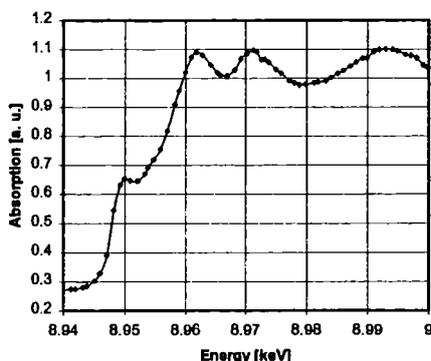


Abb. 4: Cu K-XANES-Spektrum einer Kupferfolie, aufgenommen mit Si<111> Monochromator-Kristallen am ANKA-Absorption-Messplatz. Die Energieskala ist noch nicht kalibriert.

mit der natürlichen Huminsäure hin. In diesem Fall beobachtet man keine Segregation verschiedener Spezies nach Zugabe der Eu^{3+} -Kationen.

Experimentelle Entwicklungen und Ausblick

Das INE ist seit Oktober 2000 im Rahmen einer Kooperation mit der Forschungsgruppe Synchrotronstrahlung (FGS) des Forschungszentrums Karlsruhe für die Inbetriebnahme des Röntgenabsorptions-Strahlrohres (ANKA-

Absorption) an der neuen 2.5 GeV Synchrotronstrahlungsquelle ANKA auf dem FZK-Gelände verantwortlich. Diese Arbeit umfasst umfangreiche Funktionstests sowohl der Hardware (d.h. aller optischen Elemente, motorgesteuerten Komponenten und Detektoren) als auch der Software in Form des Beamline-Kontrollsystems und der Messdatenerfassung. Mit der erfolgreichen Aufnahme erster Cu K-XANES-Testspektren im November 2000 konnte ein erster Meilenstein bei der Inbetriebnahme des Messplatzes für einen routinemässigen Nutzerbetrieb erreicht werden. Die weitere Optimierung der Monochromatorsteuerung und der Messsignalerfassung erfolgt zur Zeit. Der Abschluss der Inbetriebnahme nach Erreichen der vollen Funktionalität der Beamline ist für Ende 2001 vorgesehen.

Für Messungen schwach konzentrierter Proben an ANKA sowie zum mobilen Einsatz an anderen Synchrotronstrahlungsquellen wurde seitens des INE ein 5-Element LE_{Ge} (*Low Energy Germanium*)-Halbleiterdetektor der Firma Canberra-Packard beschafft. Dieser Detektor wird im Rahmen des Aufbaus einer Probenpositioniereinrichtung (Dreikreisgoniometer und Blendensystem) zur Durchführung oberflächensensitiver und polarisationsabhängiger XAFS-Messungen unter Nachweis der Analyt-Fluoreszenzstrahlung im Laufe des Jahres 2001 zum Einsatz kommen.

Literatur

- [1] T. Bundshuh, R. Knopp, R. Müller, J.I. Kim, V. Neck, Th. Fanghänel, *Radiochim. Acta* 88 (2000) in print.
- [2] M. Magini, A. Cabrini, G. Scibona, G. Johansson, M. Sandström, *Acta Chim. Scand.* A 30, 437 (1976).
- [3] E. A. Stern, M. Newville, B. Ravel, Y. Yacoby, and D. Haskel, *Physica B* 208&209, 117 (1995).
- [4] M. Plaschke, J. Rothe, Th. Schäfer, M.A. Denecke, K. Dardenne, S. Pompe, K.-H. Heise, submitted to *Colloids and Surfaces A* (2001).

Source term modeling for radioactive waste forms

Volker Metz, Bernhard Kienzler and Wolfram Schüßler

Introduction

Performance assessment for radioactive waste disposal requires source terms which define the release of radionuclides from a repository. The boundary conditions controlling the source terms are defined by the repository itself, the waste forms, buffer, and backfill materials, the volumes and compositions of possibly intruding solutions and the resulting geochemical milieu. We study the implications of waste forms on the geochemical milieu and the resulting radionuclide concentrations. Simulations are performed for a repository in rock salt, and typical salt brines [1] are assumed to come into contact with the waste forms.

Methods

The geochemical milieu, radionuclide concentrations and possible precipitation of solid phases are computed by geochemical model calculations using the software packages EQ3/6 [2] and Geochemist's Workbench [3]. Thermodynamic equilibrium between the solution and solid phases is assumed. To simulate corrosion of waste forms by reaction path modeling, small amounts of a "special reactant" having the element composition of the waste form are "added" numerically to the solutions and the new equilibrium is determined. These steps of the EQ6 run are considered to represent the progress of waste form dissolution. In order to compare the time-dependent results of the experiments with the results of the simulations, very soluble elements such as lithium, boron and strontium are used as reaction progress indicators.

Results

Cemented waste forms in salt brines

In a cement - Q-brine or NaCl-brine system, uranium is found in the hexavalent oxidation state. Maximal U(VI) concentration is computed to be in the range of 10^{-5} mol/kg H₂O in Q-brine and about 10^{-6} mol/kg H₂O in NaCl-brine. These U(VI) concentrations, with Na₂U₂O₇ as the solubility-limiting solid phase, agree well with the experimental findings. Neptunium concentrations are measured close to detection limits ($\sim 2 \times 10^{-10}$ mol/kg H₂O). Taking into

account the Np bearing solids which are available in the databases, computations result in higher Np concentrations.

Geochemical milieu of the leachants: Computations show that one liter of Q-brine has the capability to corrode about 0.55 kg of cement and one liter of NaCl-brine approximately 0.01 kg. Comparison with experiments in Q-brine and NaCl-brine corroborate these results. The experimental time scale determined by long-term experiments is related to the computed reaction progress in order to describe the temporal evolution of the geochemical milieu [4].

High-level waste glass in salt brines

Computation of the reaction of the high-level waste glass R7T7 in salt brines is performed for different initial conditions and the results are compared to experimental findings. In NaCl-brine pH increases up to 8.5 (Fig. 1), whereas in Q-brine, pH drops to values around 5 (Fig. 1). Lithium and boron concentrations are used for scaling the reaction progress of the glass matrix. Silicate and calcium bearing solids, such as the clay minerals nontronite and mesolite, are computed to precipitate. Due to the formation of these solids the pH is affected. Measured and computed strontium concentrations agree well for corrosion of active and inactive high-level waste (HLW) glass samples. Computations show that the release of Cs or Sr is comparable to the release of glass matrix components Li or B. Solubility of the trivalent fission product neodymium is controlled by solid $\text{Nd}(\text{OH})_3$. For other fission products, such as molybdenum the computed concentrations are controlled by precipitation of powellite and trace amounts of mixed Ca/Nd/Mo solid phases. However, the computations result in Mo concentrations which are one order of magnitude below measured data. [U] in NaCl-brine is found to be about $2 \cdot 10^{-6}$ mol/kg H_2O (Fig. 1). Computations are performed for such redox potentials, that uranium can be considered to be in the hexavalent state. The rather high [U] at pH 8.5 can be explained assuming schoepite or $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ as solubility controlling solid. Considering Np to be in pentavalent state calculated [Np] are in the range of the measured values. For this redox condition, solid $\text{Np}(\text{OH})_4$ or $\text{Np}_2\text{O}_5(\text{cr})$ limit the dissolved [Np] to be $2 \cdot 10^{-7}$ mol/kg H_2O or of $2 \cdot 10^{-6}$ mol/kg H_2O , respectively. The experimental results scatter between $3 \cdot 10^{-8}$ and $6 \cdot 10^{-9}$ mol/kg H_2O and are significantly lower than the computed values. For Q-brine, [Np] can be modeled assuming the same linear dissolution process as applied for the glass matrix. Within the course of the computed reaction progress and under consideration of the corresponding pH, [Np] is not limited by precipitation of solid phases. Measured [Am]

is found in the range of $1 \cdot 10^{-10}$ mol/kg H_2O , whereas computations result in concentrations by 3 orders of magnitude above. The discrepancy between experiments and computations can not be solved even by assuming precipitation of solid solutions consisting of americium bearing hydroxide and molybdate phases. Specific sorption experiments of lanthanides and Am with corrosion products of HLW glass for $pH > 8$ reveal distribution factors above $1 \cdot 10^5$ ml/g. For a Q-brine ($pH < 5$) [Am] can be described assuming linear dissolution of the glass matrix and no retention mechanism has to be taken into account. [Pu] of $6 \cdot 10^{-10}$ mol/kg H_2O is computed applying $Pu(OH)_4(am)$ as solubility limiting phase for both NaCl- and Q-brine. Computed results correspond well with experimental findings for HLW glass experiments in NaCl solution.

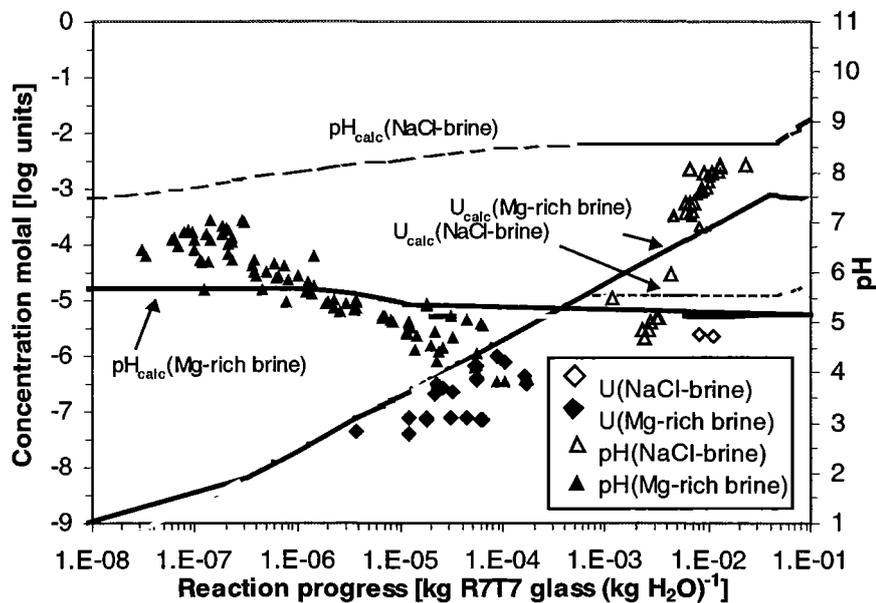


Fig. 1: Corrosion of HLW glass in salt brines: Measured and calculated variation of uranium concentration and pH with corrosion progress.

Spent fuel in salt brines

Experimental investigations of the corrosion of spent fuel (UO_2) in salt brines show that Sr can be applied as an indicator for the progress of reaction. pH is observed to increase from an initial value around pH 7 by more than two units during experiments in NaCl-brine, running for 0.5 yr. (Fig. 2). In order to model properly the observed increase in pH, the dissolution rate of the Cs content of the spent fuel is assumed to be significantly faster than the dissolution rate of the bulk spent fuel. The assumption of preferential Cs release is supported by the observation that Cs is situated on exposed sites [5]. In case of Q-brine, modeling with a fast Cs rate and modeling with a Cs rate equal to the bulk rate both predict a constant pH 7

during the studied interval of reaction progress. This result is in agreement with the measured pH in the MgCl_2 -rich brine experiment (Fig. 2). Measured and computed [Sr] agree well for both spent fuel corrosion in NaCl-brine and MgCl_2 -rich brine, respectively. Some discrepancies are observed between modeled and measured [Cs]. In the case of NaCl-brine, measured concentration of Cs in presence of iron is higher than predicted by modeling. This discrepancy is attributed to the so-called “pump effect” of Fe, observed in previous studies. Measured [U] in NaCl-brine is in the range of $1 \cdot 10^{-8}$ to $1 \cdot 10^{-5}$ mol/kg H_2O (Fig. 2). In the corrosion experiment with MgCl_2 -rich brine [U] was up to $3 \cdot 10^{-5}$ mol/kg H_2O . Uranium is considered to be present in the hexavalent state. If corrosion in NaCl-brine is modeled with a five times faster Cs reaction rate than reaction rate of bulk spent fuel, [U] is limited in the range of 10^{-7} to 10^{-6} mol/kg H_2O by precipitation of $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Assuming that Cs is dissolved at the same rate as the bulk spent fuel results in a maximum uranium concentration of $1 \cdot 10^{-5}$ mol/kg H_2O , which is controlled by successive precipitation $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ and schoepite. In Q-brine compreignacite is computed to control [U] at $1 \cdot 10^{-6}$ mol/kg H_2O . Based on Eh measurements during the corrosion experiments in NaCl-brine and in MgCl_2 -rich brine, Np can be considered to be present as Np(IV). For both NaCl- and Q-brine a Np concentration of around $5 \cdot 10^{-9}$ mol/kg H_2O is computed applying $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{am})$ as solubility limiting phase. Calculated concentrations correspond reasonably to measured concentrations in NaCl- and MgCl_2 -rich brine, respectively. Measured [Am] scatter between $5 \cdot 10^{-12}$ and $5 \cdot 10^{-8}$ mol/kg H_2O . Within the course of computed reaction progress the [Am] in Q-brine is not limited by precipitation of solid phases. If the calculated pH in NaCl-brine exceeds a value of 9.5, precipitation of $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$ is calculated to control [Am] at $5 \cdot 10^{-6}$ mol/kg H_2O . Since Am is sorbed to some extent onto surfaces of the reaction cells, measured [Am] is significantly lower than the computed concentration. Pu is considered to be present in tetravalent state. Modeling indicates that Pu solubility is controlled by precipitation of $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ at 10^{-9} mol/kg H_2O both in NaCl-brine and in Q-brine. However, measured [Pu] are up to 2 orders of magnitude higher than those predicted by thermodynamic calculations. Probable explanations for the relatively high [Pu] in the experiments are formation of plutonium colloids, radiolytic oxidation of mobile pentavalent Pu species and / or ionic strength effects.

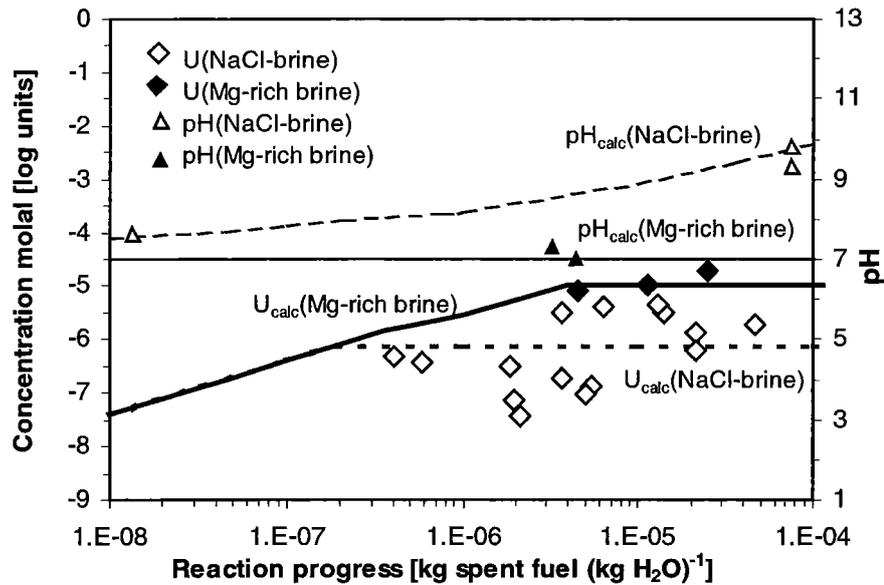


Fig. 2: Corrosion of spent fuel in salt brines: Measured and calculated variation of uranium concentration and pH with corrosion progress.

Conclusions

The computed concentration of actinide elements show a clear dependency on the pH and on the redox state of the system. It has been shown how the corrosion of the waste forms influences the geochemical milieu and the resulting actinide concentrations. Therefore, these corrosion processes have to be considered within the scope of performance assessment of high-level waste repositories.

References

- 1 Arbeitskreis HAW-Produkte, Korrosionsexperimente an verglasten radioaktiven Abfällen. -Salzlösungen und S/V-Verhältnis, Stellungnahme Nr. 3, 1986.
- 2 Wolery, T.; EQ3/6, A Software Package for Geochemical Modeling, Version 7.2a, University of California, Lawrence Livermore National Laboratory, 1993.
- 3 Bethke, C. M.; The Geochemist's Workbench, Release 3.1, University of Illinois, 2000.
- 4 Kienzler, B.; Vejmelka, P.; Herbert, H.J.; Meyer, H.; Altenhein-Haese, C; Long-term leaching experiments of full-scale cemented waste forms: experiments and modeling. Nuclear Technology, 129, 101-118, 2000.
- 5 Grambow, B., Loida, A., Dressler, P., Geckeis, H., Gago, J., Casas, I., de Pablo, J., Giménez, J. Torrero, M., Long-term safety of rad. waste disposal: Chem. reaction of fabricated & high burnup spent UO_2 fuel with saline brines. FZKA 5702, 1996.

Insitu/Online-Quantifizierung von Kolloiden im Felslabor Grimsel mit einer mobilen Anlage zur Laser-induzierten Breakdown-Detektion

Hauser, W., Götz, R., Geckeis, H., Geyer, F.W.

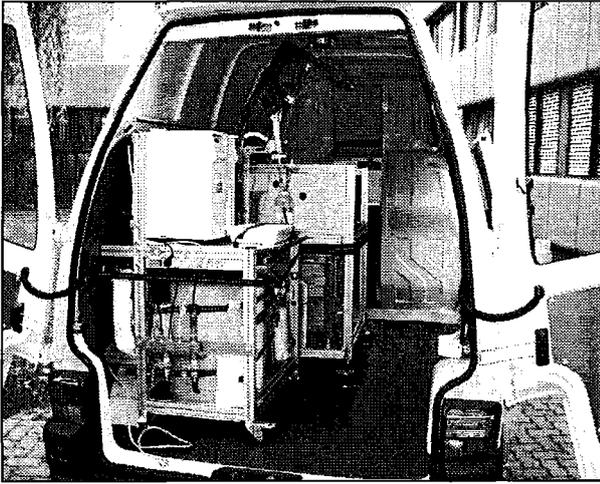
Einleitung

Die Laser-induzierte Breakdown-Detektion (LIBD) wurde im Institut für Nukleare Entsorgung für die hochempfindliche Quantifizierung kolloidal gebundener Aktinidenspezies entwickelt [1-3]. Während zunächst die Detektion der von Kolloiden im Linsenfokus verursachten Plasmabildung akustisch erfolgte, wird derzeit die optische Detektion mit nachfolgender Vermessung der Plasmaereignisse bevorzugt. Dieses neuere Verfahren hat den Vorteil, daß neben der nach einer Kalibrierung mit Polystyrol-Partikelstandards möglichen Aussage über die Kolloid-Massenkonzentration nun mit der gleichen Messung auch eine mittlere Kolloidgröße ermittelt werden kann. Allerdings war dies bisher nur mit stationären, unter Laborbedingungen funktionsfähigen Anlagen möglich [2].

Aufgrund der Beeinflussung des kolloidalen Systems, z.B. durch Sauerstoffzutritt, erfordert jedoch eine Reihe von Anwendungen die direkte Kolloid-Detektion vor Ort. Deshalb wurde eine mobile, auch unter rauen Einsatzbedingungen funktionsfähige Anlage entwickelt.

Mobile LIBD-Anlage

Die Anlage besteht aus einer kompakten LIBD-Einheit mit einem kleinen, gepulsten Nd:YAG-Laser, dem optischen Aufbau mit variablem Lasersrahl-Abschwächer, Energiedetektor und einer Quarzglas-Durchfluß-Meßzelle. Die Aufnahme der Plasmaereignisse erfolgt mit einem Makromikroskop mit CCD-Kamera über einen Industrie-PC mit A/D-Wandler, Frame-Grabber und Bilderfassungs- und Auswerte-Software. Zur Steuerung werden spezielle Makros verwendet, die auf eine kommerzielle Bildverarbeitungs-Software aufgebaut sind. Zum Meßsystem gehört eine komplette Reinstwasser-Aufbereitungsanlage mit Umkehrosmose-Vorstufe, 30 L-Tank und Ultrafiltrations-Endstufe zur Spülung der LIBD Durchfluß-Küvette und der Leitungen. Für Untersuchungen vor Ort kann das Gesamtsystem sowohl in einem geschlossenen Lieferwagen als auch außerhalb eingesetzt werden. Fig. 1 zeigt das Gesamtsystem.



(a) Lieferwagen mit eingebautem LIBD-System



(b) LIBD-System beim Migrationsversuch im Grimsel Felslabor

Fig. 1: Mobile LIBD-Anlage

Migrationsversuch im Grimsel Felslabor

Der Einsatz dieses mobilen LIBD-Systems erfolgt erstmals bei in-situ-Untersuchungen im Felslabor Grimsel / Schweiz. Im Rahmen des internationalen Projekts „Colloid and Radionuclide Retardation Experiment (CRR)“ wird die Migration gelöster bzw. kolloidal gebundener Aktinidenspezies bzw. ihrer chemischen Homologe in einer Granit-Kluft untersucht. Hierbei wird natürliches Granit-Wasser mit Bentonitkolloiden, die aus dem als Barriere für die Endlagerung radioaktiver Abfälle vorgesehenen Bentonitmaterial freigesetzt werden können, in die Granit-Kluft injiziert. Die Injektionsrate beträgt 10 ml/min. Nach 5 m Wegstrecke in der Kluft wird die Lösung kontinuierlich mit 150 ml/min. extrahiert und durch die Meßzelle der LIBD-Einheit geleitet. Die Kolloiddetektion erfolgt durch Messung der Breakdown-Häufigkeit im Abstand von jeweils 3 Minuten, mit einer Minute Messzeit und zwei Minuten Spülung der Küvette.

Die gemessene Kolloid-Durchbruchskurve zeigt Fig. 2. Die Messung erfolgt zunächst bei einer Laser-Pulsenergie von 1,4 mJ, d.h. mit der höchsten Empfindlichkeit zur Kolloid-Detektion. Etwa 40 Minuten nach der Beginn der Injektion der Kolloid-Lösung steigt die Breakdown-Häufigkeit und erreicht nahezu 1 (Sättigung). Zur Detektion des Durchbruchs-Maximums ist es deshalb erforderlich, die Messempfindlichkeit durch Reduzierung der Laser-Pulsenergie zu verringern.

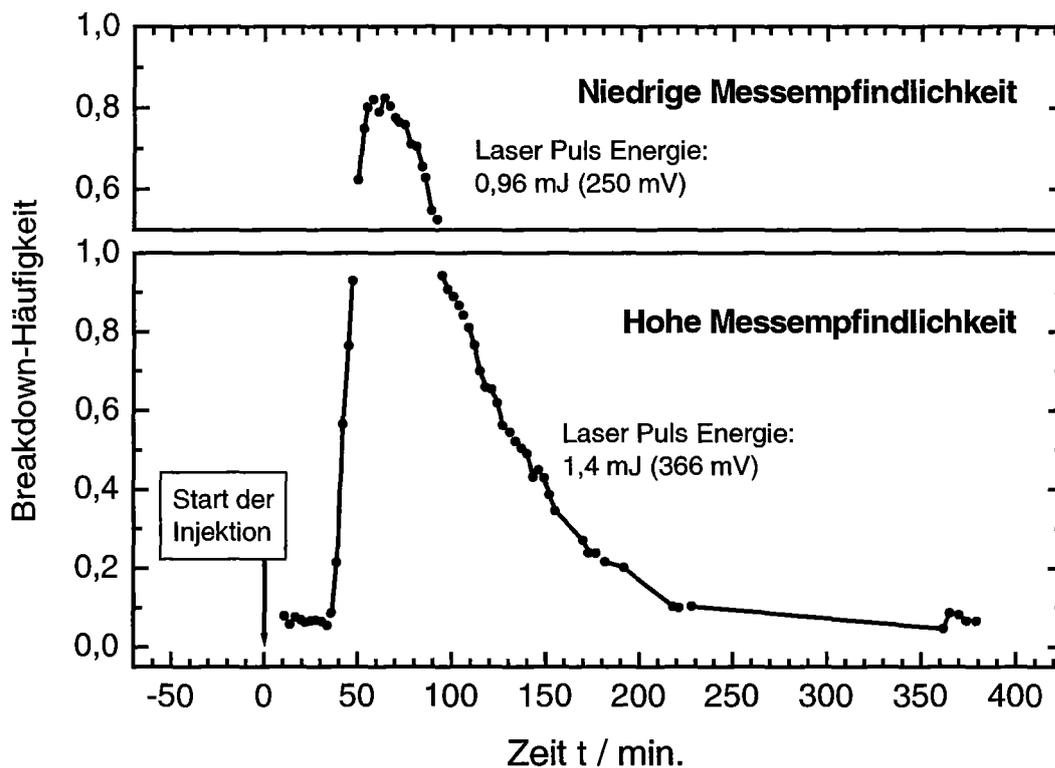


Fig. 2: Breakdown-Häufigkeit in Abhängigkeit von der Zeit
(Migrationsexperiment 23.8.00)

Auswertung

Aus der direkt gemessenen Durchbruchkurve läßt sich mit entsprechenden Kalibriermessungen und Offline- bzw. nachträglich im Labor durchgeführten LIBD-Kolloidgrößenmessungen die Konzentration der eluierten Kolloide in Abhängigkeit von der Migrationszeit berechnen. Wie Fig. 3 zeigt stimmt der in-situ mit LIBD detektierte Verlauf der Durchbruchkurve gut mit dem mit ICP-MS gemessenen Verlauf der Al-Konzentration von angesäuerten Probenlösungen überein. Hierbei zeigt sich, daß die Konzentration der in der Kluft vorhandenen natürlichen Kolloide mit einem mittleren Durchmesser von 202 nm bei ca. 5 ppb liegt. Nach 40 Minuten steigt die Konzentration, aufgrund der dann eluierten Bentonit-Kolloide. Diese sind mit 116 nm Durchmesser deutlich kleiner als die injizierten Bentonit-Kolloide mit einem mittleren Durchmesser von 148 nm. Sowohl aus der zeitabhängigen Kolloid-Konzentration als auch aus der Al-Konzentration errechnet sich ein Wiedererhalt von Bentonit-Kolloiden von 55 %. Dieser zeigt zusammen mit den detektierten Kolloidgrößen, daß eine Fraktion kleiner Kolloide (nahezu vollständig) durch die Granit-Kluft migriert, während eine Fraktion größerer Kolloide herausfiltriert wird.

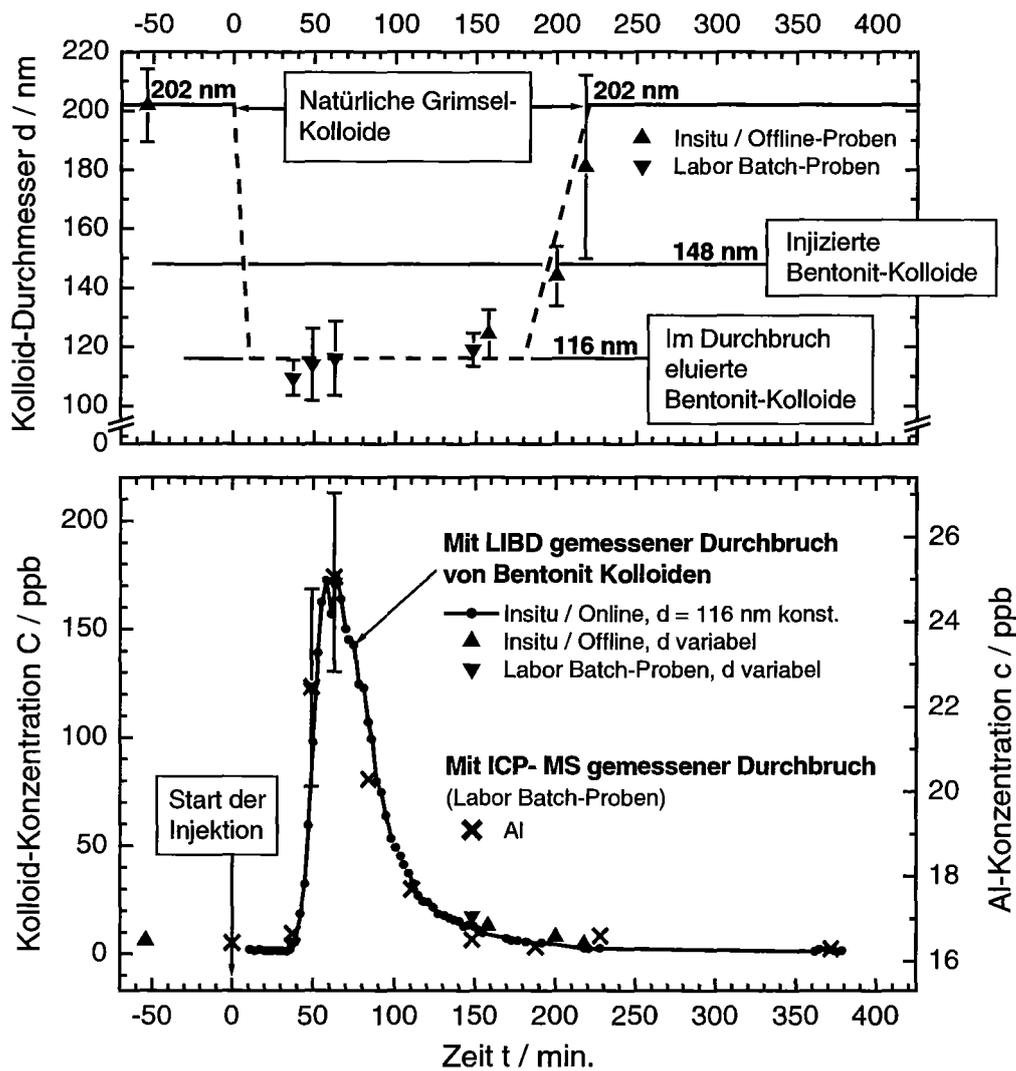


Fig. 3: Mittlerer Durchmesser und Konzentration der eluierten Kolloide in Abhängigkeit von der Migrationszeit (Migrationsexperiment 23.8.00)

Damit konnte gezeigt werden, daß die LIBD eine sehr empfindliche Methode für in-situ Kolloid-Migrationsexperimente ist. Aus der direkt gemessenen Durchbruchskurve (Online-Monitoring) konnte die zeitabhängige Änderung von Kolloidgröße und Konzentration abgeleitet werden

Literatur:

- [1] Scherbaum, F.J., Knopp, R., Kim, J.I., Appl. Phys. B 63, 299-306 (1996)
- [2] Bundschuh, T., Hauser, W., Kim, J.I., Knopp, R., Scherbaum, F.J., Colloids and Surfaces A 180, 285-293 (2001)
- [3] Hauser, W., Bundschuh, T., Deutsches Patent, DE 198 33 339 C1 (2000)

Sorption and Migration of Actinides in Granite (HRL ÄSPÖ, Sweden)

P. Vejmelka, B. Kienzler, F. Geyer, J. Römer, E. Soballa, E. Fanghänel, M. Fuß

Background

Groundwater flow through fractures in granitic host rocks may cause migration of actinides from the repository. In order to evaluate the impact of the migration processes on the release of radioactivity, complexation, sorption and colloid formation of actinides in the presence of the rock and weathered materials have to be investigated. Actinide elements show a very complex geochemical behaviour which is influenced by changes of redox states of the elements, complexation with groundwater constituents and colloid formation. Sorption of actinides depends strongly on the actual speciation in the groundwater. Investigation of sorption behavior under the most realistic conditions attainable is required. Within the scope of a bilateral cooperation between SKB and FZK-INE, Actinide Migration Experiments are planned to be performed at the Äspö Hard Rock Laboratory. To guarantee most realistic conditions, the experiments are designed to fit into the CHEMLAB II probe.

Objectives

Experiments with actinides such as Pu, Am, and Np are designed to study sorption and migration behavior of these elements under the most realistic conditions attainable.

The objectives of the experiments are:

- to investigate the applicability of radionuclide retention coefficients measured in laboratory batch experiments for in-situ conditions
- to validate the radionuclide retardation measured in laboratories by data from in-situ experiments in rock
- to demonstrate that the laboratory data are reliable and correct under the conditions prevailing in the natural rock
- to reduce the uncertainty in the retardation properties and the governing processes for the radionuclides americium, neptunium and plutonium.

Experimental Concept

In a first step, the experimental setup was designed and some preliminary sorption experiments with fracture filling material and granite, respectively, and with groundwater from the area of CHEMLAB II were conducted in the laboratory at INE. To run the migration experiments in CHEMLAB II, a drill core sample with a fracture is placed into an autoclave. Core samples with a continuous fracture are chosen and placed in a sleeve of stainless steel. The periphery is filled with epoxy resin. The top and the bottom ends are closed with acrylic glass covers sealed relative to the stainless steel sleeve with an O-ring. The lids are equipped with bores for feeding and extracting the groundwater lines.

Fig. 1 shows a core samples with the fractures situated in open autoclaves.

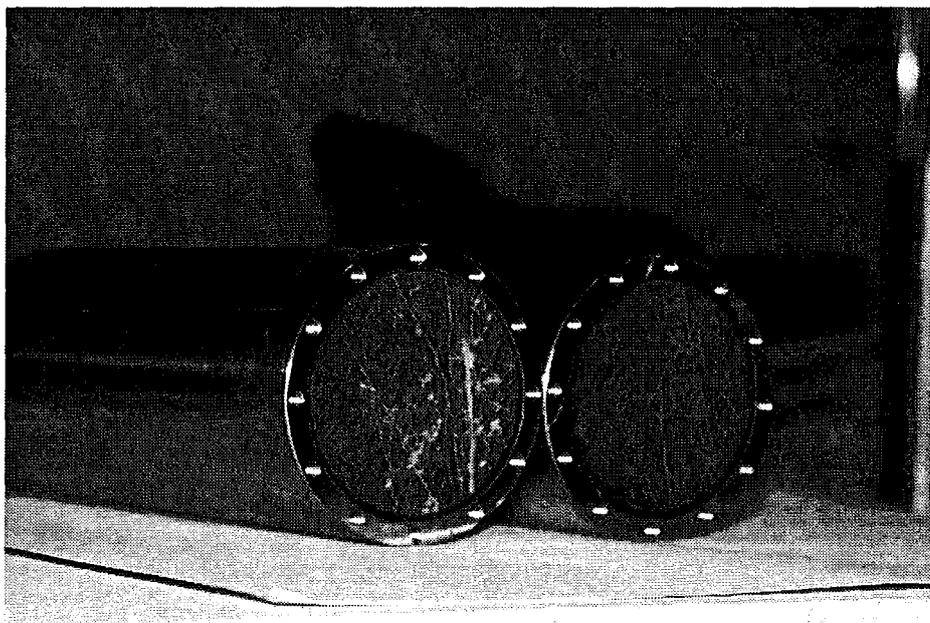


Fig. 1 ÄSPÖ core sample embedded in a stainless steel sleeve; top and bottom ends.

The tightness of the autoclaves is tested in subsequent laboratory experiments, indicating leak-tightness up to 60 bar of groundwater pressure. The fluid pressure in CHEMLAB II is about 27 bar; consequently, no leakage of the columns is to be expected under in situ conditions. A total of three autoclaves of appropriate dimensions are prepared from the core samples available and can now be used for the laboratory and in situ experiments.

In order to evaluate actinide breakthrough through the fractured rock samples and actinide recovery as a function of the eluted groundwater volume, the hydraulic properties of fractured rock samples are investigated at INE. HTO is used as inert tracer; dependencies of the breakthrough from the applied flow rates are recorded.

At Äspö HRL an inert gas glovebox is installed close to the CHEMLAB II drillhole. Tubing from the core in the CHEMLAB probe ends in the glovebox. The box contains a sample collector and a balance for recording the breakthrough as well as additional equipment required for groundwater sample preparations.

Based on geochemical model calculations actinide tracer cocktails are prepared according to the maximum solubilities of the actinides. The isotopes ^{244}Pu , ^{243}Am , and ^{237}Np are chosen due to their long half-lives and low specific radioactivity. Cocktails are prepared using groundwater from Äspö HRL. For this reason the composition of the cocktails applied in the migration experiments correspond to the natural groundwater. Long-lived actinide concentrations in the "ÄSPÖ cocktail" were prepared as follows:

Pu-244	approx. 1×10^{-8} mol/l
Am-243	approx. 1×10^{-6} mol/l in laboratory, 1×10^{-8} mol/l at Äspö
Np-237	approx. 1×10^{-5} mol/l

Total α -activity of the cocktail amounts to 1.8×10^4 Bq/l.

Results

Laboratory Migration Experiments

One autoclave with embedded drill core is used in laboratory actinide migration tests applying the same conditions as expected in the Äspö HRL. The effective pore volume of the fracture in the drill core is measured to be 1 ml.

By use of a calibrated sample loop, the actinide cocktail having a pH = 7 is injected. The flow rate is chosen to be 0.3 ml/h (7.2 ml/day). Eluted groundwater is collected in samples of 1.5 ml. These samples are filtrated (450 nm) and analyzed due to the total α -activity by liquid scintillation counting (LSC). By means of α -spectroscopy Np-237 and Am-243 are distinguished. Total Am-243 concentration of eluted water is 1×10^{-11} mol/l. Recovery of Np is determined to be 26% of the injected quantity. The breakthrough curve is determined by the mass of the groundwater samples and the measured activity (concentrations). The eluted groundwater volume in this experiment amounts to 60 to 80 ml.

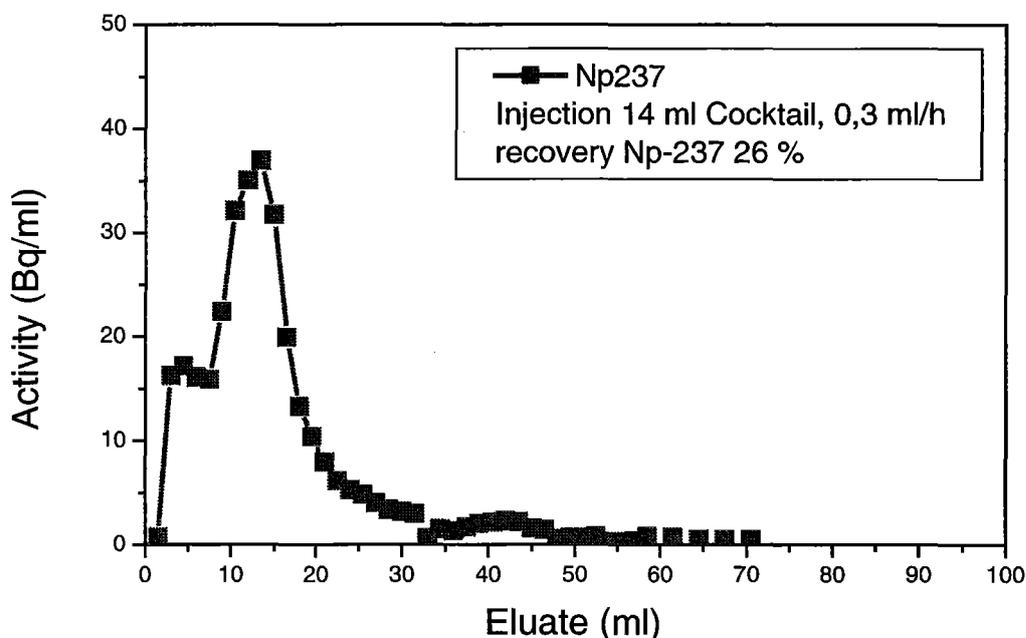


Fig. 2 Breakthrough curve for Np-237 determined in the first at INE laboratory.

The eluted water has the same pH as the injected water, Eh is measured to be +20 mV. Additional experiments showed significantly lower Np concentration in the eluted water. However, in some experiments measured Eh was in the range of -200 mV. This finding is related to the limited redox buffer capacity of the groundwater. These findings supports our hypothesis that Np(V) will be reduced to Np(IV) on the inner surfaces of the rock sample and subsequently be sorbed.

In situ Migration Experiment

After installation of the glovebox, test runs were performed. The first in situ actinide migration experiment was started at Äspö in October 2000. A 100 ml reservoir containing the actinide cocktail was inserted into the CHEMLAB II probe. Additionally to the actinides, the cocktail was spiked by HTO. The HTO tracer was introduced, in order to have an online test method for controlling the experiment. CHEMLAB II was equipped with the drill core in the autoclave and the reservoir at BASELAB laboratory. It was put in place, coupled to the glove box and a test run was performed for 5 days. After successful operation, a volume of 15 ml of actinide cocktail from the reservoir was injected into the fractured rock sample at a flow rate of 0.3 ml/h. Injection of this volume required 50 hours, afterwards natural groundwater was pumped for another 5 days at constant flowrate. After this period, it was intended to increase the flowrate. However, due to a technical defect of the CHEMLAB II probe the experiment had to be interrupted. The eluted groundwater samples were transferred to INE. The breakthrough curves for the HTO tracer and for the total α -activity of the in situ experiment is shown in Fig. 4.

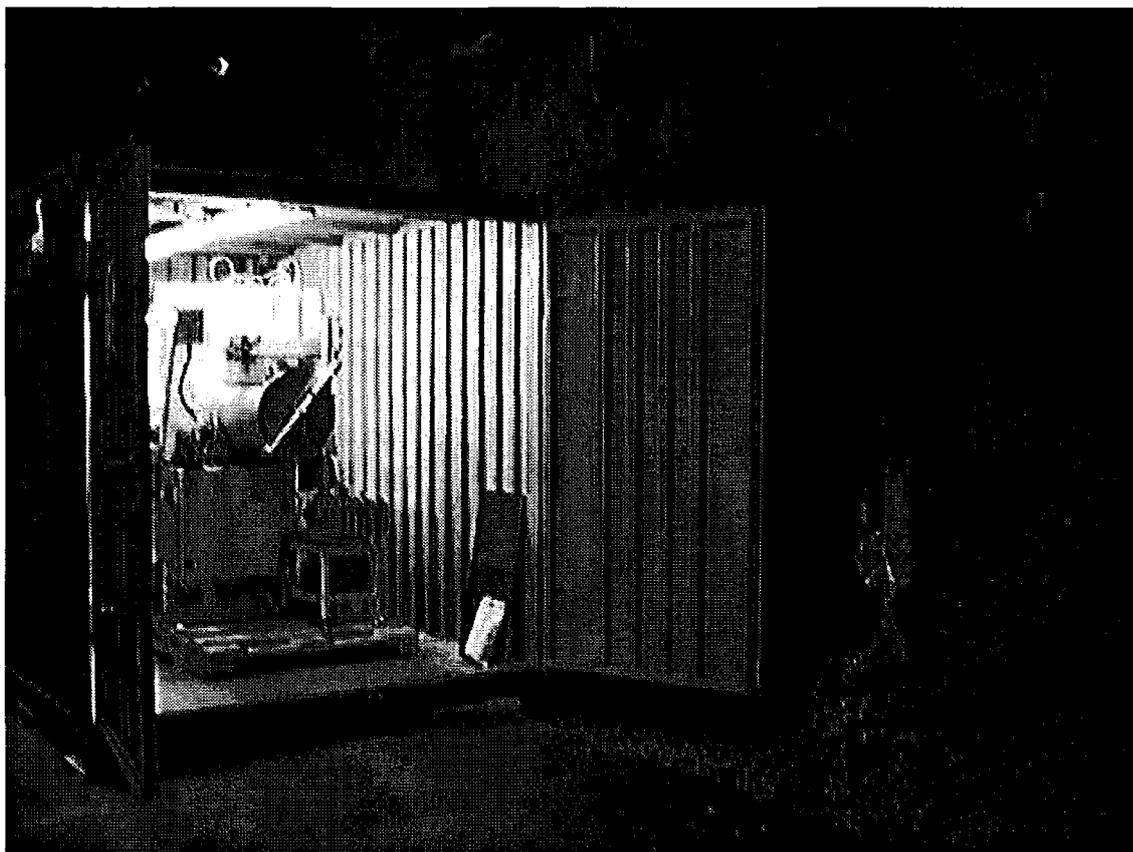


Fig. 3 INE glovebox installed in a container close to the CHEMLAB II drillhole
Most visible part: large main antechamber and control unit
right: CHEMLAB II drill hole lock

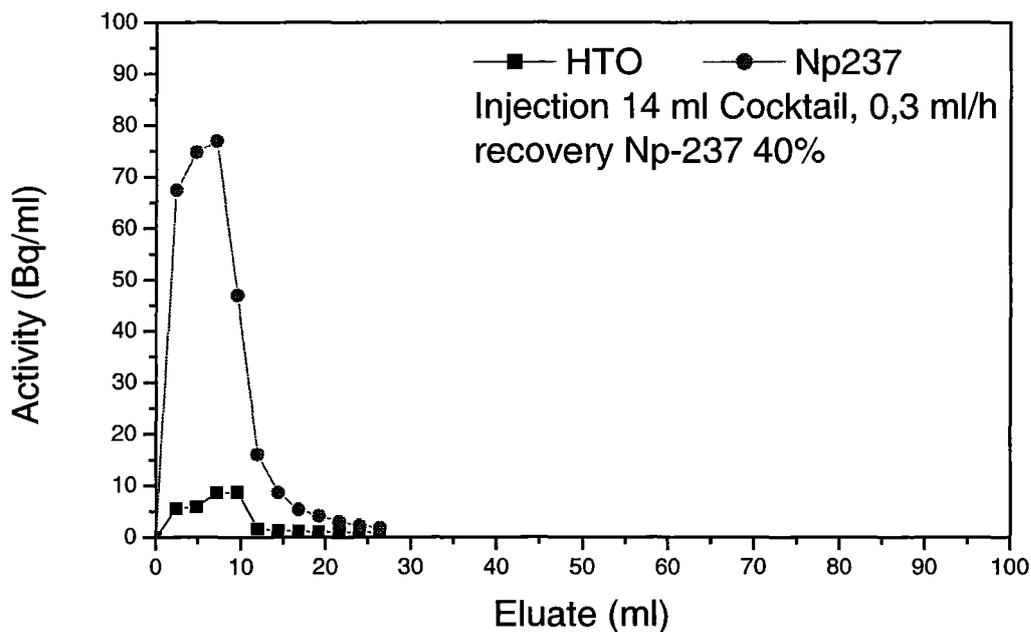


Fig. 4 Breakthrough curves for tritiated water and for the total α -concentration from the first in situ CHEMLAB actinide migration experiment.

The measured pH in the eluted samples was pH = 7, Eh ranged from +30 to -60 mV. Fig. 4 shows measured activity in the eluted samples after filtration by 450 nm filters. ICP-MS measurements resulted in Am-243 and Pu-244 the concentrations below the detection limit of 1×10^{-12} mol/l. These findings mean that only Np-237 contributes to the measured α -concentration. This result is equivalent to the results obtained by the first migration experiment in the laboratory. The recovery of Np-237 is computed to be 40% of the injected quantity.

To determine the profiles of the sorbed actinides along the fractures of the drill core, the fracture will be conserved by epoxy resin, cut in slices and analyzed chemically as well as by laser ablation techniques. These techniques are under preparation at present.

Optimierung der Laserablation-ICP-MS zur Bestimmung adsorbierter Aktinid-Ionen auf geklüftetem Granit

M. Fuss, H. Geckeis, M. Plaschke, J. Römer, E. Soballa, K. Spieler, J.I. Kim

Einleitung

Die LA-ICP-MS ist eine empfindliche Analysenmethode zur Elementbestimmung von Festkörperproben [1,2,3]. Sie zeichnet sich durch eine einfache Probenvorbereitung aus, so dass auf eine zeitaufwendige Aufarbeitung der Probe (z. B. Aufschluß) verzichtet werden kann. Der geringe Materialabtrag verbunden mit der hohen Sensitivität qualifiziert diese Methode besonders für die Analytik von radioaktiven Proben. Daher soll die LA-ICP-MS zur Analyse von Sorptionsexperimenten mit geklüfteten Granitproben eingesetzt werden, die von Bohrkernen aus Äspö (Schweden) oder Grimsel (Schweiz) stammen. Die Klüfte werden nach einem Sorptionsexperiment mit Kunstharz konserviert und in Scheiben geschnitten. Eine besondere Aufgabe besteht darin, adsorbierte Aktiniden an der Kluftoberfläche mit der nötigen Empfindlichkeit und Ortsauflösung wiederzufinden. In der vorliegenden Arbeit wurde die Methode für die Bestimmung von Aktiniden im Spurenbereich auf granitischen Probenoberflächen optimiert.

Experimentelles

Der experimentelle Aufbau der LA-ICP-MS ist in Abb. 1 dargestellt. Zur Ablation wurde ein gepulster Nd:YAG-Laser (Firma Perkin Elmer, Modell 320) verwendet. Die Messwellenlänge wurde von 1064 nm mit einem Frequenzvervierfacher auf 266 nm eingestellt. Die Taktfrequenz beträgt 12 Hz. Der Versuchsaufbau und die Probenkammer wurden im INE entworfen und gebaut. Der Laserstrahl wird mit Hilfe einer Sammellinse (Brennweite 60 mm) auf die Probenoberfläche fokussiert. Das ablatierte Material wird mit Hilfe eines Argon-Stroms über einen 4 m langen PE Schlauch zum ICP-MS der Firma Perkin Elmer, Modell Elan 5000 transportiert und gemessen. Der Einfluss der Ablationsparameter auf die Form und Grösse der Ablationslöcher wird am NIST-Glas 616 und verschiedenen Granitproben aus Äspö (Schweden) untersucht. Dazu wird ein Rasterelektronenmikroskop vom Typ CamScan (Modell C44 FE) verwendet.

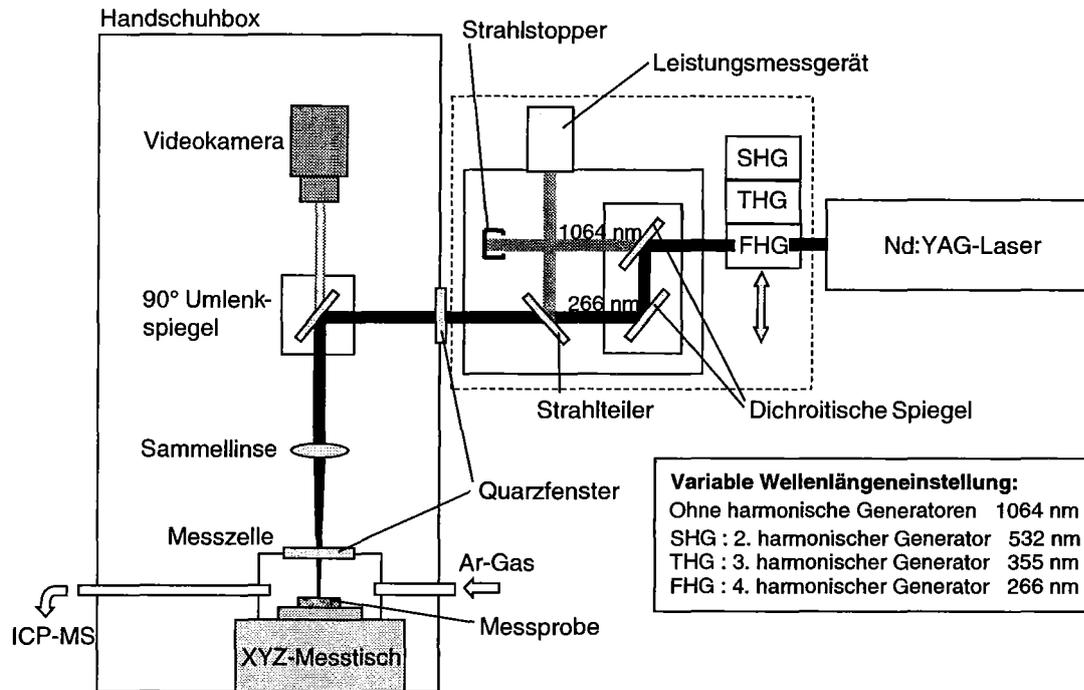


Abb.1: Experimenteller Aufbau

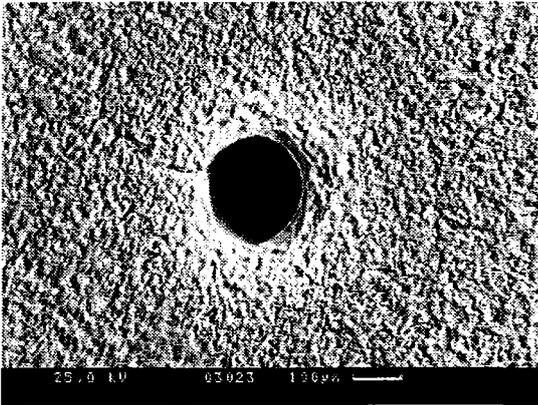
Ergebnisse

Es stellte sich heraus, dass die Ablationsparameter stark von der Art der zu untersuchenden Probe abhängen, und somit die aus den früheren Messungen an WAK- oder NIST-Gläsern optimierten Messparameter nicht einfach auf das granitische System zu übertragen sind. Ziel der im folgenden beschriebenen Optimierungen sind möglichst gleichmässige und kreisrunde Ablationslöcher.

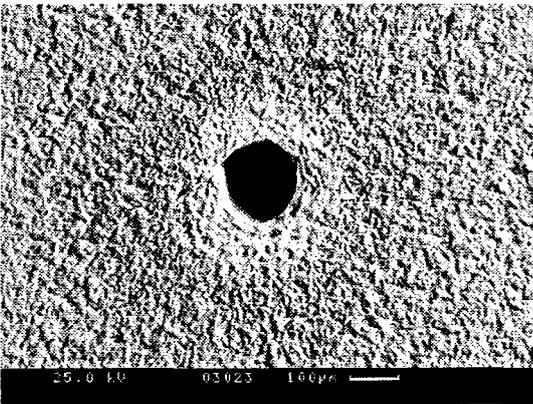
Zunächst wurde der Einfluss der Laserenergie auf die Form der Ablationslöcher untersucht. In Abbildung 2 ist das Ergebnis dieser Optimierung anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Ablationslöcher dargestellt. Wie zu erwarten zeigte sich bei den Gläsern und den Granitproben eine Verkleinerung der Löcher mit abnehmender Laserenergie. Bei Laserenergien von 290 mJ werden Lochdurchmesser von etwa 170 μm gefunden, während bei Energien von 130 mJ nur Durchmesser von 90 μm gemessen werden. Beim Granit ist zudem zu erkennen, dass bei Laserenergien von 290 mJ die Ränder des Loches stark ausbrechen. Dieser Effekt ist auf die Inhomogenität des Granits im Vergleich zu den Gläsern zurückzuführen. Durch eine Reduzierung der Laserenergie auf 210 mJ kann dieses Ausbrechen verhindert werden.

NIST-Glas 616

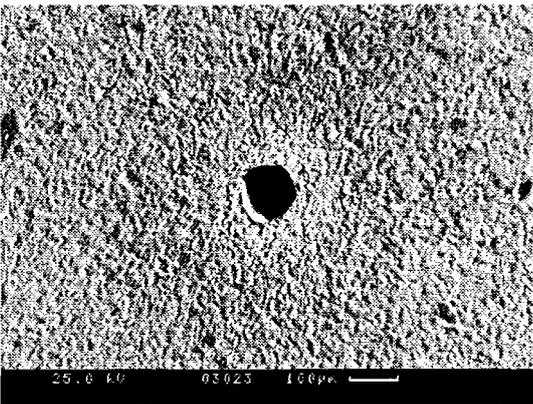
Durchmesser: 170 μm



Durchmesser: 140 μm

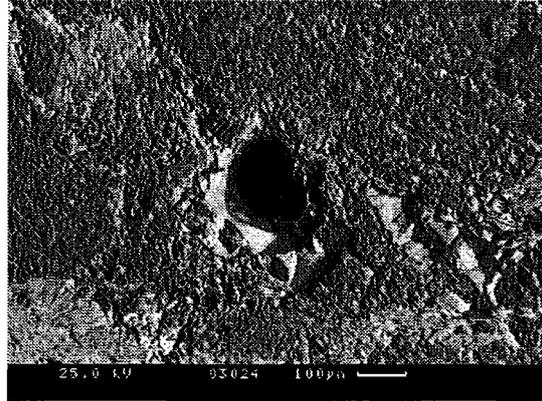


Durchmesser: 90 μm

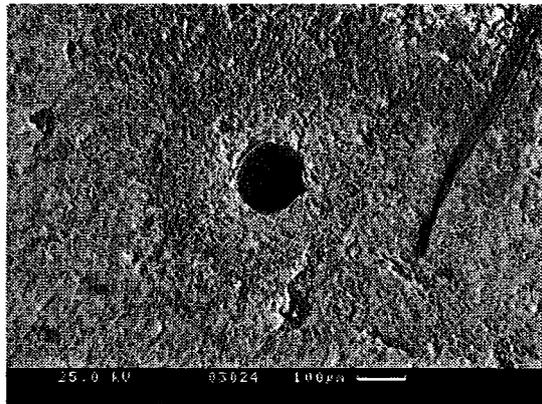


Granit

Durchmesser: 170 μm



Durchmesser: 135 μm



Durchmesser: 90 μm

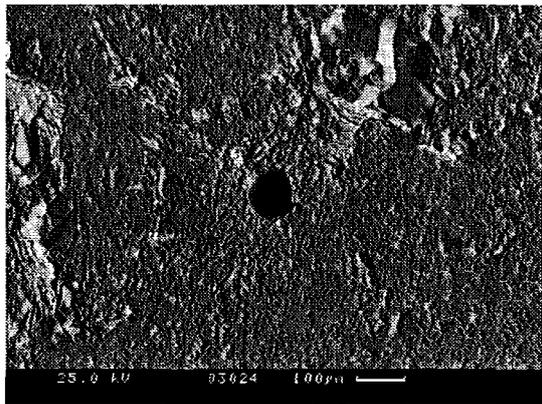
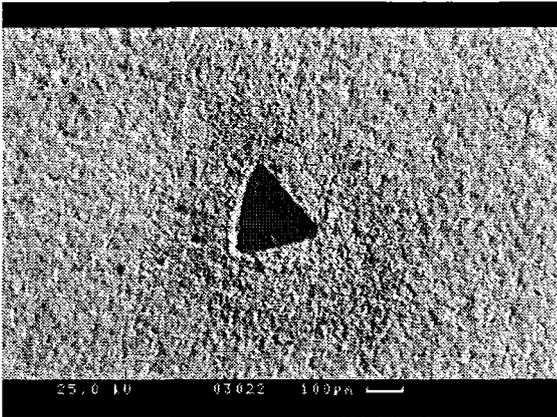


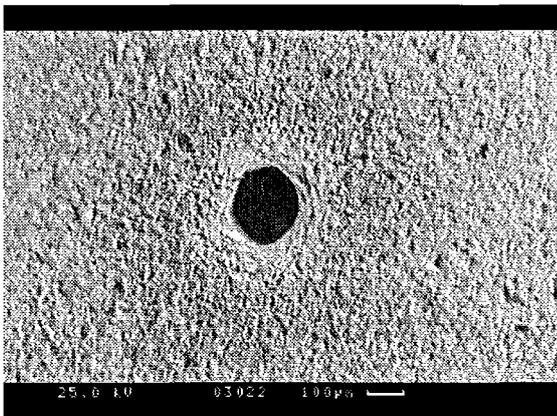
Abb. 2: NIST-Glas und Granitoberfläche mit Ablationslöchern – Optimierung der Laserenergie
(Laserenergien von oben nach unten: 290, 210, 130 mJ)

NIST-Glas 616

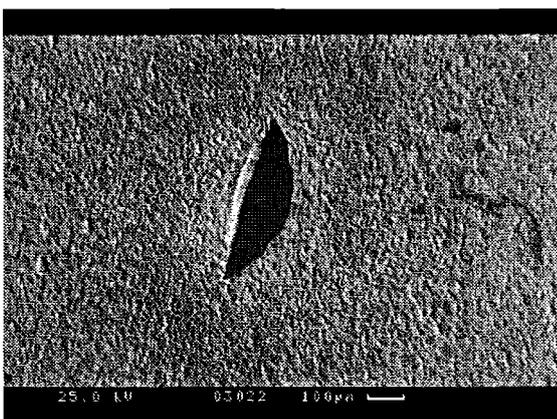
Fokus: 62,6 mm



Fokus: 59,6 mm

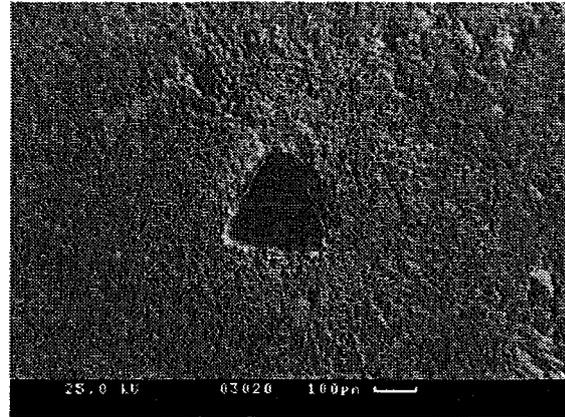


Fokus: 56,6 mm

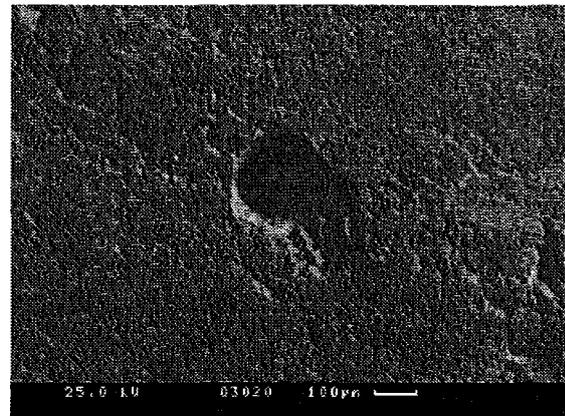


Granit

Fokus: 62,6 mm



Fokus: 59,6 mm



Fokus: 56,6 mm

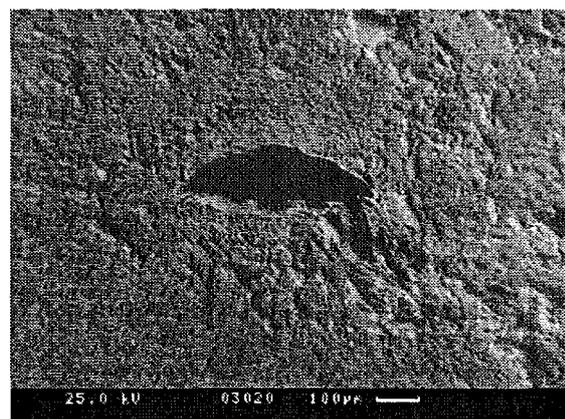


Abb. 3: NIST-Glas und Granitoberfläche mit Ablationslöchern – Optimierung des Laser-Fokus (Laserenergie 290 mJ)

Der Laser-Fokus wurde durch Variation des Abstandes zwischen der Probenoberfläche und der Linse dahingehend optimiert, dass möglichst kreisrunde Einschüsse erhalten wurden. In Abb. 3

sind elektronenmikroskopische Aufnahmen der Ablationslöcher in einem NIST-Glas und in einer granitischen Probe bei Abständen zwischen 56,5 und 62,3 mm und einer Laserenergie von 290 mJ dargestellt. Bei einem Abstand von 59,6 mm werden nahezu kreisrunde Löcher erhalten, während bei grösseren und kleineren Abständen unregelmässig geformte Löcher entstehen. Weiterhin wurde die Ablationsdauer von 120 sec auf 60 sec reduziert, was zu einer höheren Oberflächensensitivität führt. Als Ergebnis dieser Optimierungen werden gleichmässig runde und reproduzierbare Ablationslöcher erhalten.

Für die Bestimmung von Aktiniden an einer mit Harz konservierten Kluft, wurden zunächst an einer Kluft die Ablationsparameter getestet. Es stellte sich heraus, dass mit Einzelschüssen der Rand der Kluft nur durch Zufall zu erfassen ist. Daher wurde auf einen „scannenden Betrieb“ übergegangen, bei dem 5 Einschüsse dicht nebeneinander gesetzt werden (siehe Abb. 4a). Der Übergang zwischen Granit und Kunstharz kann anhand des Kohlenstoff-Signals der ICP-MS verfolgt werden (Abb. 4b).

Übergang Granit-Harz-Granit

C-12 Massen-Spektrum

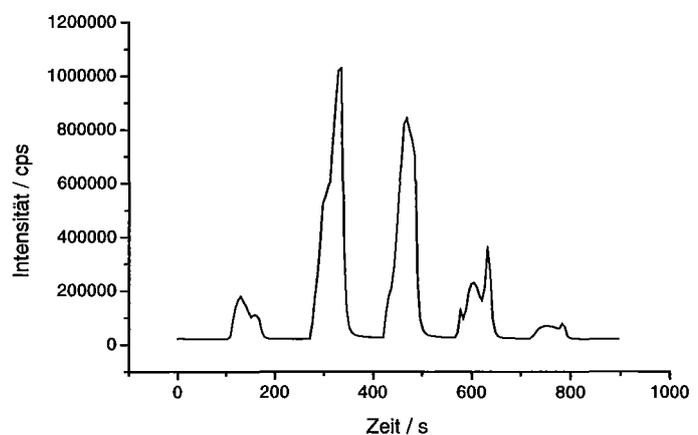
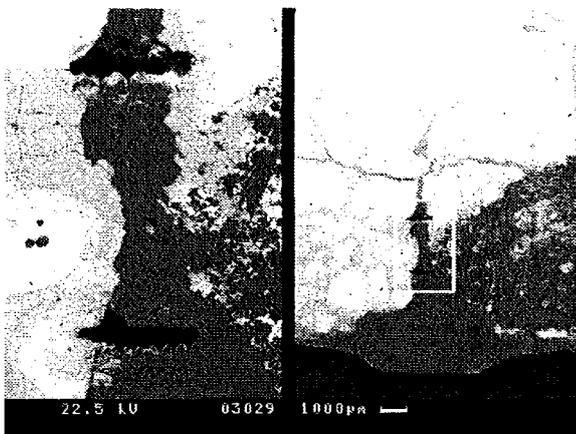


Abb. 4: Granitoberfläche mit Kluft (Kunstharz-gefüllt) und einer Reihe von Ablationslöchern (a), C12 Massen-Signal beim Übergang von Granit auf Harz (b)

Weiterhin wurde die Empfindlichkeit der LA-ICP-MS für die Bestimmung von Aktiniden im Spurenbereich untersucht. In einem Experiment mit Äspö-Granitproben wurde über eine Dauer von 4 Wochen eine Lösung mit Pu-244 (10^{-8} mol/L), Am-243 (10^{-8} mol/L) und Np-237 (10^{-7} mol/L) sorbiert. In der folgenden Abbildung sind die Ablationsspektren für die Elemente Si (als Matrixelement) und Pu (als adsorbierte Spezies) dargestellt. Wie erwartet, kann man anhand der

Signalformen erkennen, dass Aktiniden überwiegend an der Granitoberfläche sorbiert sind. Besonders hervorzuheben ist die hohe Sensitivität der Methode für sorbierte Spezies. Aus den Ablationskurven und der Grösse der Ablationslöcher lässt sich eine Nachweisgrenze für Pu von $0,7 \text{ ng/cm}^2$ abschätzen.

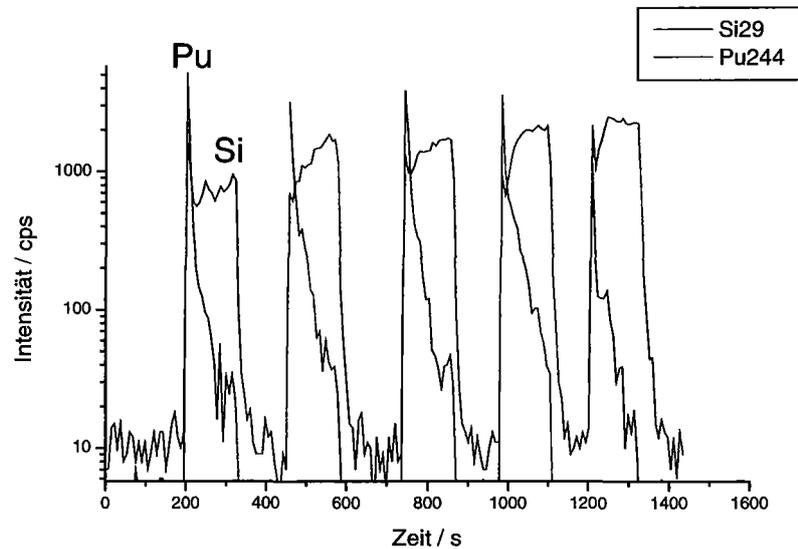


Abb. 5: Ablationsspektren einer Äspö-Granitprobe mit Pu-244 als adsorbierte Spezies und Si-29 als Matricelement

Literatur:

- [1] H. Liu, O.V. Borisov, X. Mao, S. Shutteleworth, R. E. Russo, *Appl. Spec.* 54/10 (2000) 1435.
- [2] O.V. Borisov, X. Mao, R. E. Russo, *Spectrochimica Acta Part B* 55 (2000) 1693.
- [3] S.E. Jackson, H.P. Longrich, G. R. Dunning, B. J. Fryer, *Canadian Mineralogist*, 30 (1992) 1049.

Correlation Between REE and Si Content of Smectites in Altered Basaltic Glasses (Natural Analogue of Radioactive Waste Glass)

Walter Bernotat

Introduction

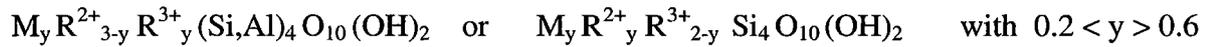
To guarantee the long-term safety of vitrified radioactive waste in a final disposal quantitative data are needed for the modelling of the glass alteration which may be caused by intruding water. Altered basaltic glass is investigated as a natural analogue for high level radioactive waste glass because there is a close correspondance between waste glass and basaltic glass with respect to the alteration process and the formation of secondary products. The study of volcanic glasses from different locations in Iceland [1-3] enables us to understand the successive stages of the alteration process. The samples studied are tholeiitic hyaloclastites, layers of fragmented lava which are altered by occasional subglacial or meteoric water flows at low temperatures. The alteration process in the porous glass layers was slow. Alteration products are investigated and compared with respect to their initial REE content and its change during the subsequent stages of the alteration process. The younger, less altered samples are from SW Iceland (Husafell, Hengill, Thingvellir) and are 2000 to 2.4 m.y. old [1 and 3]. The older samples were taken from the volcano Vatnajökull and are 3 to 4 million years old [2].

Results

A. The „young“ samples

All samples show alteration products. Residual glass fragments are covered with an amorphous or poorly crystallized material of a composition similar to smectite and known as „palagonite“. The thickness of this layer never exceeds 50 µm. Secondary material of smectitic composition is also found between the pieces of glass as socalled „intergranular product“ [1]. This indicates that the formation and the crystal development of both materials was different to some extent. This may be of importance for the ability of the smectitic material to incorporate and retain the REE. The „intergranular product“, the „palagonite“ and the residual glass were separated and analysed for main elements and REE by ICP-AES and electron microprobe [3]. The major element analyses of the „intergranular product“ and the

„palagonite“ are recalculated according to the smectite formula on the basis of 22 cation charges. The formula of tri-octahedral or di-octahedral smectites is written as



According to this definition the Si value of smectites may vary between 2.8 and 4.0 . However, for the „intergranular products“ the calculated Si value for the occupancy of 4 tetrahedra sites in the above formula varies from 2.2 to 3.6 and for the „palagonites“ from 2.3 to 3.6. The amorphous alteration products with Si values between 2.2 and 2.8 (with less than 34 wt % SiO₂) are by definition no „smectite“. They have to be regarded as a metastable forerunner of smectite and are called here „proto-smectite“. This amorphous material has to be distinguished from other amorphous material of typical smectite composition with Si values between 2.8 and 3.6 which is called here „pre-smectite“ because it is a predecessor of crystalline smectite. The pre-smectite is often associated with crystalline smectite. Why the distinction between these two amorphous products or gels? Why new names? Because these gels differ with respect to their chemical composition and their relationship to crystalline smectite. In [3] the contents of the 4 LREE La, Nd, Sm, Eu and the 4 HREE Gd, Dy, Er, Yb are given for intergranular products, palagonite and glass. We normalize the REE contents of the alteration products with the REE content of the corresponding glass. This is done to eliminate the influence of the REE content of the original glasses on the REE content of the smectites because we are interested to find out if and how the REE content in the alteration product depends on the alteration progress. Crovisier [1] calculated the chemical composition of the smectites which are formed during progressive dissolution of glass in meteoric water at equilibrium conditions. He found that the smectites formed during glass alteration are increasingly enriched in Si. This is supported by the observation that the „proto-smectite“ with lowest Si values is found in the youngest samples. The calculated Si value gives us a good estimate of the alteration stage reached even if the products are metastable. Therefore in Figure 1 and 2 the normalized REE contents are plotted against „Si values“ which is here regarded as equivalent to „alteration progress“.

The intergranular products (Fig. 1) show a high variation for REE. The field of proto-smectites with Si values below 2.9 shows only a few samples but a trend for lower REE values with growing Si contents. The REE values in pre-smectites (amorphous) and smectites (crystalline) have the same variation as in proto-smectites but show a clear tendency to decrease with increasing Si values. Figure 2 shows the variation of REE in palagonites: it is lower than the variation in the intergranular products. The proto-smectites have higher Si values. We may say, the metastable products are more mature.

B. The „old“ samples

The „old“ glasses are taken from 3 to 4 Mio y old fractured lava layers of the Vatnajökull. With the advancement of alteration zeolites were formed and this changed the process of glass dissolution: the complete dissolution of glass and the precipitation of proto-smectite and smectite in the „young“ samples is now replaced by selective dissolution of glass, formation of a gel layer and precipitation of smectite. The secondary phases formed are mainly iron oxides and hydroxides, gel, smectite, analcime, zeolites, calcite. In some samples opal is observed. The corrosion of the glass resulted in a rim of hydrated glass or gel covered by a layer of well developed tri-octahedric smectite. It is conspicuous that this gel is always associated with zeolites which fill the intergranular pores. We find analcime, phillipsite and chabazite. The gel rim constitutes a diffusional barrier retarding the dissolution of glass considerably. It is considerably broader (200 to 300 μm) than in the young samples and contains about 20 % of water. Transmission electron microscopy proved that it is completely amorphous and microporous. The chemical composition of gel and smectite is very different. The rim of gel still resembles in some respect the residual fresh glass but is mainly impoverished with respect to Na and Ca [2].

Mineral separations were carried out. The fractions of residual glass and clay minerals from three hyaloclastite layers of different age were analysed for major elements by ICP-AES and for trace elements by ICP-MS. The clay minerals were characterized by x-ray diffraction as smectites [2].

In the Vatnajökull samples there are no proto-smectites any more. The smectites are richer in Si. The Si values (the occupancy of four T sites in the chemical formula) vary between 3,1 and 3,8. The two youngest and therefore least altered Vatnajökull samples have the lowest Si values: 3.1 to 3.2. By contrast, the REE contents are generally lower than in the „younger“ samples. In Figure 3 the REE content (after normalization to the REE content of the residual glass) is plotted against the Si content. The REE variation is considerably lower than in the younger less mature samples from SW Iceland. The smectites form now a narrow band which becomes even narrower towards the completely Al-free smectite with a Si-value 4. This indicates that the smectites are coming closer and closer to equilibrium with age.

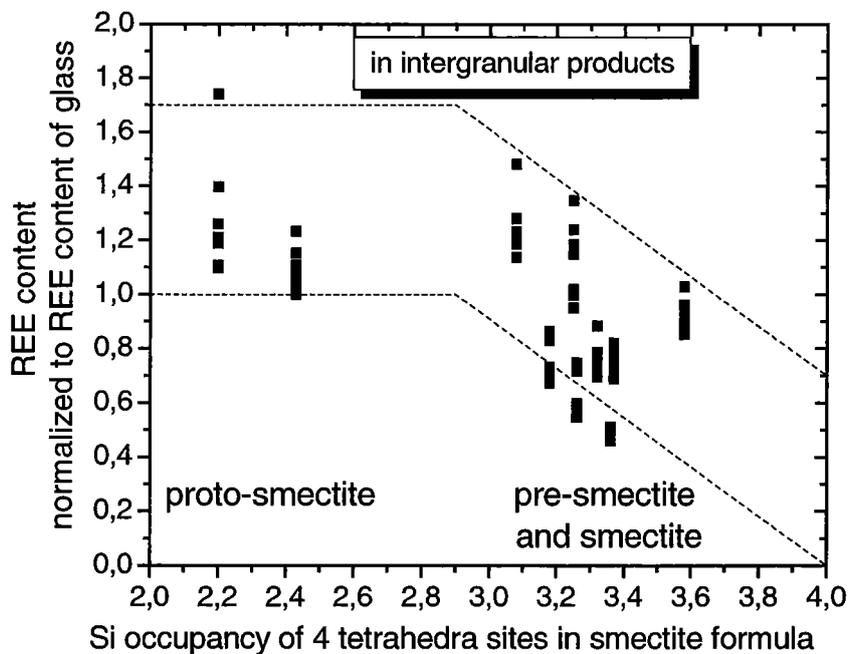


Figure 1: Normalized REE contents of the „intergranular“ alteration product in hyaloclastites from SW Iceland

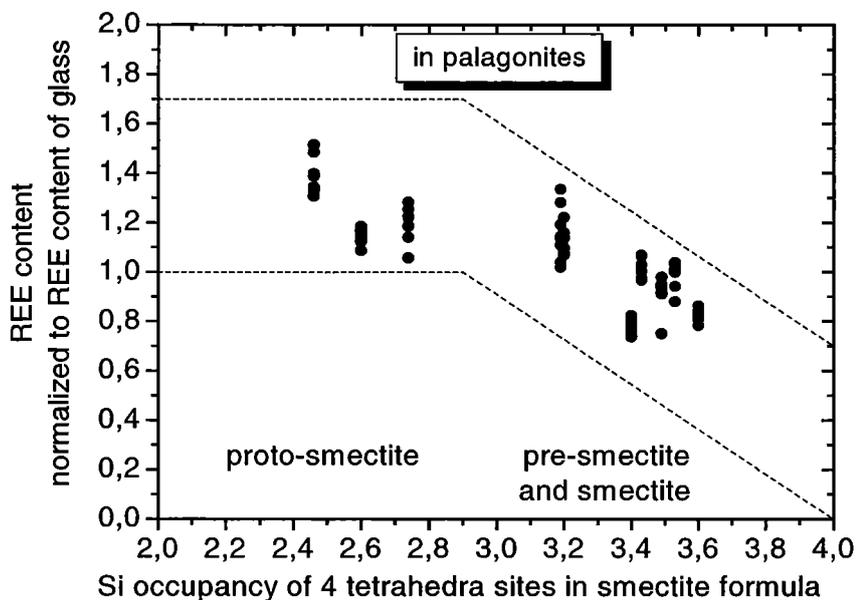


Figure 2: Normalized REE contents of the alteration product „palagonite“ in hyaloclastites from SW Iceland.

We find 3 to 12 ppm La and 0.1 to 0.5 ppm Lu in these smectites. The glasses contain 8 to 10 ppm La and 0.4 to 0.5 ppm Lu. The REE values of each smectite are normalized to the REE values of the corresponding glass. This allows us to disregard concentration variations in the aqueous solutions (in which the smectites formed but now lost) that were caused by differing REE contents of the dissolved glass. These normalized REE contents of smectites show a high correlation with their Si contents. With progressing glass alteration and higher Si content the smectites took up less and less REE from the aqueous solution. The uptake of REE depends on the charge of the (Si,Al)O₄ tetrahedra. The smectites are richer in LREE than in HREE. Smectites with a Si value of 3.1 contain 1.4 times more La and 1.1 times more Lu than the original glass, smectites with a Si value of 3.75 contain 0.4 times La and 0.3 times Lu when compared with the original glass. The retention potential of smectite for REE decreases with progressing glass alteration. When all tetrahedra sites are occupied by Si no HREE or LREE are taken up any more.

The REE content of well developed mature smectite crystals depends on the charge of the (Si,Al) tetrahedra because the tri-valent REE ions are positioned within the interlayer sheet. This sheet is made up by Ca and Na octahedra between the tetrahedra-octahedra-tetrahedra layers of the phyllosilicate. In nontronite the Na-O distance in the Na octahedra is 2.8, the Fe-O distance in the Fe tetrahedra of the T-O-T layer is 2.0 [4]. The REE do not fit into the T-O-T layer because of their high effective ionic radii [Shannon and Prewitt (1970) and Shannon (1976)] The mobility of the REE and Ca in the secondary alteration product smectite (not in the original glass) is therefore comparable. This is of importance for the long term mobility of the REE in the near field of a radwaste disposal after complete alteration of the vitrified radwaste. The retention or mobility of the REE in the smectitic material depends

1. on the development or maturity of crystals
2. on the Si content or the charge of the (Si,Al) O₄ tetrahedra
3. on the size of the trivalent REE ions

In well crystallized smectites the content of REE is lower, but their mobility is also low. In proto-smectite or gel we find the highest content of REE but their mobility is also very high. Since the REE concentrations in basaltic glass are very low, it has to be determined by experiments how much REE well crystallized smectite may take up. The absorption of REE by smectite is an other problem..

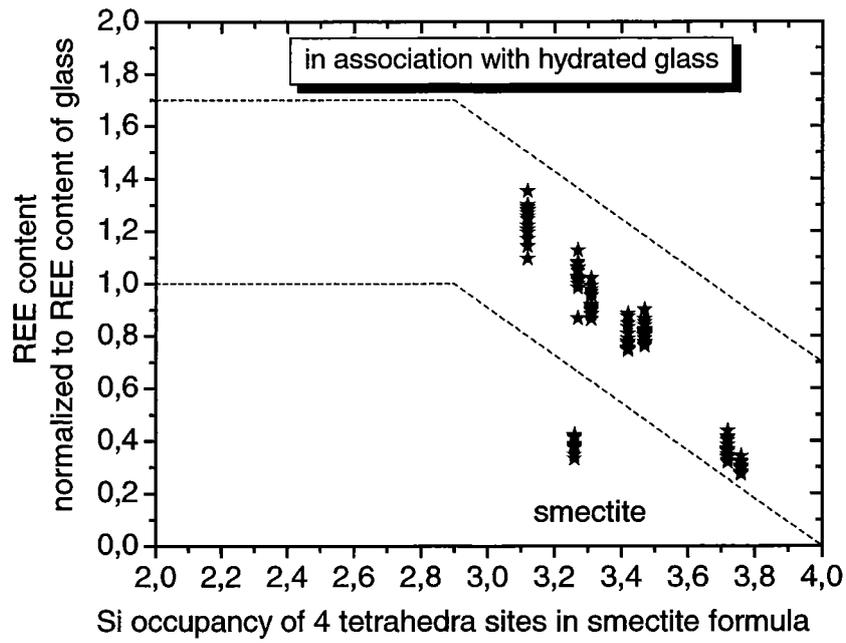


Figure 3: Normalized REE contents of smectites in hyaloclastites from the Vatnajökull

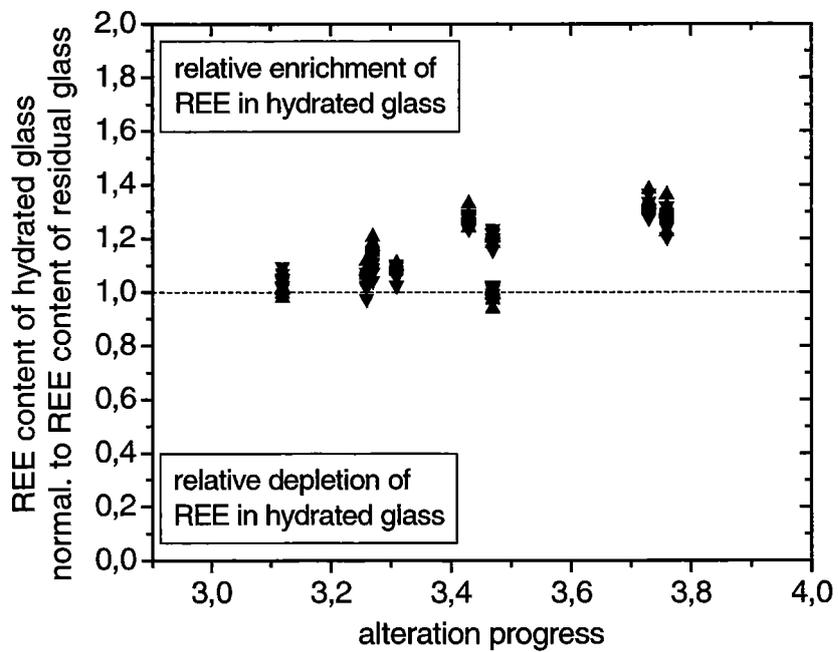


Figure 4: Normalized REE contents of the hydrated glass (gel) rims

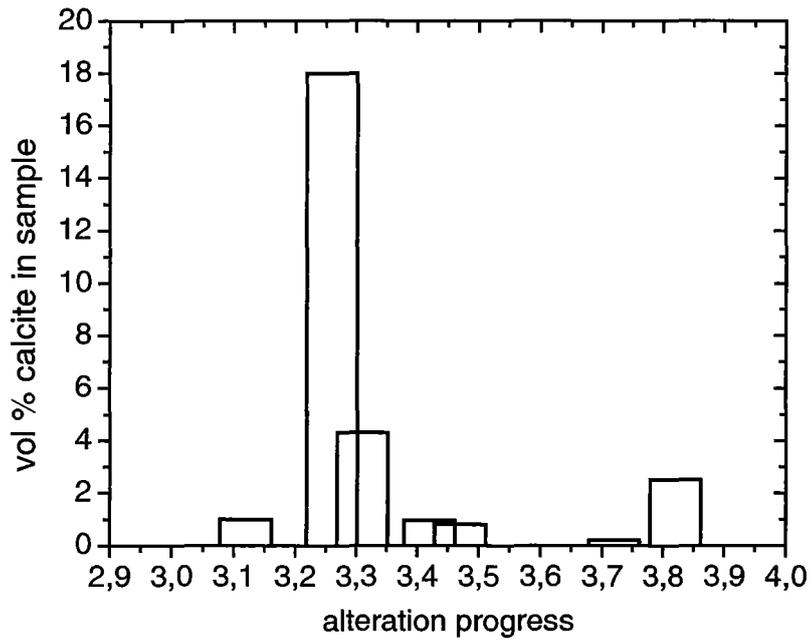


Figure 5: Calcite content (vol %) of the Vatnajökull samples

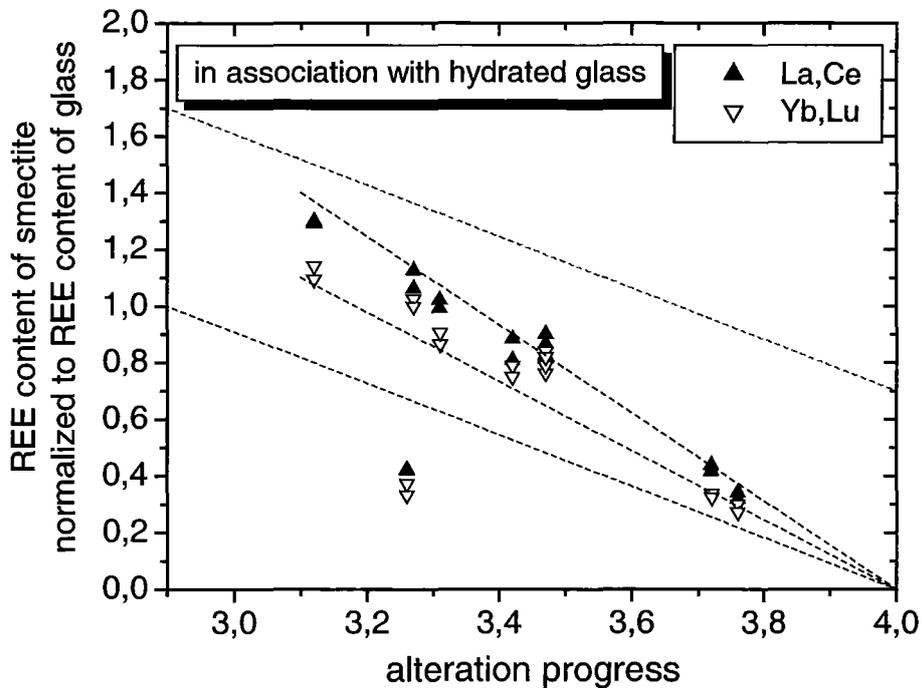


Figure 6: Same data as in Figure 4. Normalized LREE (represented by La and Ce) and HREE (represented by Yb and Lu) contents of smectites in hyaloclastites from the Vatnajökull. The smectites are richer in LREE than in HREE

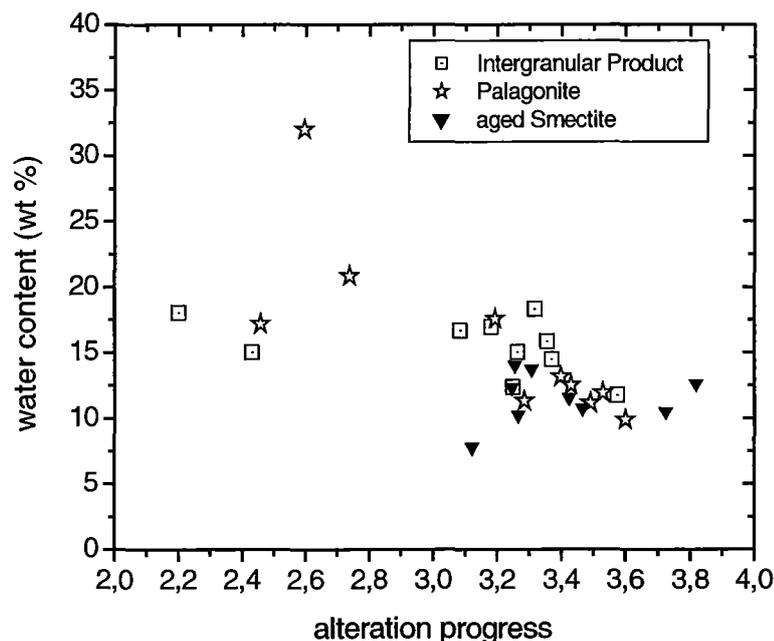


Figure 7: Water content of the smectitic alteration products. The amorphous proto-smectites are richest in water. The oldest and best crystallized smectites have the lowest water contents

However, in the Vatnajökull series we find one interesting deviation. One sample has a considerably lower REE content than to be expected according to its Si value. This sample consists of about 20 vol % calcite, all the others contain zero to four vol % calcite. Obviously REE were taken up by calcite and/or lost by forming soluble REE-complexes.

Conclusion

When modelling the long-term alteration of vitrified radwaste one has to take into account the considerable slow-down of the alteration process due to the formation of zeolite, the decreasing uptake and retention of REE due to the formation of Si-rich smectites, the different behaviour of LREE and HREE and last but not least the influence of calcite formation.

The gel rim in the Vatnajökull samples constitutes a diffusional barrier retarding the dissolution of glass. The alteration process does not cease since the zeolite-bearing rocks are still sufficiently porous (25 %), but the process is considerably slowed down. Calculations of the reaction rates based on the thickness of the alteration layers give low values of about 0.05 $\mu\text{m}/1000$ years for the older Vatnajökull series, whereas in the younger Hengill series the rate was about 1 $\mu\text{m}/1000$ years [2]. The formation of zeolites changes the process of glass dissolution considerably: the complete dissolution of glass and precipitation of smectite is

now replaced by the selective dissolution of glass, formation of a gel layer and precipitation of smectite. The formation of „thick“ gel layers is essential for the long-term retention of radioactive elements.

Literature

[1] Crovisier, J.L.(1989) Dissolution du verre basaltique dans l'eau de mer et dans l'eau douce. Essai de modélisation. Thèse Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, 253 p.

[2] Le Gal, X. (1999) Etude de l'altération de verres volcaniques du Vatnajökull (Islande). Mécanismes et bilans à basse température. Thèse Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, 128 p.

[3] Daux V., Crovisier J.L., Hemond C., Petit J.C. (1994) Geochemical evolution of basaltic rocks subjected to weathering: Fate of the major elements, rare earth elements and thorium. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, p.4941-4954.

[4].Manceau A, Chataigner O., Gates W.P. (1998) *Phys. Chem. Minerals* 25, 347-365.

Simulation von Strömungs- und Transportvorgängen in einer Kluftzone des Felslabors Grimsel

A. Pudewills

Der CRR-Versuch (Colloid und Radionuclide Retardation- Experiment) im Felslabor Grimsel ist ein internationales, multidisziplinäres Vorhaben zur Untersuchung des Transportverhaltens von Radionukliden und Partikeln im Grundwasser einer geklüfteten Granitformation. Die geplanten Feldversuche werden durch umfassende Tracertests zur Bestimmung der hydraulischen Eigenschaften der Kluftzone und Laborversuche zur chemischen Charakterisierung des Kluftmaterials sowie von zweidimensionaler numerischer Modellierung der Strömungs- und Transportprozesse begleitet.

Zwei Dipolfelder mit einem Abstand von etwa 2m bzw. 5m zwischen den Versuchsbohrungen wurden eingerichtet. Die Verhältnisse der Injektions-/ Extraktionraten waren jeweils 1:27 und 1:15. Abbildung 1 verdeutlicht den Lageplan der beiden Versuchsfelder gegenüber dem Streckenquerschnitt in die Kluftebene. Eine Serie von Versuchen mit Injektion von nicht-sorbierenden Tracern (Uranin) wurden durchgeführt, um die Fließbedingungen und die mittleren Aufenthaltszeiten des Wassers im Kluftsystem abzuschätzen.

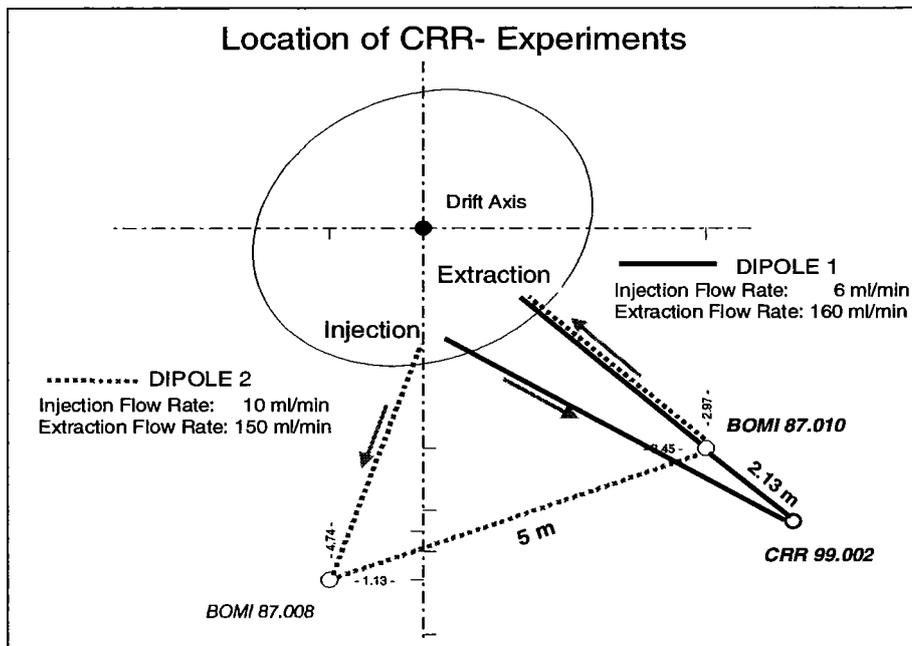


Abb.1 Übersicht über das CRR- Experiment mit der beiden Dipolfeldern

Diese Meßergebnisse wurden dann zur Kalibration der Rechenmodelle verwendet. Zusätzlich wurden die ersten Experimente in demselben Fließfeld mit Bentonitpartikeln (FEBEX Bentonitkolloiden) durchgeführt.

Im Berichtszeitraum wurden Modellrechnungen mit dem Finite Elemente Programm ADINA-F [1] zur Simulation der zweidimensionalen Grundwasserströmung und des Tracertransports im Umfeld von beiden Dipolversuchen durchgeführt. Die Ziele dieser Rechnungen waren die Simulation der zeitlichen Entwicklung von Durchbruchkurven von Uranin und Bentonitkolloiden sowie die Ermittlung der wichtigsten hydraulischen- und Transportparameter des Kluftmaterials.

Die Kluftzone mit Mikrorissen und Poren wurde als poröses Kontinuum mit anisotroper Durchlässigkeit modelliert. Der Stofftransport in dem Kluftmaterial erfolgt advektiv und dispersiv. Die hydraulischen Eigenschaften der Scherzone im Bereich des Dipolversuchs 1 sind deutlich unterschiedlich von denen im zweiten Dipolversuch [2]. Dieser geringpermeable Bereich wurde bereits in früheren Migrationsexperimenten identifiziert. Die Tabelle 1 stellt die verwendeten Parameter dar.

Tab. 1 Flow and transport parameters

	Dipole 1 Uranine -Test 3	Dipole 2 Uranine -Test 8	Dipole 2 Kolloid -Test 2
Porosity	8.5 %	12.5 %	12.5 %
Permeability (horizontal)	$6.0 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$	$3.5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$	$3.5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$
Permeability (vertical)	$7.5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$	$7.0 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$	$7.0 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$
Long. dispersion length	0.04 m	0.08 m	0.01 m
Trans. dispersion length	0.02 m	0.04 m	0.001 m
Diffusion coef.	$2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	$2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	$3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
Thickness of the fracture	0.01 m	0.01m	0.01m

Die Bilder 2 und 3 zeigen einen Vergleich der berechneten und gemessenen Uranin-Durchbruchkurven von Test 3 und 8 in den Dipolversuchfeldern 1 bzw. 2. Die Rechenergebnisse zeigen im allgemeinen eine gute Übereinstimmung mit der Messung.

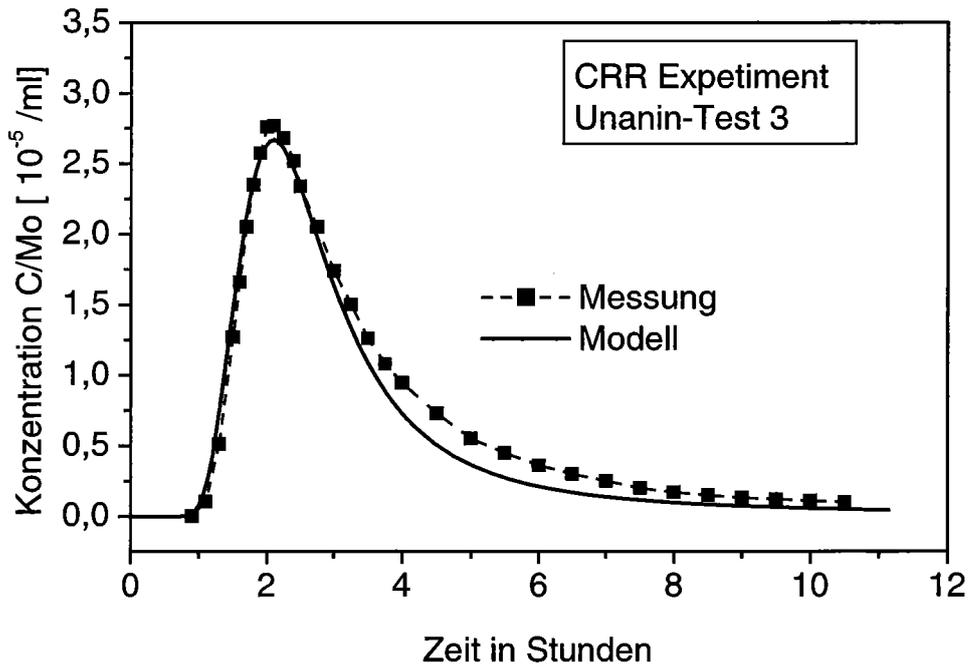


Abb. 2 Uranin Durchbruchkurve von Test 3 im Vergleich zur Modellierung

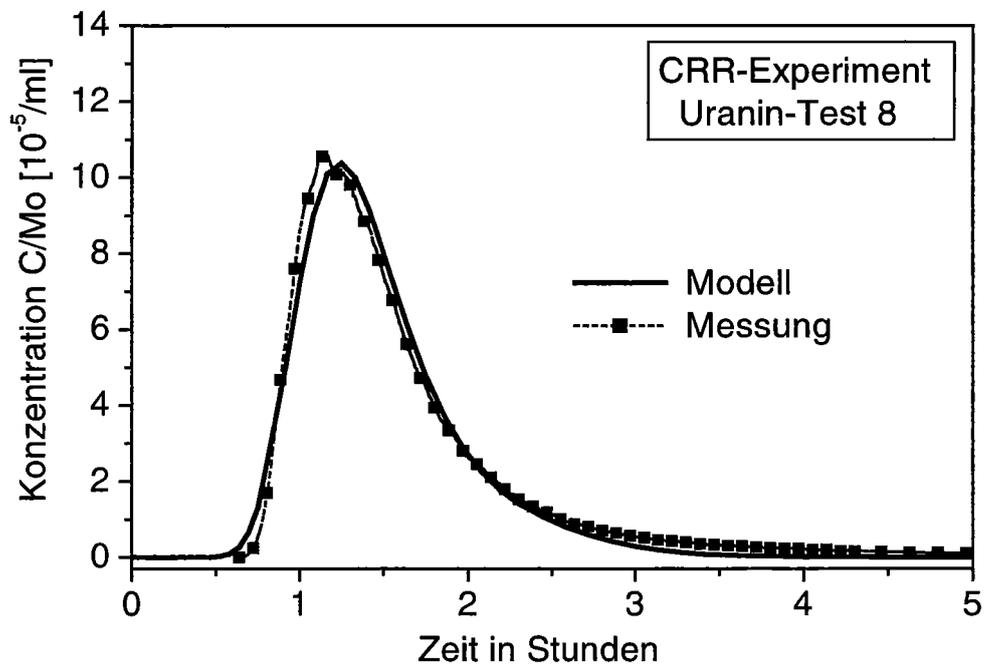


Abb. 3 Uranin Durchbruchkurve von Test 8 im Vergleich zur Modellierung

Unter Berücksichtigung des im Labor ermittelten Diffusionskoeffizients von Bentonitkolloiden wurde das Transportmodell dann zur Modellierung der Durchbruchkurven von FEBEX Bentonitpartikeln verwendet. In der Abbildung 4 werden die berechneten Konzentrationen von Bentonitkolloiden an der Entnahmebohrung mit den experimentell ermittelten Durchbruchkurven verglichen. Der Bereich der Maximalkonzentration wird zwar nicht ganz exakt getroffen, aber die Simulation ähnelt in ihrem Ganzen und besonders im Tailingbereich den experimentellen Durchbruchkurven.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die zweidimensionale Modellierung von Dipolversuchen zu einer zufriedenstellenden Simulation der Durchbruchkurven von konservativen Tracern und Bentonitkolloiden führt und das Verständnis für die Transportvorgänge wurde durch die vorliegenden Untersuchungen vertieft. Die nun wichtigste Aufgabe ist die Prognose der im INE geplanten Bohrkernexperimente zum Radionuklidtransport in Einzelklüften in Granodiorit aus dem Felslabor Grimsel.

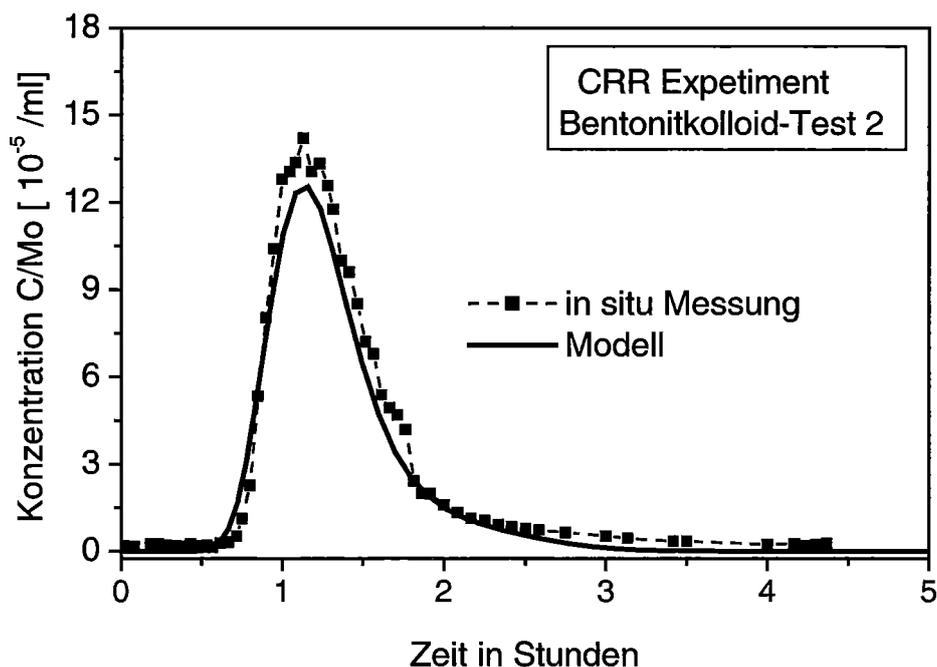


Abb. 4 Durchbruchkurve für Bentonitkolloiden im Vergleich zur Modellierung

References

- [1] ADINA, Automatic Dynamic Incremental Nonlinear Analysis, Watertown, MA, ADINA R&D, 1999
- [2] Meyer, P., Persönliche Mitteilung, ANDRA, 2000

Veröffentlichungen in 2000

PUDEWILLS, A

Numerical Simulation of Heat-induced Brine Transport in the Far Field of a Nuclear Repository: International Workshop on Eng. Geology and Environmental Planning, Hannover, Oct. 10-11, 2000 , (in print)

ROTHFUCHS, T.; GENS, A.; POLEY, A.; PUDEWILLS, A.

In situ measurement and modelling of crushed salt compaction. The BAMBUS project. Davies, C. [Hrsg.], Euradwaste'99 : Radioactive Waste Management Strategies and Issues; 5th European Commission Conf. on Radioactive Waste Management and Disposal and Decommissioning, Luxembourg, L, November 15-18, 1999 Luxembourg: Office for Official Publ. of the European Communities, 2000 S.370-73, EUR-19143-EN (2000)

ROTHFUCHS, T.; DROSTE, J.; PUDEWILLS, A.

Ergebnisse aus In-situ-Versuchen, BfS-Workshop, 'Eigenschaften von Salzgrus als Versatzmaterial im Wirtsgestein Salz', Salzgitter-Lebenstedt, 18.-19.Mai 1999, Hrsg. Muller-Lyda, I., Dez. 1999, S.61-62, GRS-143

Modellrechnungen zu Umlösevorgängen bei Laugenströmungen im Endlagernahbereich

E. Korthaus

Bei Laugenbewegungen durch Einlagerungsörter, Verschlüsse und andere Wegsamkeiten im Nahbereich eines Endlagers im Salz treten Salzlösungen aufgrund von Temperaturgradienten und unterschiedlicher Zusammensetzung des anstehenden Salzes auf. Dies kann zu signifikanten Änderungen der Durchlässigkeit der durchströmten Wegsamkeiten führen sowie zu Veränderungen der lokalen Laugenzusammensetzungen, die für geochemische Reaktionen und Gleichgewichte von Bedeutung sind. Dies gilt auch für die unmittelbare Umgebung von Endlagergebänden im Zusammenhang mit der Behälterkorrosion. Hier können diese Effekte massgebend für die erreichbaren Behälterstandzeiten sein.

Modellrechnungen zu diesen Vorgängen sind für die Entwicklung und Bewertung von Störfallszenarien von Bedeutung. Zu diesem Zweck wird das 1-dimensionale Programm TRANSAL (Transport im Salz) entwickelt. Es basiert auf der Kopplung eines Codes für den advektiven und dispersiven Stofftransport, eines thermodynamischen Speziations-Codes (basierend auf Teilen des gekoppelten Codes THCC /1/) mit Pitzer-Formalismus zur Berücksichtigung hoher Salzkonzentrationen, sowie einem Strömungs-Code für die Berechnung der Strömung durch poröse Wegsamkeiten unter Berücksichtigung von thermomechanischen Konvergenzeffekten. Letztere stehen in enger Wechselwirkung mit den hydraulischen Verhältnissen.

Eine erste Version des Programms wurde bereits anhand von Beispielrechnungen zu hypothetischen Laugenströmungen bei der Bohrlochlagerung von hochaktiven Abfällen getestet. Da z.Zt. noch keine realistischen, auf einen Endlagerstandort bezogenen Randbedingungen für derartige Rechnungen verfügbar sind, wurden diese Untersuchungen zunächst nicht weitergeführt. Stattdessen wurde die Modellierung der Verhältnisse bei der Korrosion von Behältern aus unlegiertem Stahl in einer Umgebung von laugengetränktem Versatzmaterial in Angriff genommen.

Als Einstieg in diese Problematik wurden zunächst mit der vorhandenen Version von TRANSAL erste Testrechnungen zur Behälterkorrosion im Falle der Streckenlagerung abgebrannter Brennelemente durchgeführt. Hier interessierte die Frage, ob es bei Zutritt von Lauge mit hohem Magnesiumgehalt durch den Wasserverbrauch der Korrosion zu einer weiteren Erhöhung der Magnesiumkonzentration kommen kann, was eine Steigerung der Korrosionsrate bewirken würde.

Für eine weitergehende Bearbeitung der Behälterkorrosion musste das Programm TRANSAL für die Berücksichtigung aquatischer Komplexe ausgebaut werden, um auch Hydrolyse- und Redoxreaktionen sowie gelöste Gase berücksichtigen zu können. Für die bisherigen Testrechnungen zu dieser Thematik wurden als aquatische Spezies Na^+ , Cl^- , H^+ , OH^- , MgOH^+ , $\text{MgSO}_4(\text{aq})$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{aq})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})$, $\text{FeSO}_4(\text{aq})$, O_2 und H_2O berücksichtigt.

Als erstes Testbeispiel hierzu wurde der Fall einer Fe^{++} -Einspeisung (entsprechend einer Korrosion von unlegiertem Stahl) in eine Flüssigkeitssäule (Länge 0.5 m) mit gesättigter

NaCl-Lösung bei 25°C untersucht. Als Anfangsbedingung wurden pH7 und reduzierende Verhältnisse, wie sie in einem Endlager längerfristig zu erwarten wären, angenommen. Die Freisetzung von Wasserstoff wurde durch eine entsprechende H⁺-Senke simuliert. Als Transportmechanismus wurde Diffusion vorausgesetzt.

Für diesen Fall findet man nach 7 Stunden die in Abbildung 1 gezeigten Ortsverteilungen von Fe⁺⁺ und des pH-Wertes. Ausgefallenes Eisenoxyd (als FeO und Magnetit Fe₃O₄, letzteres in sehr geringem Anteil) ist zu diesem Zeitpunkt praktisch nur am Ort der Fe⁺⁺-Einspeisung zu verzeichnen. Bereits an diesem Beispiel, das ca. 12 Stunden Rechenzeit erforderte, zeigte sich, dass für die Korrosionsmodellierung über längere Zeiträume noch deutliche Verbesserungen des numerischen Verfahrens zur Reduktion der Rechenzeit erforderlich sind.

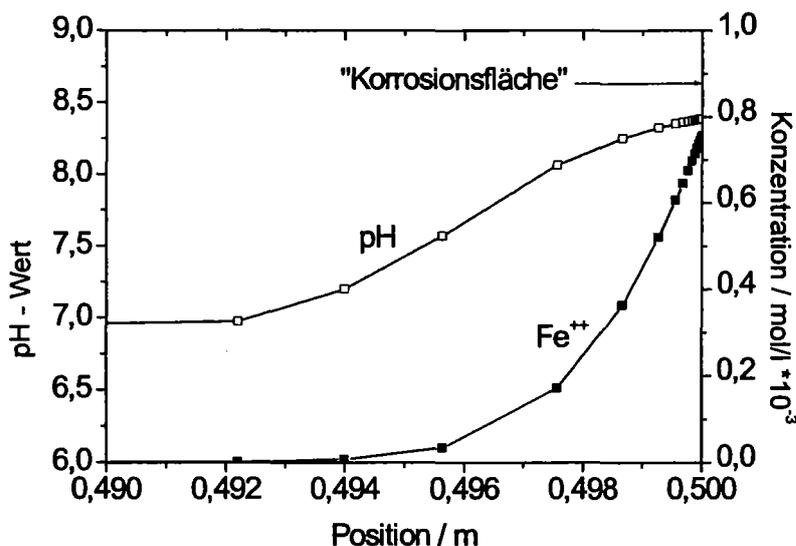


Abb. 1 Ortsabhängigkeit von pH-Wert und Fe⁺⁺-Konzentration nahe der "Korrosionsfläche" bei reduzierenden Bedingungen nach 7 h .

Ein zweiter entsprechender Fall wurde mit oxidierenden Anfangsbedingungen untersucht, wie sie bei Korrosionsexperimenten zumeist gewählt werden (O₂ - Sättigung, Eh = 0.8 V). Da bei vorhandenem Sauerstoff eine sofortige Oxidation des gebildeten Wasserstoffs zu H₂O auftritt, wurde hier zusätzlich zu Fe⁺⁺-Einspeisung und H⁺-Senke eine entsprechende O₂-Senke vorgegeben.

Bei diesem Modellfall ergaben sich nach kurzer Zeit Probleme durch einen extrem schnellen Anstieg der Fe⁺⁺-Konzentration im Element der Quelleinspeisung, wo nach Verbrauch des Sauerstoffs keine Oxidation zu Fe³⁺ und Ausfällung als Hämatit Fe₂O₃ mehr stattfand. Im Nachbarelement dagegen blieb die Fe⁺⁺-Konzentration durch fortlaufende Hämatit-Ausfällung niedrig. Diese Verhältnisse führten zu extrem kleinen Zeitschritten, so dass praktisch kein Rechenfortschritt mehr zu erzielen war.

Dieses Problem hängt damit zusammen, dass bei der Kopplung von Transport und thermodynamischer Gleichgewichtsberechnung davon ausgegangen wird, dass die chemischen

Reaktionen im Vergleich zum Stofftransport beliebig schnell ablaufen. Dies führt in diesem Fall dazu, dass auch durch eine feinere Diskretisierung praktisch nichts gewonnen wird.

Da einige der hier interessierenden Reaktionen, insbesondere die Redoxreaktionen, in Wirklichkeit nicht sehr schnell ablaufen, wurde in TRANSAL die Option eingebaut, die Einstellung der chemischen Gleichgewichte mit einer kinetischen Hemmung ähnlich einer Kinetik erster Ordnung modellieren zu können. Dies wurde sowohl für die Fest-Flüssig-Gleichgewichte als auch für die Komplexierungsreaktionen realisiert.

Die letztere Möglichkeit wurde versuchsweise auf den obigen Fall angewendet, indem für die Oxidation des Fe^{++} durch den Sauerstoff eine anfängliche Rate

$$R = d/dt[\text{Fe}^{++}] / [\text{Fe}^{++}] = 0.005/\text{s}$$

angenommen wurde. Dies entspricht in etwa den Verhältnissen in schwach alkalischen Grundwässern /2/. Eine Abhängigkeit vom pH-Wert und von der O_2 -Konzentration wurde in der Form

$$R \sim [\text{O}_2] / [\text{H}^+]^2$$

berücksichtigt, wie sie ebenfalls in /2/ berichtet wird.

Durch die Einführung der Kinetik für die Oxidation des Fe^{++} wird gleichzeitig die Bildung der Komplexe $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})$ sowie die Ausfällung von Hämatit verzögert, so dass nun das oben geschilderte Problem nicht mehr in der Schärfe auftritt. Die Fe^{++} -Konzentration im ersten Element steigt nun wesentlich schneller (auf $0.3 \cdot 10^{-6}$ mol/l nach 50 s), nimmt aber gleichzeitig in den angrenzenden Elementen beträchtlich zu, so dass die Gradienten numerisch beherrschbar bleiben. Allerdings kommt es mit fortschreitender Rechnung bei stark abnehmender O_2 -Konzentration noch zu Konvergenzproblemen, die mit der numerischen Behandlung der Redox-Kinetik im Rahmen des iterativ gekoppelten Rechenverfahrens zusammenhängen. An Verbesserungen hierzu wird gearbeitet.

In Abb. 2 sind die nach 0.47 und 2 h resultierenden Verteilungen der verschiedenen Eisenspezies und des gelösten Sauerstoffs gezeigt. In Verbindung mit dem diffusiven Transport der Spezies kommt es zur Verbreiterung des Bereichs, in dem Fe_2O_3 - Sättigung auftritt. Diese ist an der Plateaubildung bei der Konzentration der Fe^{3+} - Komplexe zu erkennen. Quantitativ findet die Ausfällung von Fe_2O_3 vor allem im Element der Fe^{++} -Einspeisung statt, jedoch ca. 1% davon auch im angrenzenden Bereich (nach 2 h). In diesem Zeitraum steigt der pH-Wert im ersten Element bereits auf 8.1 .

Die gezeigten Rechenbeispiele erfassen zwar nur kurze Zeiträume und sind unter anderem auch aufgrund ungenauer oder unvollständiger thermodynamischer Daten noch nicht belastbar. Sie zeigen jedoch bereits die prinzipiellen Möglichkeiten von TRANSAL, die bei der Stahlkorrosion im angrenzenden Porenraum zu erwartenden Vorgänge zu beschreiben.

Die elektrochemische Modellierung des eigentlichen Korrosionsvorganges an der Behälteroberfläche wurde durch den Einbau eines entsprechenden Unterprogramms vorbereitet. Dieses soll jedoch erst dann berücksichtigt werden, wenn die gekoppelte Berechnung der Transportvorgänge und chemischen Reaktionen im angrenzenden Porenraum hinreichend verbessert und getestet ist.

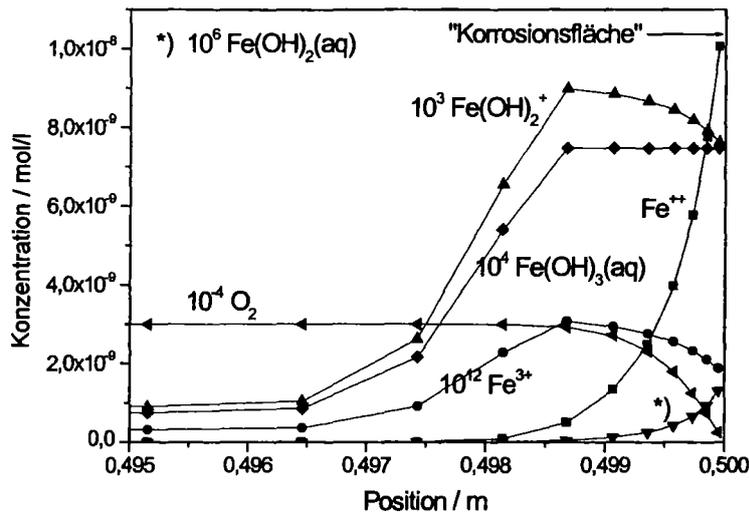


Abb.2 Räumliche Verteilung der Fe-Spezies und des gelösten Sauerstoffs nahe der "Korrosionsfläche" bei oxidierenden Bedingungen nach 0.47 h .

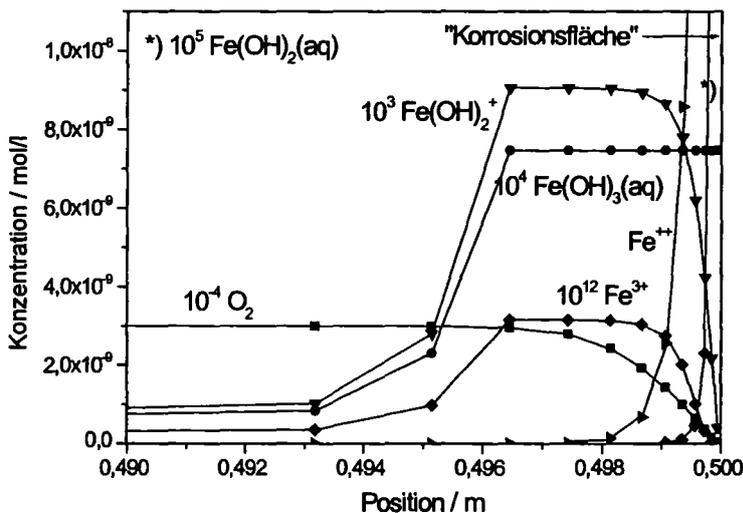


Abb. 3 Räumliche Verteilung der Fe-Spezies und des gelösten Sauerstoffs nahe der "Korrosionsfläche" bei oxidierenden Bedingungen nach 2 h.

Literatur

- /1/ Carnahan, C.L., 1987. Simulation of Uranium Transport with Variable Temperature and Oxidation Potential: The Computer Program THCC. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 84 : 713-721.
- /2/ L. Sigg, W. Stumm. Aquatische Chemie, ISBN 3-7281-1766-8, Verlag der Fachvereine, Zürich, ISBN 3-519-1365-1, B.G. Teubner Verlag, Stuttgart, 1991.

Abtrennverfahren für Actiniden aus hochradioaktiven Abfällen

A. Geist, M. Weigl, U. Müllich, K. Gompper

Einleitung

Plutonium und die sogenannten minoren Actiniden (Neptunium, Americium und Curium) bestimmen über lange Zeiträume die Radiotoxizität der hochradioaktiven Abfälle (HAW) aus der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe. Um das Langzeitgefährdungspotential solcher Abfälle wesentlich zu verringern, wurde das sogenannte Partitioning & Transmutation-Konzept entwickelt. Dieses sieht vor, die Actiniden in speziellen Reaktor- oder Beschleunigeranlagen zu Spaltprodukten mit kurzer Halbwertszeit umzuwandeln (Transmutation). Dazu müssen die Actiniden zunächst von den Spaltprodukten getrennt werden (Partitioning). Als Trennverfahren ist die Flüssig-Flüssig-Extraktion vorgesehen, da für diese reichhaltige Erfahrungen aus dem PUREX-Prozess vorhanden sind.

Die Abtrennung von Plutonium ist im PUREX-Prozess realisiert. Neptunium kann nach entsprechender Prozessmodifikation ebenfalls im PUREX-Prozess abgetrennt werden. Es gilt also noch, Americium und Curium aus dem PUREX-Raffinat abzutrennen.

Ein in Europa entwickeltes Schema sieht dazu einen zweistufigen Prozess vor. Zunächst werden in einem ersten Extraktionszyklus die dreiwertig vorliegenden Actiniden Americium und Curium gemeinsam mit den Spaltlanthaniden direkt aus dem PUREX-Raffinat abgetrennt (DIAMEX-Prozess [1]). In einem zweiten Schritt wird anschließend die Actiniden(III)-Lanthaniden(III)-Trennung vorgenommen. Wegen der chemischen Ähnlichkeit dieser Elementgruppen werden sehr hohe Ansprüche an die Trennleistung der Extraktionsmittel und an den Extraktionsprozess gestellt.

Kernpunkt unserer FuE-Arbeiten ist es, den Einsatz von Hohlfasermodulen als Extraktionsapparate im Partitioning zu untersuchen. Dabei werden statt konventioneller Extraktoren, wie Mischer-Scheider oder Pulskolonnen, Hohlfasermodule zur Phasenkontaktierung eingesetzt. In diesen sind die Phasen makroskopisch durch das verwendete mikroporöse Membranmaterial getrennt, der Stoffaustausch findet über die Poren

statt. Durch die Zwangsführung der Phasen werden die sonst üblichen hydrodynamischen Einschränkungen (Flutung, Feinstropfenaustrag etc.) vermieden. Zu diesem Zweck werden Extraktionsversuche mit geeigneten Komplexbildnern durchgeführt sowie die Extraktionsleistung durch entsprechende numerische Programme berechnet.

Actiniden(III)-Lanthaniden(III)-Trennung im Hohlfasermodule

Wesentlich für die Bewertung der Leistungsfähigkeit der nichtdispersiven Extraktion in Hohlfasermodule sind selbstverständlich entsprechende Extraktionsversuche. Für deren Durchführung wurde eine Hohlfaserextraktionsanlage in eine Handschuhbox eingebaut. Der Aufbau ist in [2] beschrieben.

Nach ersten orientierenden Versuchen [2] wurden weitere Extraktionsversuche zur Am(III)/Ln(III)-Trennung mit einer synergistischen Mischung von Bis(chlorphenyl)dithiophosphinsäure und Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO) [3] durchgeführt. Es wurden die drei Prozessschritte Extraktion, Scrubbing und Reextraktion (siehe Abbildung 1) einzeln, d.h. ohne die in Abbildung 1 gezeigte Kopplung, untersucht.

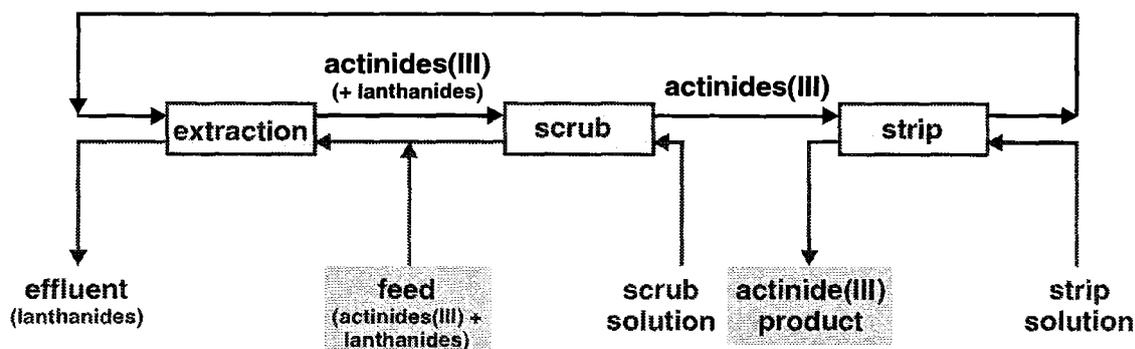


Abbildung 1: Prozessschema zur Actiniden(III)-Lanthaniden(III)-Trennung

1. Extraktion

Im Extraktionsschritt werden die aus der wässrigen Feed-Phase abzutrennenden Komponenten in die organische Phase überführt. Im Idealfall sollten die dreiwertigen Actiniden vollständig abgetrennt werden, die Spaltlanthaniden aber im Feed verbleiben.

Die Spaltlanthaniden (La(III) – Gd(III) und Y(III)) wurden in realen Konzentrationen und Am(III) (als Vertreter der dreiwertigen minoren Actiniden) als Tracer eingesetzt (siehe Tabelle 1). Die wässrige und die organische Phase wurden im einmaligen Durchflussbetrieb im Gegenstrom kontaktiert. Die organische Phase enthielt $0,5 \text{ kmol/m}^3$ Bis(chlorphenyl)-dithiophosphinsäure und $0,25 \text{ kmol/m}^3$ TOPO in tert.-Butylbenzol.

Komponente	Extraktion	Scrubbing	Reextraktion
Am-241	0,88 MBq/l	0,92 MBq/l	0,59 MBq/ml
Y	221 mg/l	36,6 mg/l	20 mg/l
La	756 mg/l	71,7 mg/l	35 mg/l
Ce	1460 mg/l	247 mg/l	120 mg/l
Pr	699 mg/l	118 mg/l	63 mg/l
Nd	2512 mg/l	284 mg/l	150 mg/l
Sm	457 mg/l	63,6 mg/l	32 mg/l
Eu	91 mg/l	14,6 mg/l	7,7 mg/l
Gd	55 mg/l	8,52 mg/l	4,4 mg/l

Tabelle 1: Zusammensetzung der Feed-Phasen.

Abbildung 2 zeigt die stark vom Volumenstrom abhängige Extraktionsleistung. Bei einem Volumenstrom der wässrigen Phase von 300 ml/h konnte Am(III) um vier Größenordnungen (!) abgereichert werden. Rund ein Drittel des Lanthanideninventars wurde koextrahiert. Dies bedeutet eine Verbesserung der Am(III)-Extraktionsleistung um über zwei Größenordnungen gegenüber einem früheren Versuch mit ansonsten vergleichbaren Bedingungen [2]. Im Wesentlichen wurde nur die Phasenführung geändert; die wässrige Phase wurde statt im Mantelraum nun in den Hohlfasern geführt. Auf Ursache für diesen Befund wird an anderer Stelle ausführlich eingegangen werden [4].

Die Modellierung der Austrittskonzentrationen, welche für Am(III) und Eu(III) (als Vertreter der Spaltlanthaniden) durchgeführt wurde, wurde bereits in [2] beschrieben. Wie aus Abbildung 2 ersichtlich, stimmt die Berechnung gut mit dem Experiment überein. Anzumerken ist, dass die Berechnungen für diesen und den vorausgegangenen Extraktionsversuch nur mit abgeschätzten Diffusionskoeffizienten in der organischen Phase, ansonsten aber mit identischen Parametern und ohne Anpassung durchgeführt wurden. Eine gewisse Unsicherheit ist also durchaus akzeptabel. Selbstverständlich könnten die Rechnungen durch willkürliche Anpassung insbesondere der Diffusionskoeffizienten in der organischen Phase die Experimente besser treffen. Auch die Rechnungen zu Scrubbing und Reextraktion (s.u.) wurden mit identischen Parametern ohne Anpassung an die Experimente durchgeführt.

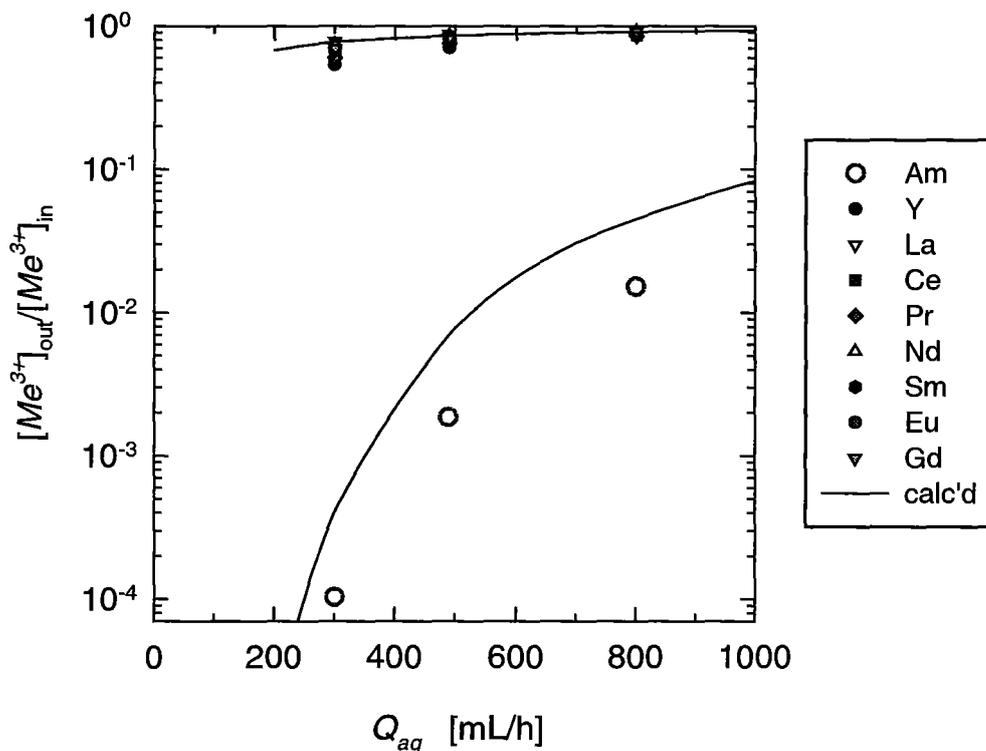


Abbildung 2: Am(III)/Ln(III)-Trennung im Hohlfasermodule, Extraktionsexperiment. Feed-Phase: Salpetersäure $0,5 \text{ kmol/m}^3$, Beladung gemäß Tabelle 1. Organische Phase: Bis-(chlorphenyl)dithiophosphinsäure $0,5 \text{ kmol/m}^3$ + TOPO $0,25 \text{ kmol/m}^3$ in tert.-Butylbenzol. $2,5'' \times 8''$ -Kreuzstrommodul, 10.000 Hohlfasern, wss. Phase in Hohlfasern. $Q_{org} = 300 \text{ ml/h}$. Symbole: Experiment, Linien: Berechnung.

2. Scrubbing

Bei der Extraktion werden aufgrund des gegebenen Trennfaktors des Extraktionsmittels unerwünschter Weise Lanthaniden koextrahiert. Deshalb müssen diese im sogenannten Scrubbing-Schritt selektiv wieder aus der organischen Phase rückextrahiert werden. Americium soll möglichst vollständig in der organischen Phase verbleiben.

Für den Versuch wurde die beladene organische Phase aus dem Extraktionsversuch verwendet. Die Beladung ist Tabelle 1 zu entnehmen. Das Scrubbing wurde mit Salpetersäure $1,0 \text{ kmol/m}^3$ durchgeführt.

Das Ergebnis ist in Abbildung 3 gezeigt. Auch hier ist ein starker Einfluss der Volumenströme ersichtlich. Bei einem Volumenstrom von 300 ml/h konnten über 90% der Lanthaniden rückextrahiert werden. Es wurden ebenfalls 45% Am(III) rückextrahiert. Dies stimmt sehr gut mit den Berechnungen überein.

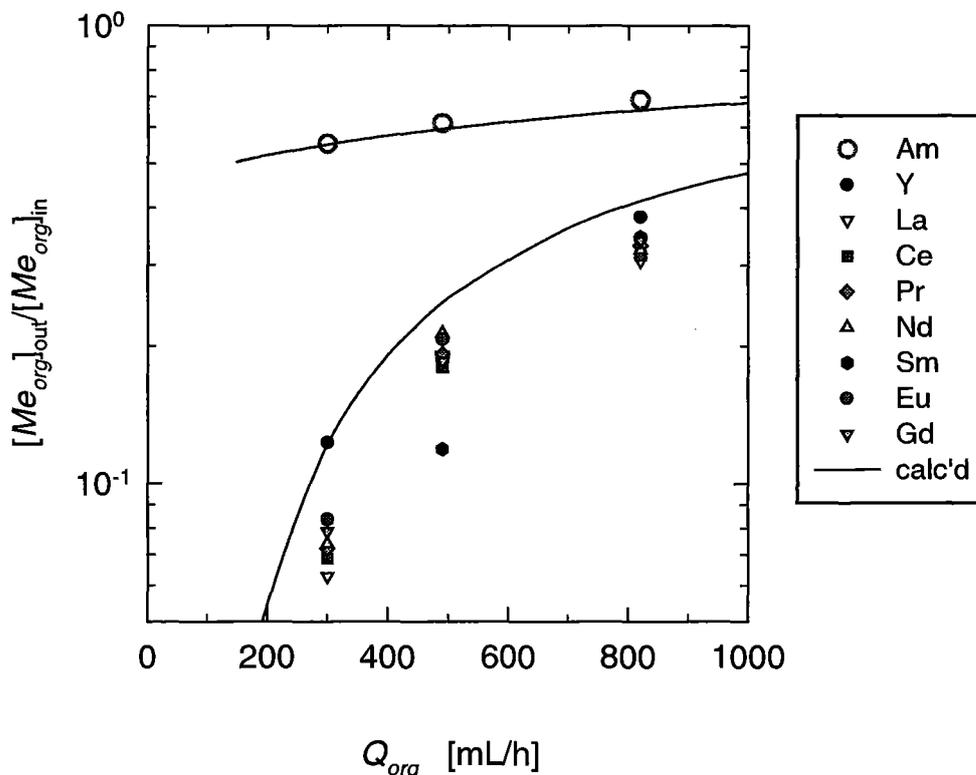


Abbildung 3: Am(III)/Ln(III)-Trennung im Hohlfasermodule, Ln(III)-Scrubbing mit Salpetersäure $1,0 \text{ kmol/m}^3$. Organische Phase: Bis(chlorphenyl)dithiophosphinsäure $0,5 \text{ kmol/m}^3$ + TOPO $0,25 \text{ kmol/m}^3$ in tert.-Butylbenzol, Beladung gemäß Tabelle 1. $Q_{org} =$

Q_{wss} . 2,5“ x 8“-Kreuzstrommodul, 10.000 Hohlfasern, org. Phase in Hohlfasern. Symbole: Experiment, Linien: Berechnung.

3. Rückextraktion

Durch die Rückextraktion soll die organische Phase möglichst vollständig entladen werden. Dies einerseits um das gewünschte Produkt in entsprechender Reinheit in eine wässrige Phase zu überführen, andererseits um die organisch Phase rezyklieren zu können.

Es wurde die aus dem Scrubbing-Versuch (s.o.) gewonnene organische Phase (siehe Tabelle 1) in Salpetersäure $1,5 \text{ kmol/m}^3$ rückextrahiert. Die wiederum stark vom Volumenstrom abhängige Effizienz der Rückextraktion ist in Abbildung 4 gezeigt. Bei einem Volumenstrom von 300 ml/h wurden 88% Am(III) und $93\text{-}95\%$ des Lanthanideninventars rückextrahiert. Es zeigte sich, dass Am(III) und die Lanthaniden in etwa im gleichen Maß rückextrahiert wurden, wie aufgrund der Berechnungen zu erwarten war.

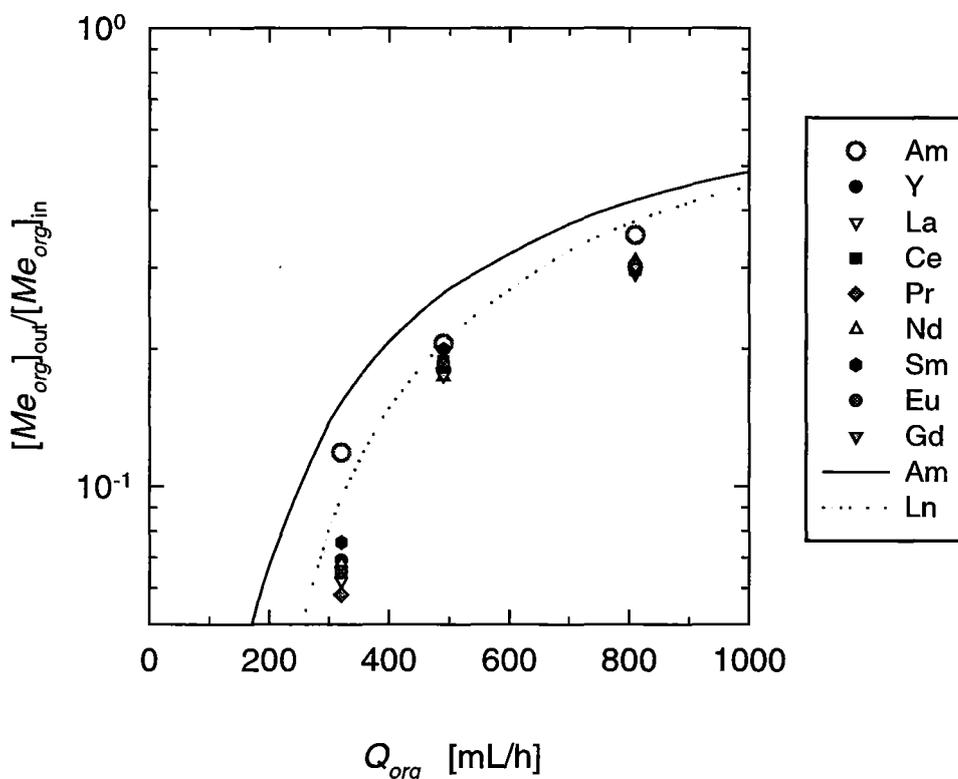


Abbildung 4: Am(III)/Ln(III)-Trennung im Hohlfasermodule, Reextraktion mit Salpetersäure $1,5 \text{ kmol/m}^3$. Organische Phase: Bis(chlorphenyl)dithiophosphinsäure $0,5 \text{ kmol/m}^3$ + TOPO $0,25 \text{ kmol/m}^3$ in tert.-Butylbenzol, Beladung gemäß Tabelle 1. $Q_{org} = Q_{wss}$. 2,5“ x 8“-

Kreuzstrommodul, 10.000 Hohlfasern, org. Phase in Hohlfasern. Symbole: Experiment, Linien: Berechnung.

Zusammenfassung

Das verwendete Extraktionssystem eignet sich gut zur Am(III)/Ln(III)-Trennung. Die Leistung im Hohlfasermodule ist gut, insbesondere hinsichtlich der Abtrennung von Am(III). Diese betrug bis zu vier Größenordnungen. Auch Lanthanidenscrubbing und Rückextraktion konnten erfolgreich durchgeführt werden. In der Praxis wären dafür allerdings niedrigere Volumenströme zu wählen.

Die Übereinstimmung zwischen Experimenten und Berechnungen ist gut. Dies und die Tatsache, dass nur ein Satz von Parametern verwendet wurden, ist im Hinblick auf eine Verfahrensauslegung vorteilhaft.

Literatur

- [1] C. Madic, M.J. Hudson, J.O. Liljenzin, J.P. Glatz, R. Nannicini, A. Facchini, Z. Kolarik, R. Odoj. *New Partitioning Techniques for Minor Actinides*, EUR 19149; European Commission: Luxembourg, 2000; ISBN 92-828-9696-X.
- [2] A. Geist, M. Weigl, U. Müllich, K. Gompper, *Abtrennverfahren für Actiniden aus hochradioaktiven Abfällen*. In: *Sammlung der Vorträge anlässlich des INE-Mitarbeiterseminars vom 9. – 12. Dezember 1999*. A. Loida (Hg.) (2000)
- [3] G. Modolo, R. Odoj, *Synergistic Selective Extraction of Actinides(III) over Lanthanides from Nitric Acid Using New Aromatic Diorganoyldithiophosphinic Acids and Neutral Organophosphorus Compounds*. *Solvent Extr. Ion Exch.* 17, 33 (1999)
- [4] A. Geist, M. Weigl, K. Gompper, *Actinide(III)/Lanthanide(III) Separation by Non-dispersive Extraction with a Synergistic Mixture of bis(Chlorophenyl)dithiophosphinic Acid and TOPO*. (in preparation)

Elektrochemische AFM-Untersuchung zur Auflösung von Urandioxid

J. Römer, M. Plaschke

Zusammenfassung

Da Urandioxid der Hauptbestandteil des Kernbrennstoffs ist, und die größten Anteile an Spaltprodukten und Aktiniden enthält, ist sein chemisches Verhalten unter relevanten Endlagerbedingungen von grossem Interesse. Ein Verständnis der Oberflächenchemie von UO_2 ist deshalb notwendig, um Prozesse wie Auflösung, Sorption und Remineralisation besser verstehen zu können. Abbildende Methoden wie Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) oder Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy, STM) sind besonders geeignet, chemische Veränderungen an der Oberfläche von Festkörpern in Kontakt mit Lösungen zu verfolgen. Diese Technik wurde benutzt, um in einer selbst konstruierten elektrochemischen Zelle mit Arbeits-, Gegen- und Ag/AgCl-Referenzelektrode die Auflösung und Remineralisierung von UO_2 in Natriumkarbonatlösung unter verschiedenen Redoxpotentialen zu studieren.

Einleitung

Eine Sicherheitsabschätzung bei der Endlagerung von abgebrannten Brennelementen erfordert eine Beurteilung der Freisetzungsraten der Radionuklide beim Kontakt mit Grundwasser [1]. Der größte Anteil dieser Radionuklide ist in den Brennstoffpartikeln der gesinterten UO_2 -Matrix eingeschlossen und wird erst bei deren Auflösung frei. Die Messung und die Vorhersage der UO_2 -Auflöserate wird dadurch erschwert, daß sie um Größenordnungen mit den Redoxbedingungen variiert. Obwohl in einem Endlager generell reduzierende Bedingungen erwartet werden, können auf der Oberfläche des Brennstoffs durch die Alpharadiolyse über längere Zeiträume oxidierende Bedingungen vorliegen. Während die Gammaradiolyse nach ca. 500 Jahren signifikant abnimmt, bleibt die Alpharadiolyse noch für ca. 10^5 Jahre bestehen, ein Zeitraum weit jenseits der Lebensdauer von Behältermaterialien [2]. Elektrochemische Untersuchungsmethoden gestatten es das Redoxpotential einzustellen und so den Beginn der Auflösung von Brennstoffen oder Behältermaterialien zu simulieren [3]. Durch die Kombination mit der Rastersondenmikroskopie können lokale Auflöseraten bei unterschiedlichen elektrochemischen Bedingungen sowie Remineralisierungen erkannt und quantifiziert werden.

Aufbau einer elektrochemischen AFM-Zelle

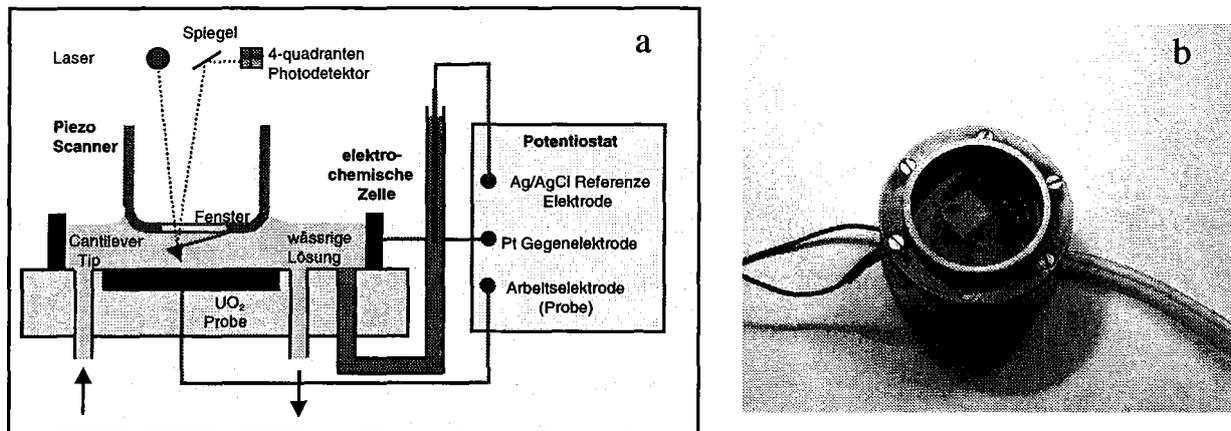


Abb. 1: Experimenteller Aufbau der elektrochemischen AFM (a), selbst entwickelte elektrochemische AFM-Zelle (b)

Für die Messungen wurde ein kommerzielles AFM-Gerät (Topometrix, TMX 2000, Explorer) mit einer selbst konstruierten elektrochemischen Zelle ausgerüstet. Die Abbildung 1 zeigt in einer schematischen Form den Aufbau des Experiments. Die Probe, z. B. ein unbestrahltes UO_2 -Pellet, das auf der Rückseite mit einem Kabel als Anschluß kontaktiert ist, wird mit Epoxidharz in einen Edelstahlring eingebettet. Zum Flüssigkeitsaustausch und als Träger der Referenzelektrode sind daneben Silikonschläuche eingebettet. Die Harzoberfläche liegt ca. 3 mm oberhalb des Edelstahlrings. Dadurch ist es möglich, die Probe ohne Beeinträchtigung durch den Edelstahlring zu schleifen und zu polieren. Die Gegenelektrode ist ein platinierter Titanring. Er bildet die Wand der Zelle und ist mit einem Vitonring gegen die Harzoberfläche, die den Boden bildet, abgedichtet. Die technische Ausführung wird in Abbildung 2 gezeigt. Zum Einstellen des Potentials wurde der Bipotentiostat MP81 der Firma Bank Elektronik verwendet.

Die Referenzelektrode besteht aus einem eingebetteten Schlauch, in den ein Silberdraht mit einer AgCl-Schicht eingeschoben wird. Der Schlauch wird mit einer 1 molaren KCl-Lösung gefüllt und gegen die Zelle mit einem Keramikdiaphragma abgedichtet. Gegenüber einer Normalwasserstoffelektrode hat diese Ag/AgCl-Elektrode bei Zimmertemperatur ein Potential von 236 mV [4]. In Anlehnung an frühere rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zur elektrochemischen Auflösung von Urandioxid [5] wurden folgende experimentelle Bedingungen gewählt: 0.3 M NaHCO_3 , pH 8.7, Potentialbereich: -1000 mV - +1000 mV.

Ergebnisse

Auflösung von Urandioxid

Die Korrosion eines UO_2 -Pellets wird in einer karbonat-haltigen Lösung untersucht, die als ein Equivalent natürlicher Grundwässer betrachtet werden kann. Durch den Einsatz der elektrochemischen AFM können Oberflächenveränderungen zeitaufgelöst und in situ verfolgt werden. Nach dem Einstellen des Potentials wurden im Kontaktmodus Bilder an einer Korngrenze im zeitlich Abstand von 5 min aufgenommen. Die Dauer der Bildaufnahme betrug ca. 4,5 min. Im stark reduktivem Potential von -1000 mV zeigten sich keine Veränderungen über einen Zeitraum von ca. 1 Stunde. Danach wurden oxidierende Bedingungen von $+1000$ mV eingestellt und über 2,5 h beobachtet. Die Abb. 3 zeigt das Anfangsbild einer $11 \times 11 \mu\text{m}^2$ Fläche und die gleiche, stark veränderte Stelle am Ende des Experiments. Auffällig ist die unterschiedliche Auflösung der verschiedenen Kornflächen, sowie das Entstehen und Verbreitern der Korngrenzen.

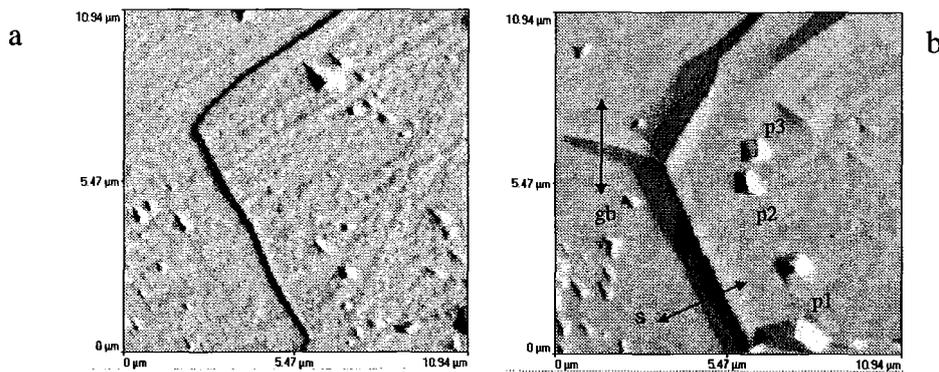
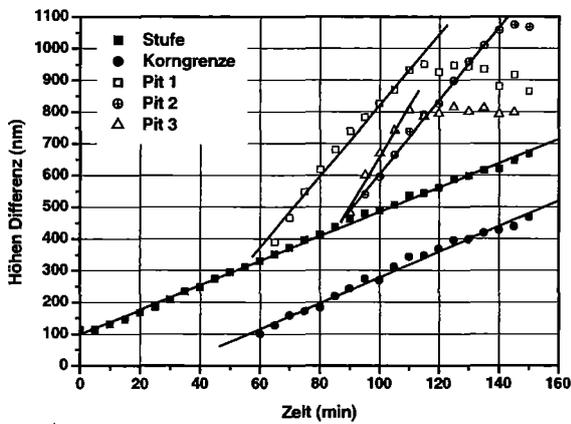


Abb. 2: UO_2 Oberfläche mit Korngrenze zu Beginn des Experiments (a), nach 155 min (b)

Für eine halbquantitative Auswertung der Oberflächenveränderungen wurden an den eingezeichneten Stellen in Abbildung 3 (rechtes Bild) die Stufenhöhe (s), die Korngrenze (gb) und die Pittinglöcher (p1, p2 und p3) gegen das links befindliche, relativ schwer lösliche Korn ausgemessen. Dadurch konnte ein relativer, zeitlicher Verlauf der Auflösung in Abb. 4 dargestellt werden. Deutlich ist zu erkennen, daß die Auflöseraten im Bereich der Stufe und der Korngrenze nahezu gleich sind. Hier scheinen die gleichen Kornflächen vorzuliegen. Die Löcher stellen dagegen eine lokale Störung dar, so daß das Material mit ca. 3facher Rate in Lösung geht. Nachdem diese Zone verschwunden ist, erfolgt zunächst keine weitere Auflösung bis die umgebenden Flächen das untere Niveau der Löcher erreicht haben, so daß wieder ebene Flächen entstehen. Aus der Steigung der Kurven in Abb. 4 konnten relative Auflöseraten bestimmt werden. Deutlich ist an den Werten zu erkennen, daß die Stufe und die

Korngrenze im Rahmen der Meßgenauigkeit bei ca. 4.0 nm/min liegt und die Löcher sich mit ca. 12 nm/min dreimal schneller auflösen.



Relative Auflöseraten /(nm/min)	
Stufe (s)	3.85 ± 0.04
Korngrenze (gb)	4.05 ± 0.11
Loch 1 (p1)	11.19 ± 0.49
Loch 2 (p2)	11.57 ± 0.23
Loch 3 (p3)	15.84 ± 1.14

Abb. 3: Relative Auflösungsrate an verschiedenen Stellen der UO₂-Oberfläche

Remineralisierung

Nach Ende des Auflöserversuchs wurde festgestellt, dass in den umliegenden Bereichen plättchenförmige gestapelte Partikel ausfallen. Die Urankonzentration in der überstehenden Lösung stieg während des ca. 2,5-stündigen Auflösungs-Experiments auf ca. 1,0 g/l an.

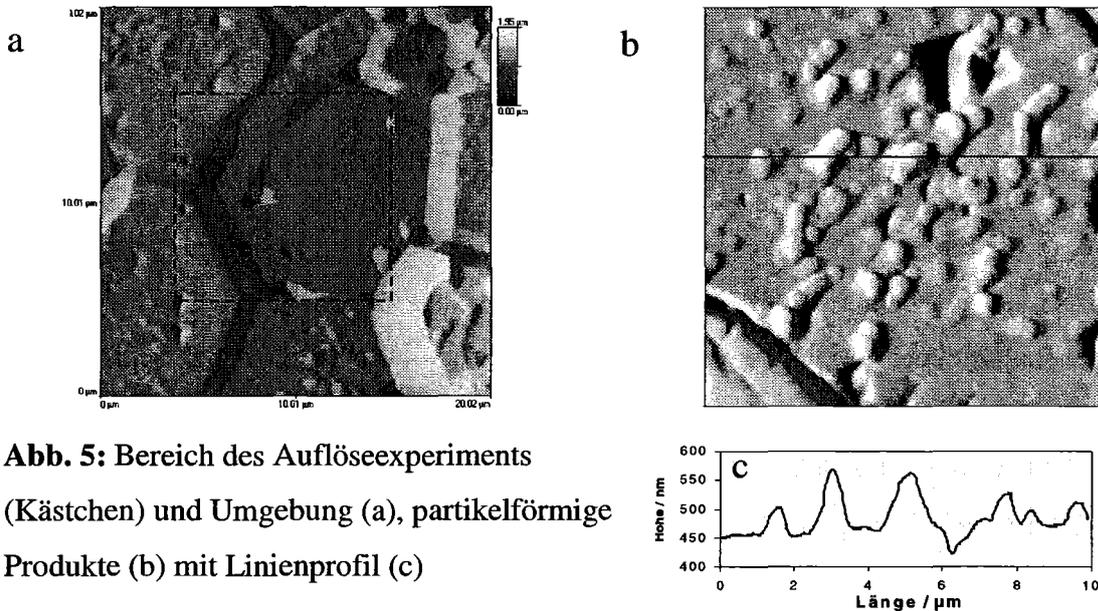


Abb. 5: Bereich des Auflösereperiments (Kästchen) und Umgebung (a), partikelförmige Produkte (b) mit Linienprofil (c)

In Abbildung 5a ist der während der Auflösung untersuchte Bereich (gestricheltes Kästchen) und die angrenzenden Gebiete dargestellt. In der Umgebung, die offensichtlich nicht durch den AFM-Tip gestört wurde, sind neu gebildete Partikel zu erkennen, die als Remineralisierungen bezeichnet werden können. Die Abbildung 5b zeigt einen Ausschnitt dieser mit Partikeln belegten Oberfläche und ein Linienprofil. Sie weisen eine Höhe von ca. 50 nm und eine Breite von ca. 600 nm auf. Betrachtet man die Morphologie der gebildeten Teilchen, so erinnern sie an REM-Untersuchungen von Uranausfällungen aus Uranylchloridlösungen (Schoepit), wie in der Abbildung 6 zu erkennen ist.

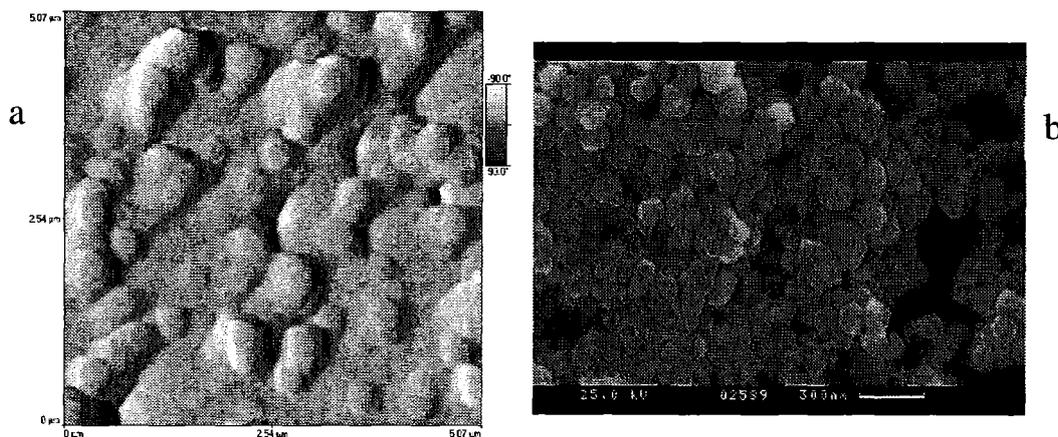


Abb. 6: AFM-Bild der Remineralisierungsprodukte (a), REM-Bild von Schoepit (b)

Zusammenfassung und Ausblick

Die Experimente haben gezeigt, daß die Auflösung eines UO_2 -Pellets in einer elektrochemischen Zelle mittels AFM in situ verfolgt werden kann. Aus einer Bilderserie lassen sich lokale Auflöseraten der Oberfläche ableiten, die sich an verschiedenen Kornflächen, Korngrenzen und lokalen Störungen deutlich unterscheiden. Während der Auflösung findet eine teilweise Remineralisierung in Form von flachen, runden Partikeln statt. Diese wurden nur außerhalb der während der Auflösung untersuchten Region gefunden. Dieser Befund läßt sich dadurch erklären, daß die Kristallbildung durch das ständige Rastern des AFM im "Kontaktmode" gestört wurde.

In folgenden Experimenten wird mittels elektrochemischer AFM der mögliche Einbau von höherwertigen Kationen, z.B. Europium(III) als Analogon von dreiwertigen Aktiniden, untersucht. In Verbindung mit REM und EDX-Analyse werden Remineralisationsprodukte charakterisiert, um spezielle Kenntnisse über Rückhaltefaktoren zu gewinnen.

Literatur

- [1] B. Grambow (ed.), Svensk Kärnbränslehantering AB, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., SKB Technical Report 89-13 (1989) 8.
- [2] D.W. Shoesmith, S. Sunder, Svensk Kärnbränslehantering AB, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., SKB Technical Report 91-63 (1991).
- [3] D.W. Shoesmith, et al. *Can. J. Chem.* 75 (1997) 1566-1584.
- [4] R. Holze, *Leitfaden der Elektrochemie*, B. G. Teubner, Stuttgart Leipzig (1998).
- [5] *Electrochemical Techniques Applied to Natural UO₂: Corrosion in Aqueous Solutions*, Institut for Transuraniemelements, Annual Report EUR 15154 EN (1992).

Laser Induced Breakdown Detection of Colloids

C. Walther, G. Geipel

Colloids play an important role in the transport of pollutants in the environment. Harmful substances can undergo transport over large distances if bound to aerosols in air or colloids in aqueous surrounding. One example is the migration of the normally insoluble Pu(IV) at unexpected fast rates over several miles at the Nevada test site [1].

For long term safety assessments of waste disposal sites, it is crucial to know about the amounts, size distributions and chemical composition of colloids in the ground water. Standard methods as light scattering (PCS) can be applied for high concentrations and large sizes of particles. However, colloids smaller than 50 nm in size are detected with very low efficiency. The laser induced breakdown detection (LIBD) can fill this gap. Particles as small as 5 nm are detected down to concentrations below 1 ppt. Developed for the in situ control of process waters in the semi-conductor production, the method was used in a rather phenomenological manner. For the more advanced requirements defined above a deeper understanding of the underlying physical processes is essential.

A pulsed laser is focussed into the (liquid) media to be investigated. At power densities of some 10^{10} W/cm² a dielectric breakdown occurs, i.e. the material is separated into electrons and positively charged ions – a plasma is created. However the threshold of this process

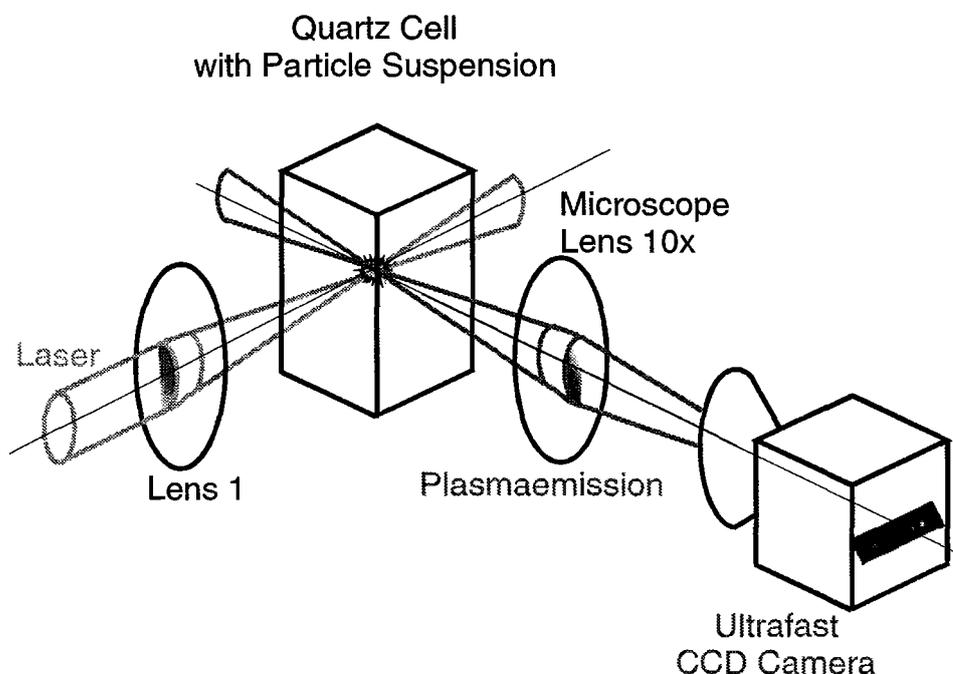


Fig.1: The light of a pulsed laser (30ns / 180 ps) is focussed into an aqueous particle suspension. The optical emission of the breakdown events is observed by an ultrafast CCD camera via a microscope lens.

depends strongly on the phase state of the substance. For solids, plasma creation starts at power densities much lower than in the liquid phase. In order to detect particles, the power density is chosen such, that no breakdown occurs in pure water, but as soon as a particle moves into the focal region the threshold for solids applies and a plasma is ignited, which can be detected by observing the emitted light and/or the shock wave created by the rapid plasma expansion. Particle concentrations are hence measured by simply counting the relative frequency of breakdowns at a fixed laser-pulse repetition rate.

The whole process can be subdivided into two successive sequences: The plasma ignition and the following plasma heating and propagation. The former process is well understood and can be described by multi photon absorption leading to a few seed electrons which are accelerated in the laser (electric) field by inverse bremsstrahlung. These fast electrons (up to several 100 eV) create additional electrons via collisions with neutral atoms and hence the electron (and ion) density increases avalanche like within fractions of ns.

The heating and propagation of the plasma plume so far only is described for pure substances. It depends strongly on the pulse length of the laser and is investigated (fig.1) by observing the (optical) plasma emission with a ultrafast CCD camera (time resolution 250 ps).

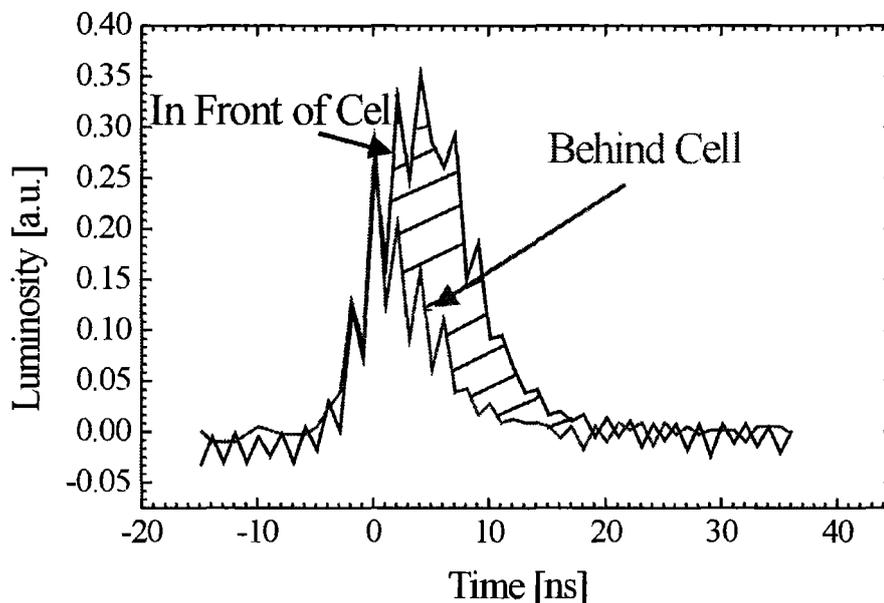


Fig.2: Temporal intensity profile of the Nd:YAG laser pulse in front of and behind the cell. The plasma is created during the first ns. Later on it is heated strongly until it becomes opaque for the laser light and the second half of the laser pulse is almost completely absorbed.

When the 30ns pulse ($1/e^2$) of a Nd:YAG laser is used the plasma is created within the first ns of the pulse. In the following, the plasma keeps absorbing photons leading to an increase in temperature T and electron density n_e . At a critical density

$$n_e = n_c \sim 10^{21} \lambda^2 \text{ cm}^{-3} \quad (\lambda \text{ in } \mu\text{m})$$

the plasma becomes opaque [3] for the laser light and the later part of the pulse is absorbed strongly. This is observed directly by use of two photodiodes in front and behind the plasma (fig.2). The temporal profile of the power densities exhibits the same slope for short times (up to $t=0$), whereas afterwards behind the cell there is a strong cutoff, shortening the visible laser pulse to about half the width of the incoming pulse. The missing light is absorbed (and scattered) by the hot plasma. Counteracting to the heating process the plasma dissipates energy by emission of radiation. Fig.3 shows the temporal evolution of the luminosity of a plasma plume generated by the 30ns pulse of a Nd:YAG laser in a suspension of 100nm particles in water. During the laser pulse the detected intensity increases rapidly by three orders of magnitude and reaches a plateau until at some 70 ns after plasma ignition the luminosity decreases exponentially (note the log-scale).

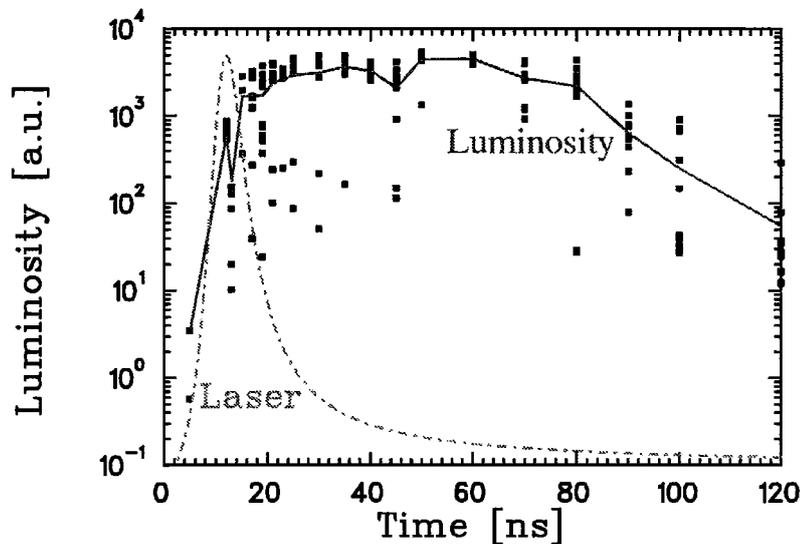


Fig.3: Temporal evolution of the integrated luminosity of the plasma between 1000nm and 380nm after ignition by a Nd:YAG laser pulse.

Emission mainly is due to black body radiation corresponding to the plasma temperature superimposed by spectral lines due to electronic transitions of atoms and singly charged ions. During the laser pulse when the plasma reaches the highest temperature (20000K) a

considerable percentage of the emission is in the UV and the center of emission shifts to the visible part of the spectra not before the laser pulse long has ended (50-60ns after ignition) and the plasma has cooled below 8000K. However, in the experiments described here only the integral of the spectrum between 1000nm and 380nm is detected by the lens-camera system. Peak intensity including the UV part of the spectrum certainly is higher and should be reached at about 30 ns after plasma ignition. By that time the exponential decay should start and join the measured curve at about 80 ns when the UV part of the emission becomes negligible.

The diameter of the plasma plume typically reaches 60 μ m after 40-80ns. While directly after formation the plume exhibits spherical shape, it is elongated towards the laser beam, because the plasma becomes opaque for the laser light with increasing electron density (see above) and only the part of the plume turned towards the laser is heated further (fig.4). Later on the plasma collapses and the energy release into the surrounding water leads to formation of gas

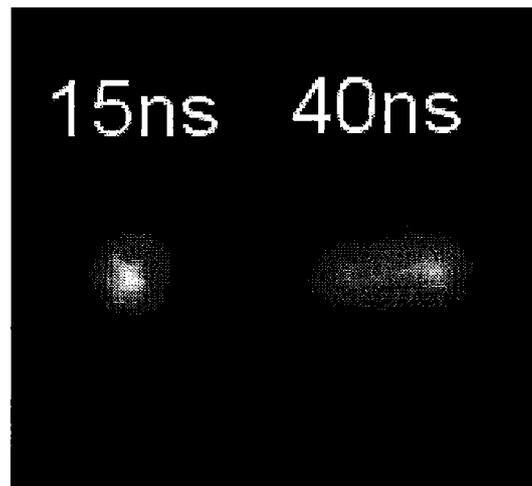


Fig.4: While the plasma exhibits spherical shape right after ignition (left) it becomes elongated towards the laser beam (entering from the right) later on. This is due to the plasma becoming opaque for the light and therefore the part of the plasma opposed to the incoming light beam is not further heated.

bubbles containing water vapor and the vaporized material of the former particle. These bubbles are too cold to emit visible light and the detection scheme had to be extended. The light of a high pressure noble gas lamp is homogenized by guiding through a large core optical fiber bundle which is attached onto the quartz cell opposite to the microscope lens. A bright, homogeneously illuminated picture of the plasma region was achieved, where the gas bubbles appear as dark shadows (fig.5). The expansion speed of the bubbles can be estimated by measuring their radius at different times after plasma buildup. Right after the collapse of

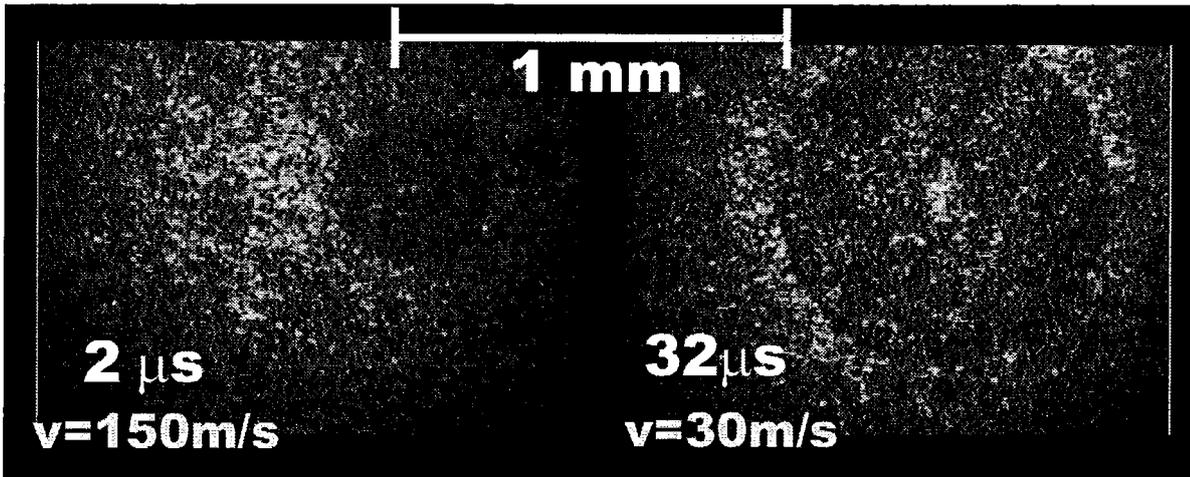


Fig.5: In the late stage of plasma decay a gas bubble is built containing water vapor and the vaporized material of the former particle. Details see text.

the plasma plume the bubble expands with the speed of sound (in water $\sim 1000\text{m/s}$), decreasing to some $v=150\text{m/s}$ after $2\mu\text{s}$ (fig.5 left). The bubble reaches its maximum size ($\sim 1\text{mm}$) after $\sim 30\mu\text{s}$ - $50\mu\text{s}$ (fig.5 right) and shrinks again afterwards ($v<0$) until it is no longer detectable at $t=500\mu\text{s}$. This behavior is in excellent agreement with theoretical predictions [4].

Analogue experiments have been performed with a Ti:Sa short pulse laser (180ps). The luminosity of the plasma plume emission is much weaker (some two orders of magnitude) and lasts only for $\sim 7\text{ns}$. This is due to the much shorter heating period after plasma formation. Respectively, the bubbles contain less energy and are much smaller. Nevertheless they are still an unequivocal evidence for plasma formation, even if the plasma plume itself cannot be detected due to weak emission.

The aim of these investigations is to learn about the influence of particle size and chemical composition on the plasma evolution and emission in order to develop a method to reversely draw conclusions from plasma observation on the nature of particles in an unknown suspension. Especially the process of bubble formation is important for colloid detection in a twofold manner. First, the existence of bubbles limits the maximum repetition rate of the laser and therefore sets a lower limit for the time required for getting sufficient statistics. Second, the acoustic wave is suited very well for detection of the breakdown event, even when – in the case of ps laser-pulses – the optical emission is too weak to be detected.

In continuation of this work material dependencies of the optical emission and the heating processes are to be investigated by performing short-pulse pump-probe experiments with the fs OPO system available at FZR. At least two more runs are scheduled for 2001.

References

- [1] Honeyman (1999). "Colloidal culprits in contamination." nature **397**: 23-24.
- [2] Scherbaum, K., Kim (1996). "Counting of particles in aqueous solutions by laser-induced photoacoustic breakdown detection." Appl. Phys. B **63**: 299-306.
- [3] Radziemski, L. J. and D. A. Cremers (1989). Laser induced Plasmas and Applications. Rochester, Marcel Dekker.
- [4] Noack, J. and A. Vogel (1999). "Laser-Induced Plasma Formation in Water at nanosecond to femtosecond time scales: calculation of thresholds, absorption coefficients and energy density." IEEE J. Quant. Elec. **35**(8): 1156-1167.