

PSP-Nr.:

9G 213 532 100

FZK-INE 007/01

Auftragnehmer:

**Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
Forschungszentrum Karlsruhe**

Titel des Projekts:

**Erstellung eines integrierten Nahfeldmodells von
Gebinden hochaktiver Abfälle im Salzstock Gorleben:
geochemisch fundierter Quellterm für HAW-Glas,
abgebrannte Brennelemente und Zement.**

Berichtszeitraum:

01.07.1996 - 31.12.99

Titel:

Kolloide im Nahfeld

Verfasser:



Forschungszentrum Karlsruhe, den 19.10.01

Abschlussbericht



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

Zusammenfassung

Experimentelle Untersuchungen zur Kolloidbildung bei der Brennstoff- und Glaskorrosion in simulierten Salzlaugen und einer realen Gorleben-salzlauge wurden bezüglich einer Relevanz kolloidaler Actinidspezies ausgewertet. Im Vergleich zu entsprechenden Experimenten in Lösungen niedriger Salinität werden deutlich geringere Kolloidkonzentrationen gemessen. Dennoch werden in einigen Experimenten insbesondere für die dreiwertigen Elemente (Am, Cm bzw. Seltenerdelemente) und die tetravalenten Actiniden kolloidale Anteile nachgewiesen. Die auftretenden Kolloidkonzentrationen sind zeitabhängig und nehmen meist mit zunehmender Versuchsdauer ab, was auf ihre Instabilität in Salzlaugen hinweist.

Bei der Bestimmung natürlich vorkommender kolloidaler Spezies in Gorleben-salzlauge konnten zwar sowohl mittels Ultrafiltration als auch mittels Laser-Induzierter Breakdown-Detektion (LIBD) Kolloide bestimmt werden. Es handelt sich jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit um Fe(III)-oxidhydratpartikel, die trotz anaerober Behandlung der Proben durch Kontakt geringster Sauerstoffmengen mit der Lauge erzeugt wurden, und nicht um ursprünglich vorhandene natürliche Kolloide.

Ergebnisse aus Experimenten zur Stabilität von Modellkolloiden zeigen, dass Metalloxidkolloide in konzentrierten Salzlaugen instabil sind und agglomerieren. Aufgrund rein kinetischer Überlegungen können jedoch selbst in Salzlaugen in Zeiträumen, wie sie in Laborexperimenten betrachtet werden, noch messbare Kolloidkonzentrationen verbleiben. In Zeiträumen, wie sie für Langzeitsicherheitsbetrachtungen zur nuklearen Endlagerung relevant sind, sollten sie jedoch aufgrund der niedrigen Konzentrationen keinen wesentlichen Beitrag zur Radionuklidfreisetzung liefern. Diese Aussagen sind jedoch nur gültig unter bestimmten Annahmen, die bislang experimentell nicht verifiziert wurden. So sind Agglomerationsraten bei niedrigen Kolloidkonzentrationen bislang nicht gemessen worden, sondern wurden aus experimentellen Daten, die bei hohen Kolloidkonzentrationen bestimmt wurden, extrapoliert. Des Weiteren sind Mechanismen aus der Literatur bekannt, die zur Kolloidstabilisierung auch bei hohen Ionenstärken führen können, aber bislang nicht quantifiziert wurden. In neuesten Untersuchungen zur Löslichkeit von tetravalenten Actinidenoxiden/hydroxiden wurde gezeigt, dass kolloidale Spezies auch bei höheren Ionenstärken eine dominante Rolle spielen können.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	2
Inhaltsverzeichnis	3
Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen	4
1. Einleitung	6
2. Literaturteil	8
2.1 Kolloide und ihre Eigenschaften	8
2.2 Relevanz von Kolloiden für die Langzeitsicherheit eines nuklearen Endlagers	11
3. Charakterisierung einer Gorleben-Einschlusslauge	14
3.1 Beschreibung der Probe, Probenahme	14
3.2 Experimenteller Teil	15
3.3 Element- und Anionenkonzentrationen	16
3.4 Eh/pH-Werte	18
3.5 Bestimmung von Kolloiden in der Gorlebenlauge	20
4. Kolloide bei der Korrosion von abgebranntem Kernbrennstoff und hochaktivem Glas in Gorleben-Einschlusslauge	26
5. Experimentelle Untersuchungen zur Kolloidstabilität in salinen Lösungen	29
6. Schlussfolgerungen und Diskussion	35
7. Literaturverzeichnis	39

Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

	Seite
Abbildung 1 Reaktionen im Nahfeld eines Endlagers unter Beteiligung von Kolloiden	11
Abbildung 2 Eh/pH Diagramm für Stabilitätsbereiche verschiedener Fe-Spezies bei 25°C in MgCl ₂ -reichen Salzlaugen mit der Lage des gemessenen Eh/pH Wertepaares in der Gorleben-Einschlusslauge	20
Abbildung 3 Abhängigkeit der mittels LIBD bestimmten Breakdown-wahrscheinlichkeit von der Laserpulsenergie in verdünnten Gorlebenlaugen	21
Abbildung 4 Einfluß von partikulären Verunreinigungen in Salzlösungen auf die Breakdownschwelle	23
Abbildung 5 REM Aufnahmen der Filtrerrückstände nach sequentieller Filtration der Gorleben - Einschlusslauge	25
Abbildung 6 Gemessene Actiniden- und Eisenkonzentrationen während der Korrosion von abgebranntem Kernbrennstoff in Gorlebenlauge	28
Abbildung 7 ζ-Potential von ZrO ₂ -Kolloiden in 0.001M NaClO ₄ -Lösung in Abhängigkeit vom pH	30
Abbildung 8 ζ-Potential von SiO ₂ -Kolloiden (Aerosil 380) in 0.001M NaClO ₄ -Lösung in Abhängigkeit vom pH	31
Abbildung 9 Zeitliches Agglomerationsverhalten von ZrO ₂ -Kolloiden in Abhängigkeit vom pH-Wert für die Ionenstärke I=0.001M (oben) und I=0.1M (unten)	32
Abbildung 10 Stabilitätsverhältnisse W für ZrO ₂ -Kolloide (0.4 g/L) bei I = 0.1, 0.01, 0.001 M NaCl	33
Abbildung 11 Zeitliche Veränderung des mittleren Teilchendurchmessers von SiO ₂ -Kolloiden (Aerosil 380) in Abhängigkeit von der NaCl und MgCl ₂ -Konzentration (pH~4)	34
Abbildung 12 Geschätzte zeitliche Abnahme der Partikelkonzentration in Wasser und Gorlebenlauge bei zwei verschiedenen Temperaturen	36

Tabelle 1	Zusammenstellung der durch Ultrafiltration bestimmten Kolloidanteile für Actiniden in Experimenten zur Glas-, Brennstoff-, und Behälterkorrosion	12
Tabelle 2	Daten zur Probenahme der Gorleben-Einschlusslauge	14
Tabelle 3	Zusammensetzung der Gasphase der Gorleben-Einschlusslauge	15
Tabelle 4	Element- und Anionengehalte der Einschlusslauge	17
Tabelle 5	Spurenelementkonzentrationen in der Einschlusslauge bestimmt mittels ICP-MS	18
Tabelle 6	Elementkonzentrationen in filtrierten und ultrafiltrierten Lösungsproben	27
Tabelle 7	Ladungsnullpunkte (pH_{icp}) unterschiedlicher Oxide	29
Tabelle 8	Agglomerationsraten für unterschiedliche Metalloxidkolloide	35

1. Einleitung

Die zeitliche Freisetzung von Radionukliden aus endgelagertem nuklearem Abfall im Kontakt mit Grundwasser und die daraus resultierenden Radionuklidkonzentrationen sind ein wichtiges Kriterium für die Bewertung der Langzeitsicherheit eines Endlagers. Dieser sogenannte Quellterm spiegelt die chemische Stabilität der jeweiligen Abfallform unter den vorherrschenden geochemischen Bedingungen des Endlagernahfelds wider. Die Korrosion von abgebranntem Kernbrennstoff oder hochaktivem Glas wird als kinetischer Prozess verstanden, wobei die Konzentration freigesetzter Radionuklide durch die Löslichkeit neu gebildeter fester Phasen bestimmt wird. Die für die Langzeitsicherheit relevanten langlebigen Actiniden besitzen unter den Grundwasserbedingungen im allgemeinen geringe Löslichkeiten, so daß die jeweiligen Sättigungslöslichkeiten bald erreicht werden. Folglich können für solche Radionuklide die unter den jeweiligen Bedingungen gültigen thermodynamischen Löslichkeiten als Quellkonzentrationen angenommen werden. Unsicherheiten eines solchen Quelltermkonzepts liegen darin, daß (1) oft die löslichkeitsbestimmenden festen Phasen unbekannt sind und (2) kolloidale Spezies gebildet werden können, deren Konzentrationen die thermodynamischen Sättigungskonzentration möglicherweise überschreiten [1]. Die Annahme von Actinidkonzentrationen im Nahfeld, die sich im Kontakt mit reinen Actinidhydroxiden, -carbonaten bzw. -hydroxocarbonaten maximal einstellen, wird üblicherweise als konservativ angenommen. Bedingt durch die Bildung von Mischphasen bzw. festen Lösungen sowie durch Sorption an Oberflächen sind die in Brennstoff- und Glasauslaugungsexperimenten beobachteten realen Sättigungskonzentrationen oft um Größenordnungen niedriger. Es bleibt die Kolloidbildung als ein wesentlicher Mechanismus, bei dem thermodynamische Löslichkeitswerte überschritten und damit die Konservativität des obigen Konzepts in Frage gestellt werden kann.

Die Mobilität und Stabilität kolloidaler Radionuklide im Nahfeld eines nuklearen Endlagers im Salinar wird vom chemischen Milieu der dort auftretenden Grundwasserlaugen bestimmt, insbesondere durch pH, Eh und Ionenstärke. Kolloide können als Träger für Radionuklide dienen und diese über lange Strecken transportieren [2]. Ihr Beitrag zur Radionuklidfreisetzung (Quellterm) aus einem nuklearen Endlager sowie zur Migration durch die Geosphäre wird in der Literatur sehr kontrovers diskutiert, wobei eine Quantifizierung bislang jedoch noch aussteht [1, 2, 3, 4].

Neben grundsätzlichen Problemen, die mit der quantitativen Beschreibbarkeit kolloidchemischer Phänomene verbunden sind, existieren jedoch auch praktische experimentelle Schwierigkeiten, die die experimentelle Bestimmung kolloidaler Spezies erschweren:

- Kolloide - insbesondere anorganischer Natur – reagieren sehr empfindlich auf Veränderungen der Umgebung. Die Probenahme selbst kann Kolloide als Artefakte erzeugen, bedingt durch Veränderungen von Fließgeschwindigkeit, Temperatur, Druck, Redoxpotential und pH.
- Sorption an Probenbehälter, Agglomeration während der Lagerung und anschließende Ausfällung können zur Verringerung der Konzentration kolloidaler Spezies führen.
- Die Quantifizierung und Charakterisierung kolloidaler Spezies in Wässern ist limitiert durch die Nachweisempfindlichkeit der verwendeten analytischen Methoden. Streulichtmethoden sind meist sehr unempfindlich und detektieren Partikel mit Durchmessern < 100 nm nur in sehr hohen Konzentrationen. Ultrafiltration und Ultrazentrifugation sind prinzipiell geeignet, jedoch auch anfällig für Artefakte. Die relativ neue Laser induzierte Breakdown Detektion (LIBD) ermöglicht die Quantifizierung von Kolloiden in Ultraspurenkonzentrationen auch im Teilchengrößenbereich < 100 nm [5]. Mit Einschränkungen sind auch Aussagen zur Größenverteilung der Kolloide möglich. Unsicherheiten bestehen allerdings noch bei der Bestimmung von Kolloiden in hochkonzentrierten Salzlösungen. In der Literatur ist die Abhängigkeit des Meßsignals von der Ionenstärke der Probe beschrieben [3]. Da das Meßprinzip der LIBD auf dem Dichteunterschied zwischen Kolloiden und Lösung beruht und dieser in konzentrierten Laugen u.U. sehr gering sein kann, ist die Anwendbarkeit der LIBD auf solche Proben grundsätzlich zuerst zu testen.

Gegenstand der in diesem Bericht beschriebenen Themen sind folgende Arbeiten:

- Bei Bohrungen im Salzstock Gorleben wurden Einschlußlaugenblasen gefunden und z.T. unter anaeroben Bedingungen beprobt. Aliquote dieser Laugen wurden chemisch charakterisiert. Dazu gehörte auch die Untersuchung eventuell natürlich vorhandener kolloiddisperser Inhaltsstoffe. Neben Ultrafiltration und Lichtstreuung wurde die Laser induzierte Breakdown Detektion (LIBD) als analytisches Verfahren zur Bestimmung von Kolloiden verwendet.

- Vorhandene experimentelle Daten zur Korrosion von hochaktivem Glas und abgebranntem Brennstoff in synthetischen Grundwässern wurden bezüglich der Kolloidbildung ausgewertet. Miteinbezogen wurden auch Auslaugexperimente neueren Datums mit realer Gorlebeneinschlußlauge.
- Die Stabilität von Modellkolloiden wurde in Lösungen höherer Ionenstärke untersucht. Die daraus resultierenden Ergebnisse werden dazu verwendet, um die Relevanz kolloidaler Spezies in Salzlaugen halbquantitativ abzuschätzen.

2. Literaturteil

In den folgenden Kapiteln sind allgemeine Informationen zu Kolloiden sowie zu deren Bedeutung für die Radionuklidfreisetzung in einem nuklearen Endlager enthalten.

2.1 Kolloide und ihre Eigenschaften

Kolloide stellen keine einheitliche Stoffklasse dar; sie werden über ihre Größe definiert. Unter kolloidalen Dispersionen versteht man Partikelpopulationen mit einer Größe von 1 nm bis 1 μm in einem flüssigen homogenen Medium. Ihre Eigenschaften können je nach ihrem stofflichen und strukturellen Aufbau äußerst unterschiedlich sein. Generell unterscheidet man zwischen hydrophilen und hydrophoben Kolloiden. Bei hydrophilen Kolloiden handelt es sich meist um Polymere, Polyelektrolyte oder Proteine, die gut löslich sind, spontan ein Sol bilden und relativ unempfindlich auf Destabilisierung durch Elektrolytzusatz reagieren. Im Falle von Metalloxiden/hydroxiden, die eine geringe Löslichkeit besitzen, hat man es zumeist mit hydrophoben Kolloiden zu tun. Hydrophobe Kolloiddispersionen sind im wesentlichen nur infolge ihrer Oberflächenladung stabilisiert und besitzen eine hohe Sensitivität gegenüber Elektrolytdestabilisierung [6]. Hydrophobe Kolloide können zusätzlich sterisch stabilisiert werden, wenn Polyelektrolyte wie z.B. Huminstoffe an der Oberfläche sorbieren und einen Kontakt der hydrophoben Oberflächen, der zur Agglomeration führen kann, verhindern (siehe z.B. [7]).

In Anwesenheit mehrwertiger Kationen erfolgt die Destabilisierung kolloidaler Spezies effektiver als durch einwertige Kationen. Entsprechend der Schulze-Hardy Regel verhalten sich die reziproken Flockungsschwellenwerte von ein-, zwei- und dreiwertigen Gegenionen wie 1 : 50 : 10000. Unter dem Flockungsschwellenwert versteht man die minimale Elektrolytkonzentration, bei der gerade noch Koagulation eintritt [8].

pH und Ionenstärke bestimmen im wesentlichen die Stabilität hydrophober kolloidaler Spezies. Ein pH-Wert nahe dem isoelektrischen Punkt (pH_{iep}) bzw. eine hohe Ionenstärke, die zum Zusammenbruch der Ladungsdoppelschicht führt, bewirkt Agglomeration. In solchen Systemen kann das messtechnisch relativ einfach zugängliche ζ -Potential zur qualitativen Abschätzung der Kolloidstabilität verwendet werden. Zusätzlich kann bei Anwesenheit mehrwertiger Ionen, die Brücken zwischen einzelnen Partikeln bilden können, Flockulation auftreten. Letzterer Prozess ist auch für hydrophile Kolloide relevant. Die Stabilität einer Kolloiddispersion lässt sich experimentell bestimmen. Dazu wird der mittlere Durchmesser einer Kolloidspezies z.B. mittels Photonenkorrelationsspektrometrie bestimmt. Die Zunahme des mittleren Durchmessers in Abhängigkeit von der Zeit ist dabei ein Maß für die fortschreitende Agglomeration und ist proportional der Partikelkonzentration. Das Verhältnis der Agglomerationsrate unter destabilisierenden Bedingungen (Index (f) in Glg.1), d.h. $\text{pH} = \text{pH}_{\text{iep}}$ und bei hoher Ionenstärke, zu der Rate unter den jeweiligen experimentellen Bedingungen, wird Stabilitätsverhältnis W genannt. Unter Bedingungen, bei denen keine Ladungsrepulsion auftritt, wird $W=1$ [7].

$$W = \frac{\left[\left(\frac{dr_h}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} \right]_{(f)}}{\left(\frac{dr_h}{dt} \right)_{t \rightarrow 0}} \quad (\text{Glg. 1})$$

r_h : hydrodynamischer Radius
 t: Zeit
 W: Stabilitätsverhältnis

Im Falle einer Kolloidstabilisierung nur durch Ladungsrepulsion, kann die Kolloidstabilität in Abhängigkeit von Ionenstärke und pH der Lösung durch ein einfaches kinetisches Modell beschrieben werden:

$$\left(\frac{dr_h}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = k \cdot c \quad (\text{Glg. 2})$$

k: Aggregationszeitkonstante
 c: Kolloidkonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$

Eine absolute Agglomerationsrate läßt sich nach folgender Gleichung berechnen [9].

$$\frac{d[c_1]}{dt} = -k_{II} [c_1]^2 \quad (\text{Glg. 3})$$

k_{II} : Aggregationszeitkonstante für die Reaktion zweier Monomere zu einem Dimeren
 c_1 : Konzentration an Kolloidmonomeren zum Zeitpunkt $t = 0$

Die mittels Lichtstreuung über die mittlere Zunahme des Partikelradius bestimmten Aggregationskonstanten werden über einen „optischen Faktor“ korrigiert, der eine Funktion der Partikelgröße, des Winkels, unter dem die Lichtstreuung beobachtet wird, und der Wellenlänge des eingestrahnten Laserlichts ist [9].

Gelten ideale Bedingungen (sphärische Kolloidpartikel, monomodale Größenverteilung) so kann die absolute Rate für die Agglomeration von monomeren Kolloiden zu Dimeren auch nach Smoluchowski berechnet werden [10].

$$k_{II\ smol} = \frac{4k_B T}{3\eta} \quad (\text{Glg. 4a})$$

k_B : Boltzmannkonstante
 η : Viskosität des Mediums
 T : Temperatur

Für die Agglomeration von Partikeln unterschiedlicher Größe gilt näherungsweise:

$$k_{smol} \approx \frac{8k_B T}{3\eta} \quad (\text{Glg. 4b})$$

Aus dieser Smoluchowski - Rate läßt sich eine anschaulichere „Halbwertszeit“ berechnen. Diese Halbwertszeit entspricht der Zeit, in der die ursprüngliche Kolloidkonzentration auf die Hälfte abnimmt [10].

$$t_{1/2} = \frac{2}{k_{smol} c_1} \quad (\text{Glg. 5})$$

2.2 Relevanz von Kolloiden für die Langzeitsicherheit eines nuklearen Endlagers

Im Nahfeld eines nuklearen Endlagers können eine Reihe von Prozessen unter Beteiligung kolloidaler Spezies ablaufen (Abb.1).

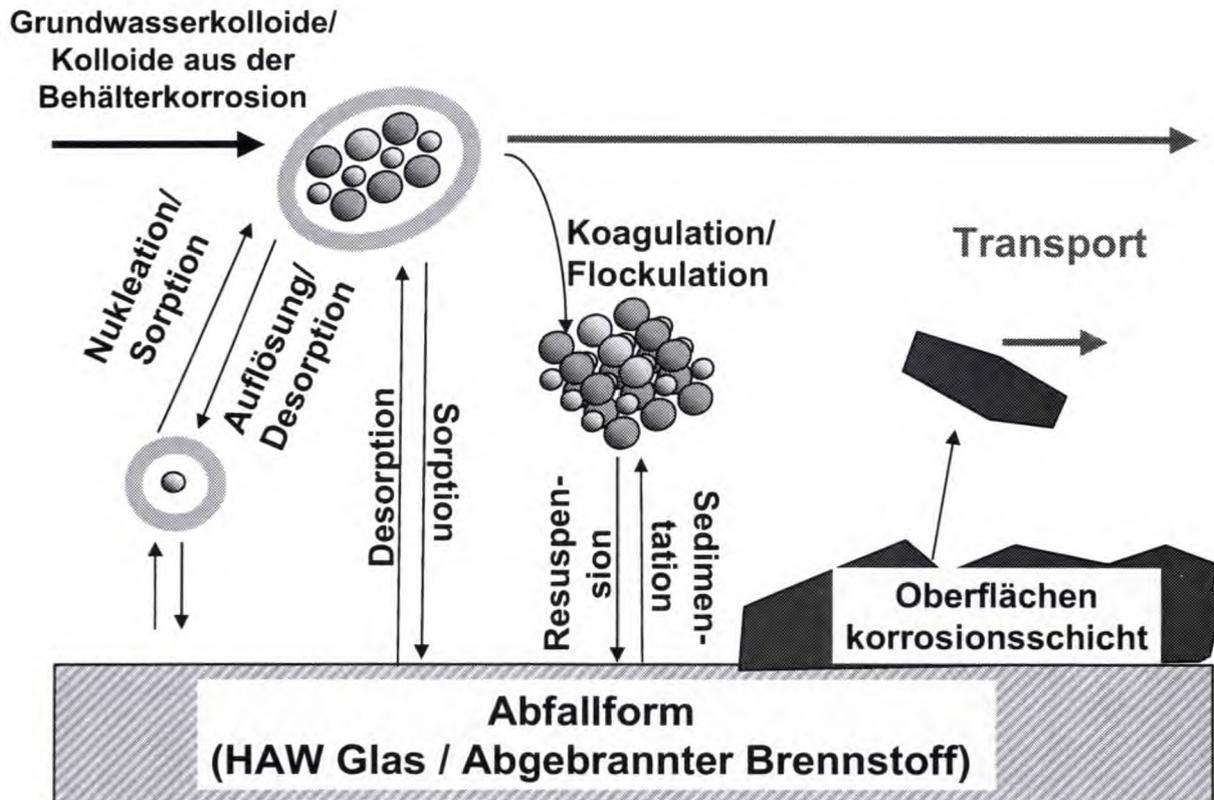


Abb. 1 Reaktionen im Nahfeld eines Endlagers unter Beteiligung von Kolloiden

Kolloidale Spezies können bei der Auflösung der Abfallmatrix durch Nukleation bzw. durch Spallation radionuklidhaltiger Oberflächenkorrosionsschichten entstehen. Durch Polymerisation hydrolysierter Radionuklidspezies entstehende Kolloide werden als "Eigenkolloide" bezeichnet. Im Unterschied dazu bezeichnet man die kolloidalen Radionuklidspezies, die durch Sorption von Radionukliden an bestehende Grundwasserkolloide bzw. an Kolloide, die durch Korrosion von Behälter- und Backfillmaterialien entstanden, als "Fremdkolloide" [11].

Tab. 1 Zusammenstellung der durch Ultrafiltration bestimmten Kolloidanteile für Actiniden in Experimenten zur Glas-, Brennstoff- und Behälterkorrosion; entnommen aus [20] und aktualisiert (uf: ultrafiltriert (1.8 nm); f: filtriert (450 nm)).

Experiment	Beobachtungszeitraum	Experimentelle Bedingungen				„Kolloidfaktor“ c_{nf}/c_{uf} um den die Lösungskonzentration durch Kolloidbildung erhöht wird					Zeitabhängigkeit		Angenommene wesentliche Kolloidspezies	Lit.
						in Abh. vom Oxidationszustand					Kolloidanteil***	Kolloidkonzentr.		
		S/V [m ⁻¹]	pH	T [°C]	III	IV	V	VI	Pu					
Kernbrennstoff-Korrosion (oxidierend)	720 d	Salin (NaCl)	10	7.4→8,3	25	4	-	1	1,1	1,2	konstant	abnehmend	Polyuranate	[12]
			1000	6,6→7,3	25	50	-	1	1,1	20	teilw.zunehmend	abnehmend		
	200 d 720 d	Gorl.Lauge	Pellet	5,5	25	2-1	-	1	1	7-1	abnehmend	zunehmend	?	[32]
		DIW**	10	8→6,7	25	4	-	-	3	1,4	konstant	konstant	Schoepite	[12]
		Bent.GW	1000	7,4	25	2	-	1	1	1-1,4	konstant	konstant		[12]
		Granit.GW	1000	8	25	200	-	5	10	100	-	-	?	[12]
Ausfällung übersättigter Lösungen von Kernbrennstoff	140 d	Salin (NaCl)		5,7	25	1,2	-	1,2	-	-			Polyuranate	[13]
				7,95	25	1,4	-	1	1,2	5				
				5,75	25	2	-	1	1,1	8				
				9,75	25	2	-	1	1	10				
Ausfällung aus übersättigter U/Th/Eu Lsg.	14 d	Salin (NaCl)		5,7	25	1,4	2,2	-	1,6	-	konstant	abnehmend	Polyuranate	[14]
				7,95	25	7,5	7,7	-	7,4	-	konstant	konstant		
				10,2	25	3,9	3,2	-	4,0	-	konstant	konstant		
HAW-Glas-korrosion	720	Salin (MgCl ₂)	10 ⁻¹	5→3	110	1-4		1-3	1-2	1-1,5	konstant	konstant	Smectite	[31]
				190	1-3		1-7	1-1,7	1-10					
	408	Granit.GW	2·10 ⁻¹	9,5	90	70-4	100-2	-	9-1	-	abnehmend	abnehmend	Smectite	[15]
315	Gorl. Lauge	7400	4,6	190	1	-	1	1,2	7,5	-	-	Smectite	[32]	
Sorption an Glaskorrosionsprodukten	10 d	Salin (MgCl ₂)	100	2-6	80	1	1-100	-	1	-	abnehmend	abnehmend	Smectite	[16]
				7-11	80	1-9	10-100	-	1-8	-	abnehmend	abnehmend		
		DIW**	1000	2-6	80	2	1-100	-	1	-	abnehmend	abnehmend		
				7-11	80	10-200	10-100	-	5	-	abnehmend	abnehmend		
Korrosion von Behältermaterial	33 d	Salin (MgCl ₂)		6,6	25	-	-	-	2→1	-	abnehmend	abnehmend	Magnetite	[17]

* S/V: Verh. der Oberfläche der Abfallform zum Lösungsvol. [m⁻¹]; **DIW: deionisiertes Wasser; *** Anteil der Radionuklidkonz. in der Filterfraktion: 1,8 nm-0,45 µm

Eine Literaturübersicht über Untersuchungen zu Eigenkolloiden der Actiniden im Zusammenhang mit der Korrosion radioaktiven Abfalls wurde von P. Zhao und S.A. Steward [18] zusammengestellt. Die darin gezogene Schlussfolgerung ist mehr oder weniger konsistent mit den Ergebnissen anderer Arbeiten aus der Literatur: Das Auftreten von Actinidenkolloiden wurde mehrfach bei der Korrosion nuklearer Abfallformen beobachtet, eine genaue Charakterisierung der auftretenden Spezies ist derzeit jedoch nicht verfügbar. Die Frage, ob kolloidale Spezies eine relevante Rolle für den Radionuklidquellterm spielen, kann erst beantwortet werden, wenn die Bildungsmechanismen aufgeklärt sowie die entstehenden Kolloidspezies quantifiziert wurden. T.M. Ahn [19] schlußfolgert in seinem Bericht zu Langzeitkinetiken und Kolloidbildung bei der Korrosion von abgebranntem LWR Brennstoff, dass sich in Brennstoffkorrosionslösungen Radionuklidkonzentrationen einstellen können, die wegen der Kolloidbildung höher liegen als aufgrund thermodynamischer Löslichkeitsdaten vorausgesagt werden. Auch bei den von Ahn getroffenen Schlussfolgerungen handelt es sich jedoch nur um „indirekte Schlussfolgerungen aus experimentellen Beobachtungen“.

Eine ausführliche Zusammenstellung kolloidal vorliegender Actiniden, die in Brennstoff-, Glas-, und Behälterkorrosionsexperimenten beobachtet wurden, ist in Ref. [20] enthalten. Ebenso sind Ergebnisse aus Mitfälllexperimenten mitaufgeführt, wobei aufgelöster abgebrannter Kernbrennstoff unter kontrollierten pH-Bedingungen wiederausgefällt wurde, sowie Resultate aus Sorptionsexperimenten, in denen die Sorption von Actiniden bzw. Seltenerd-Elementen an Glaskorrosionsprodukten untersucht wurde. Die aus der Veröffentlichung entnommene Tabelle 1 wurde durch neue Ergebnisse, die insbesondere aus den nachfolgend diskutierten Experimenten mit echten Gorlebenlaugen stammen, ergänzt. Die Kolloidfraktion einzelner Radionuklide wurde in den Experimenten mittels Ultrafiltration bestimmt. Die Kolloidbildung wurde durch das Radionuklidkonzentrationsverhältnis c_{fil}/c_{uf} quantifiziert (c_{fil} : Radionuklidkonzentration in der Lösung filtriert durch einen 0,45 μm Membranfilter; c_{uf} : Radionuklidkonzentration in der Lösung filtriert durch einen 1,8 nm Ultrafilter). Zwei wesentliche Schlußfolgerungen können aus den Ergebnissen gezogen werden:

- Die Ionenstärke der Lösung bestimmt maßgeblich den Anteil kolloidaler Spezies der drei-, vier- und sechswertigen Actiniden. In Brennstoffauslaugexperimenten unter Verwendung eines niedrigmineralisierten simulierten granitischen Wassers ($I \sim 10^{-3}$ mol/L) werden außerordentlich hohe Kolloidanteile beobachtet. Beim Austausch des granitischen Wassers gegen ein simuliertes Bentonitporenwasser mit einer höheren Ionenstärke ($I \sim 0,2$ mol/L) verringern sich die ultrafiltrierbaren Actinidanteile deutlich. Desgleichen sind in allen Experimenten mit simulierten und originalen Salzlaugen die Kolloidanteile vergleichbar

gering aber dennoch insbesondere für dreiwertige Elemente (Am, Cm bzw. Seltenerdelemente) und tetravalente Actiniden vorhanden.

- Die auftretenden Kolloidkonzentrationen sind zeitabhängig und nehmen meist mit zunehmender Versuchsdauer ab. Bei Veränderung des chemischen Milieus und insbesondere zu Beginn des Korrosionsvorgangs tritt eine verstärkte Kolloidbildung auf. Die in laufenden Reaktionen wie z.B. während Korrosionsreaktionen auftretenden Kolloide besitzen daher nicht notwendigerweise eine große Relevanz, da ihr Vorhandensein zu einem bestimmten Zeitpunkt nichts über ihre Mobilität und Langzeitstabilität aussagt.

Eine endgültige Bewertung der Bedeutung kolloidaler Radionuklidspezies kann daher erst erfolgen, wenn quantitative Aussagen zu ihrer Stabilität und Mobilität vorliegen und wenn die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus Laborexperimenten auf reale Gegebenheiten bewiesen ist.

3. Charakterisierung einer Gorleben Einschlusslauge

3.1 Beschreibung der Probe, Probenahme

Zwei Proben zu je ca. zwei Liter wurden anaerob aus einer Laugeneinschlussblase im Erkundungsschacht des Salzstocks Gorleben in einen Edelstahlautoklaven abgefüllt. Identifikationsmerkmale der Probe sind in Tab.2 enthalten. Parallel zur Lösungsprobenahme erfolgte eine Gasprobenahme, die bei BGR analysiert wurde. Ergebnisse der Gasanalyse sind in Tab. 3 enthalten.

Tab. 2 Daten zur Probenahme der Gorleben Einschlußlauge

Probenahmedatum	02.05.1996
Uhrzeit	12.45
Bohrung	02 YEF 11 RB 012
Probenummer	RB 012.034
Probentemperatur	27,8 - 28,1 °C
Umgebungstemperatur	26,2 °C

Tab. 3 Zusammensetzung der Gasphase der Gorleben Einschlußlauge

(Analyse: BGR)

Probenummer	RB 012.029
Druck	ca. 10 bar
N ₂	55,8 Vol%
CH ₄	44,5 Vol%
C ₂ H ₆	0,79 Vol%
C ₃ H ₈	0,16 Vol%

3.2 Experimenteller Teil

Die Öffnung der Behälter sowie die anschließende Lagerung der Proben nach Abfüllen in Polypropylenflaschen erfolgte in einer Inertgasbox unter Argon. Die Lösung selbst war von öligem Konsistenz und erschien farblos. Im Autoklaven verblieb ein geringer Rest an Salzkristallen, die sich aufgrund des Temperaturunterschieds von Probenahmeort (ca. 28°C) und Laborraum (ca. 23°C) abschieden.

Aliquote der Lösung wurden mittels ICP-Emissionsspektrometrie, ICP-Massenspektrometrie und Ionenchromatographie analysiert. Die Messung der Fluoridionenkonzentration erfolgte zusätzlich mittels einer ionenselektiven Elektrode. Mg²⁺ und Cl⁻ als Hauptbestandteile der Lösung wurden titrimetrisch bestimmt. Desweiteren wurden pH und Redoxpotential gemessen.

Element- und Anionenkonzentrationen

Aliquote der Lauge wurden mit 1% iger HNO₃ (ultrapur, Merck) verdünnt und mittels ICP-AES (ICP-400, Perkin-Elmer) auf ihre Elementgehalte hin analysiert. Zusätzlich wurde zur Bestimmung von Mg²⁺ als Hauptbestandteil der Lauge die Komplexometrie angewandt. Spurenelementgehalte wurden nach einer 1:200 Verdünnung mittels ICP-MS (Elan 6000, Perkin Elmer) bestimmt, wobei eine Multielementkalibrierung für alle zu bestimmenden Elemente durchgeführt wurde. Anionenkonzentrationen wurden zunächst mittels Ionenchromatographie (400DX, Dionex) bestimmt. Wegen der zur Analyse erforderlichen großen Verdünnungen sowie des großen Überschusses an Cl⁻, der den Nachweis von F⁻ erschwerte, erfolgte die Bestimmung des Cl⁻ zusätzlich durch argentometrische Titrimetrie (potentiometrische Endpunktsbestimmung) und die der F⁻-Konzentration mit Hilfe einer F⁻-ionensensitiven Elektrode.

Eh/pH-Werte

Beide Parameter wurden in einem Lösungsaliquot unter Inertgasatmosphäre bestimmt. Die pH-Bestimmung erfolgte einerseits mit einer Einstabmeßkette (Ross-Elektrode, Orion) und wurde dann entsprechend [21] um den Beitrag des Diffusionspotentials am Diaphragma korrigiert. Zudem erfolgte eine pH-Messung mit einer pH-Halbzelle gegen eine Cl^- -sensitive Elektrode als Referenz. Die Kalibrierung der Anordnung erfolgte mit Salzlösungen bekannter HCl-Aktivität, die aus der Lösungszusammensetzung entsprechend dem Pitzer Formalismus errechnet wurde [22]. Ebenso wurde das Redoxpotential mit einer Pt-Draht Halbelektrode gegen eine Cl^- -sensitive Elektrode gemessen. Das Potential der ionenselektiven Elektrode ergibt sich aus einer vorherigen Kalibrierung der Elektrode mit Lösungen unterschiedlicher Cl^- -Ionenaktivität [23].

Kolloiduntersuchungen

Ein 10 ml Aliquot der Wasserprobe wurde in der Inertgasbox sequentiell in einer Rührzelle (Fa. Amicon) über einen 1000 nm und 50 nm Nucleopore-Filter sowie einen Amicon Ultrafilter (nomineller Cutoff: 10 kDalton, mittlerer Porendurchmesser: $\approx 1,8$ nm) filtriert. Die Filter wurden anschließend 10 mal mit jeweils 10 ml entgastem sauerstofffreiem MilliQ-Wasser salzfrei gewaschen, luftgetrocknet und mittels Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Aliquote der Lauge wurden sowohl mittels LIBD als auch mit einem kommerziellen Gerät zur Photonenkorrelationsspektrometrie (PCS) (Zetaplus, Fa. Brookhaven) untersucht.

3.3 Element- und Anionenkonzentrationen

Die Ergebnisse der Element- und Anionenanalytik sind in Tabelle 4 und 5 enthalten. Bei der Salzlauge handelt es sich im wesentlichen um eine gesättigte MgCl_2 -Lösung. Überraschend ist die relativ hohe F^- -Ionenkonzentration, die mittels Ionenchromatographie gemessen wurde. Da bei der verwendeten Methode mit $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ als Eluent auch einfache organische Säuren wie Acetat F^- vortäuschen können, wurde die Anwesenheit von F^- mit einer unabhängigen Methode (F^- -ionenselektive Elektrode) überprüft und bestätigt. Fluoridkomplexe der tri- und tetravalenten Actiniden sind als sehr stabil bekannt und können unter natürlichen

Bedingungen die Speziation zumindest trivalenter Actiniden dominieren [24]. Bei einer thermodynamischen Beschreibung des Nahfeldes ist die Fluoridkomplexierung daher zu berücksichtigen.

Die relativ hohen Konzentrationen an Fe(II) stellen einen wirkungsvollen Redoxpuffer im Nahfeld eines Endlagers im Salzstock dar (siehe auch Abschnitt 4.2). Neben der Reduktion höherwertiger langlebiger Radionuklide zu Spezies geringerer Löslichkeit, kann Fe(II) bei Oxidation zu Fe(III) (durch Zutritt von Luftsauerstoff im Grubengebäude oder durch Reaktion mit oxidierenden Radiolyseprodukten) und anschließender Ausfällung Radionuklide mitfallen bzw. adsorbieren. Daneben stellen sie eine potentielle Quelle für Kolloide dar. Die Stabilität kolloidaler Fe(III)-Spezies in solchen Grundwässern ist daher Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Tab. 4 Element- und Anionengehalte der Einschlusslauge (bezogen auf ein kg Lösung)

(Bemerkungen: Mg²⁺ und Cl⁻-Werte wurden titrimetrisch bestimmt, alle anderen Werte mittels ICP-AES (Kationen) und IC (Anionen); die gravimetrisch bestimmte Dichte der Lauge beträgt 1,339 g/ml)

Kationen	[mol/kg]	Anionen	[mol/kg]
Mg	3,68E+00	Cl ⁻	7,33E+00
Ca	3,30E-02	F ⁻	1,05E-02
Sr	8,78E-04	NO ₃ ⁻	1,27E-02
Ba	1,32E-05	PO ₄ ³⁻	< 4E-05
Na	3,87E-02	SO ₄ ²⁻	7,06E-04
K	1,03E-02		
Fe	1,33E-02		
Mn	1,76E-04		
Al	7,80E-05		
B	3,39E-02		
Zn	1,76E-04		

Tab.5 Spurenelementkonzentrationen bestimmt mittels ICP-MS
(bezogen auf ein kg Lösung)

Element	[mg/kg]
Li	7,15E+01
Rb	2,12E-01
Ti	3,25E+00
Cr	1,28E-03
Co	2,34E-01
Ni	2,61E-01
Cu	9,56E-02
Zn	1,34E+01
Zr	1,85E-02
Pb	8,12E-01
U	5,90E-04
Th	< 4E-04
SEE	< 4E-04

3.4 Eh/pH-Werte

Der pH-Wert gemessen gegen eine Cl⁻-Elektrode als Referenzelektrode und berechnet nach dem Pitzer Formalismus unter Verwendung der pH-Konvention nach Pitzer beträgt 5,5. Berechnet wurde der pH-Wert nach der Gleichung [25]:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log a_{\text{HCl}} + \log(\gamma_{\text{Cl}^-} m_{\text{Cl}^-})$$

Der Cl⁻ - Aktivitätskoeffizient $\log \gamma_{\text{Cl}^-}$ wurde mit EQ3/6 nach Pitzer zu 30,9 berechnet [26] wobei $\log a_{\text{HCl}}$ nach einer Kalibrierung der Meßanordnung experimentell bestimmt wurde ($\log a_{\text{HCl}} = -2,04$ mol/kg H₂O; $\log a_{\text{Cl}^-} = 2,55$). Die Messung mit einer pH-Meßkette nach Ross ergab einen gemessenen Wert von $3,63 \pm 0,01$. Nach Korrektur für das Diffusionspotential nach Grambow et al. [21] ergibt sich ein pH-Wert von $3,63 + 1,89 = 5,52$, der mit dem obigen Wert sehr gut übereinstimmt.

Das Redoxpotential gemessen mit Hilfe einer Platinelektrode gegen die Cl-sensitive Elektrode wurde errechnet nach:

$$E_h = \text{EMK} + E(\text{ISE})$$

wobei

$$E(\text{ISE}) = E^\circ(\text{ISE}) + n \cdot \log(a_{\text{Cl}^-})$$

EMK: Elektromotorische Kraft der Meßzelle (Pt-Elektrode /
Cl⁻-Elektrode)

E(ISE): Potential der Cl⁻-Elektrode [mV]

E[°](ISE): Normalpotential der Cl⁻-Elektrode [mV]

n: Steigung der Kalibriergeraden des Potentials der Cl⁻-Elektrode
gegen die HCl-Aktivität [mV/mol/kg H₂O]

Entsprechend der bereits für den pH-Wert getroffenen Konventionen, ergibt sich ein Wert von $E_h = +18 \text{ mV} \pm 41 \text{ mV}$. Das gemessene Redoxpotential erwies sich als recht wenig reproduzierbar und ist daher etwas unsicher.

Die gemessenen pH und E_h - Werte sind in Abb. 2 zusammen mit den berechneten Bereichen der jeweils stabilen Fe-Spezies aufgetragen. Die Berechnungen basieren auf bekannten thermodynamischen Daten bei 25°C [26] für eine Fe-Konzentration von 60 mmol/L. Zieht man in Betracht, daß eine Fe-Konzentration in der Lauge von 10 mmol/L statt 60 mmol/L vorliegt und daß insbesondere die E_h -Messung mit experimentellen Unsicherheiten behaftet ist, so befindet sich die Lauge nahe der Stabilitätsgrenze zu Goethit/Hämatit. Obgleich in der Lauge kein Fe(III)-haltiger Niederschlag makroskopisch zu sehen ist, werden pH und Redoxpotential offensichtlich durch ein Gleichgewicht zwischen gelöstem Fe(II) und Fe(III)oxid bzw. oxidhydrat bestimmt. Eine geringe Verschiebung des Redoxpotentials z.B. durch Sauerstoffzutritt führt daher leicht zu einer Oxidation zu Fe(III) und damit verbunden zur Ausfällung kolloidaler oder partikulärer Fe(III) Phasen.

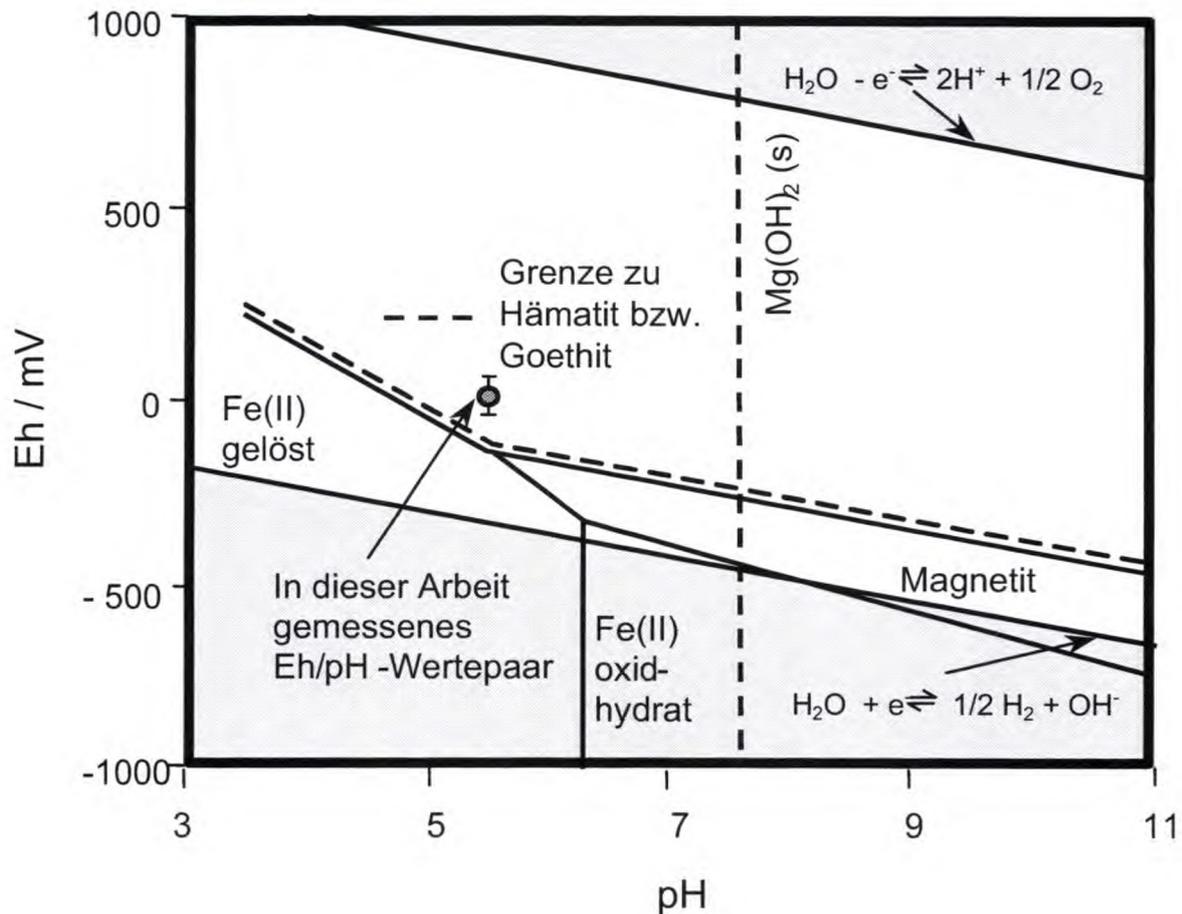


Abb. 2 Eh/pH Diagramm für Stabilitätsbereiche verschiedener Fe-Spezies ($c_{\text{Fe}} = 60 \text{ mmol/L}$) bei 25°C in MgCl_2 -reichen Salzlauge [26] mit der Lage des gemessenen E_h/pH Wertepaares in der Gorleben-Einschlußlauge.

3.5 Bestimmung von Kolloiden in der Gorlebenlauge

Unmittelbar nach Entnahme der Proben in geschlossenen Küvetten aus der Handschuhbox wurde sowohl mittels PCS als auch mit der laserinduzierten Breakdown-Detektion (LIBD) die Probe analysiert. Abb. 3 zeigt das Ergebnis der LIBD Messung als Breakdownwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Laserpulsenergie. Gemessen wurden zwei mit entgastem MilliQ-Wasser verdünnte Proben. Verglichen mit dem zur Verdünnung verwendeten MilliQ-Wasser werden erheblich mehr Breakdown Ereignisse gefunden, die mit abnehmender Verdünnung der Probe zunehmen. In der unverdünnten Probe traten erhebliche Störungen durch Streulicht auf, die auf relativ große Partikel hinweisen. Mittels PCS wurden folgerichtig auch Teilchengrößen von ca. $3 \mu\text{m}$ festgestellt. Obgleich alle Probenahmeoperationen unter Inertgasbedingungen ($< 5 \text{ ppm O}_2$ in Ar) durchgeführt wurden,

zeigte sich in den verschlossenen Küvetten nach einigen Stunden eine Trübung, die sich später als deutlich sichtbarer rötlicher Niederschlag absetzte. Aufgrund der Lage der Eh/pH-Werte kann angenommen werden, daß durch geringe Sauerstoffmengen, die an den Küvettenwänden sorbiert waren, die in der Inertgasatmosphäre oder im entgasten Wasser, das zur Verdünnung der Proben verwendet wurde, vorhanden waren, Fe(II) zu Fe(III) oxidiert wurde und dieses anschließend kolloidal ausfiel. Eine Aussage bzgl. ursprünglich in der Probe vorhandener kolloidaler Bestandteile ist daher nicht möglich.

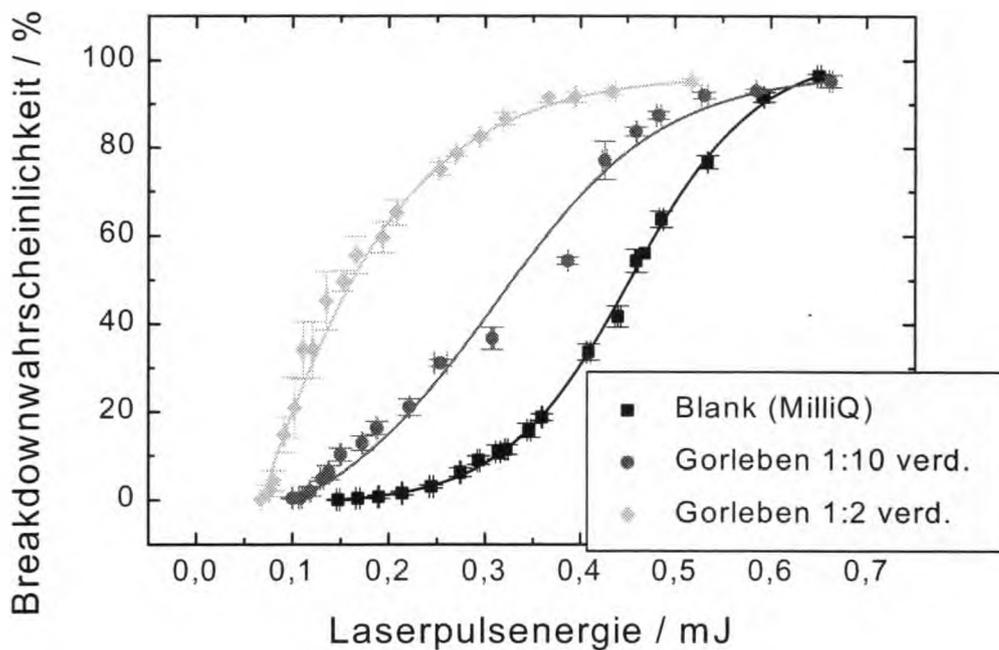


Abb. 3 Abhängigkeit der mittels LIBD bestimmten Breakdownwahrscheinlichkeit von der Laserpulsenergie in verdünnten Gorlebenlaugen

Da die Methode der LIBD auf der Messung der Veränderung der Breakdownschwelle durch Kolloide in wässrigen Systemen gegenüber der Breakdownschwelle von Reinstwasser beruht, müssen auch andere Einflußfaktoren, die ebenfalls eine Veränderung der Breakdownschwelle bewirken können, untersucht werden. In der Literatur wird eine Abhängigkeit der Breakdownschwelle nicht nur vom Kolloidgehalt [27, 28] sondern auch von im Dispersionsmittel gelösten Salzen [29] beschrieben. Vor diesem Hintergrund war zu prüfen, ob die LIBD auf die Analyse von Kolloiden in Salzlaugen anwendbar ist.

Zu diesem Zweck wurden Messungen der Breakdownhäufigkeit in Abhängigkeit von der Laserenergie für NaCl-Lösungen unterschiedlicher Reinheit durchgeführt. Das verwendete

NaCl (p.a. Firma Merck) wird zur Reinigung in mehreren Schritten umkristallisiert. Die Meßergebnisse für 1 molare Lösungen des unbehandelten sowie des umkristallisierten NaCl zeigt Abb. 4. In Übereinstimmung mit Literaturangaben [29] wird bei den hier vorgestellten Ergebnissen für NaCl der p.a.-Qualität eine erhebliche Verschiebung der Breakdownschwelle zu niedrigeren Energien gemessen. In der Publikation [29] wird keine spezielle Reinigung des eingesetzten NaCl erwähnt. Aufgrund der hohen Sensitivität der LIBD bezüglich partikulärer Verunreinigungen lässt sich jedoch vermuten, dass in beiden Fällen die Verschiebung der Breakdownschwelle durch Verunreinigungen verursacht wird, die mit dem NaCl in die Lösung gebracht werden. Es kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, daß gelöste leicht ionisierbare Bestandteile des Salzes (z.B. Iodid, Bromid) für den Anstieg der Breakdownrate verantwortlich sind.

Durch einmaliges Umkristallisieren konnte die Kontamination der Lösung mit Partikeln bzw. leicht ionisierbaren ionischen Bestandteilen durch Verunreinigungen im NaCl deutlich reduziert werden und es ist in Abb. 4 eine deutlich geringere Verschiebung der Breakdownschwelle zu niedrigeren Energien zu erkennen. Eine weitere Umkristallisation und die Herstellung der NaCl-Lösung aus einem Einkristall reduzieren erneut die Kontamination der Lösung mit Partikeln bzw. andersartigen Verunreinigungen. Auch eine dritte Umkristallisation mit der Herstellung der NaCl-Lösung aus einem Einkristall ergibt eine geringe, jedoch meßbare Erhöhung der Breakdownschwelle, die nur geringfügig gegenüber dem in Abb.4 dargestellten Bereich, in dem die Messungen der Breakdownschwelle von Reinstwasser liegen, verschoben ist. Diese geringe Verschiebung kann aus einer Veränderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften (wie z.B. Brechungsindex, Dielektrikum und Dichte) der Lösung durch den Salzgehalt resultieren oder aus Verunreinigungen, welche durch Umkristallisation nicht entfernt werden konnten. Selbst bei Annahme der Verschiebung der Breakdownschwelle durch den Salzgehalt ist jedoch sein Einfluß bei einer NaCl-Konzentration von 1 mol/L nur gering. Somit ist prinzipiell eine Detektion von Kolloiden in Salzlösungen mit der LIBD möglich. In der Realität bleibt jedoch weiterhin offen, ob die Breakdownsignale nicht auch durch nicht-partikuläre Verunreinigungen hervorgerufen werden.

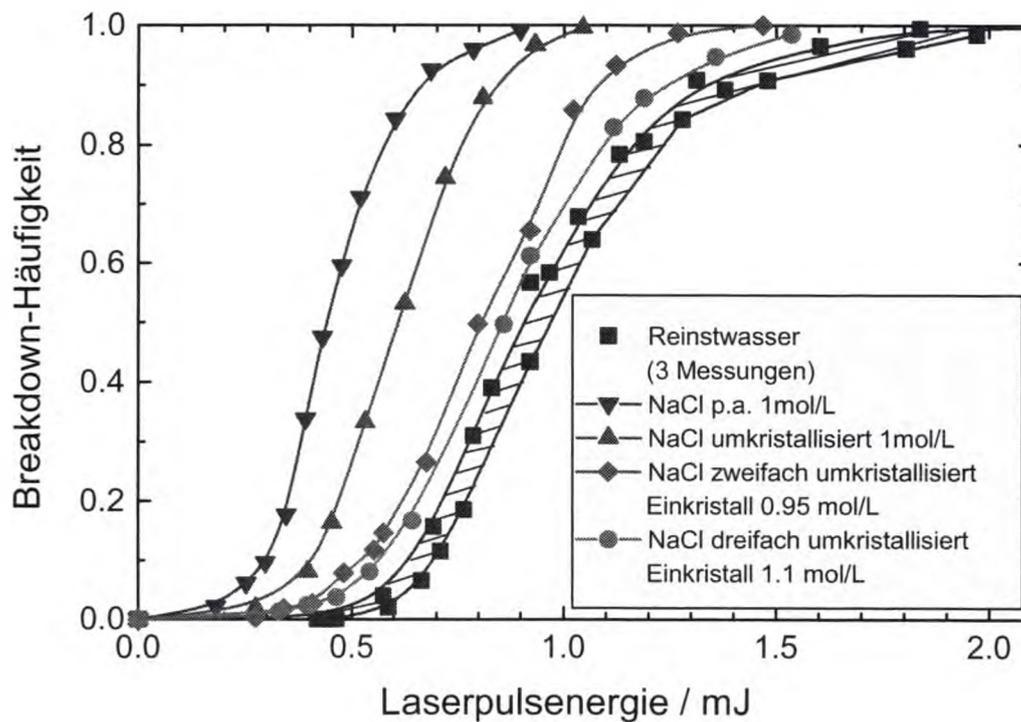


Abb.4 Einfluß von partikulären Verunreinigungen in Salzlösungen auf die Breakdownschwelle

In einer später gezogenen unverdünnten Probe der Gorleben-einschlusslauge, die ebenfalls bis zur Messung unter Ar gehandhabt wurde, konnte mittels PCS kein Streulichtsignal mehr festgestellt werden. Bei der anschließenden Analyse mit der LIBD zeigte die gemessene Breakdown-Häufigkeit die Gegenwart von Kolloiden an. Da sich jedoch im Laserfokus nach Erzeugung eines Breakdowns eine Gasblase bildete, die wegen der hohen Viskosität der Lauge an Ort und Stelle verblieb, konnte keine reproduzierbare quantitative Messung durchgeführt werden.

In einem weiteren Versuch erfolgte eine sequentielle Filtration unter Ar-Atmosphäre, um Kolloide in der Gorlebenlauge nachzuweisen. Die salzfrei gespülten Filter wurden unter Boxenatmosphäre getrocknet und anschließend mittels REM charakterisiert. Aufnahmen einzelner Filterausschnitte sind in Abb. 5 a-c dargestellt. Ohne Ausnahme zeigen sich größere Agglomeratverbände von Partikeln. Die Durchmesser der Einzelpartikel liegen im Bereich einiger 100 nm. Eine Analyse des 1000 nm und 50 nm Filters mittels EDX zeigte, daß die gefundenen Agglomerate im wesentlichen aus Fe, nicht ausgewaschenem $MgCl_2$ und etwas Al, Si sowie P bestehen. Auf dem 2 nm Filter konnten nur noch Fe-Phasen detektiert werden. Aus der Form und Größe der auf den einzelnen Filter gefundenen Teilchen muß angenommen

werden, daß erst während der Filtration ein Niederschlag von Fe(III) oxid/hydroxid entstand, der durch die Reaktion von gelöstem Fe(II) mit Sauerstoffspuren, die an Filtermembranen, bzw. Wänden der Rührzelle sorbiert vorlagen, verursacht wurde. Dies wird offensichtlich bei Betrachtung der Größe der Kolloide auf dem Filter mit einer Porenweite von 1,8 nm. Die hier mittels REM gefundenen Partikel sind deutlich größer als 50 nm, obgleich die Lauge zuvor durch einen Filter mit dieser Porenweite filtriert wurde. Bei der Ausfällung wurden neben Lösungsbestandteilen auch möglicherweise ursprünglich vorhandene kolloidale Spezies mitgefällt.

Aufgrund der außerordentlichen Empfindlichkeit der Lauge gegenüber geringsten Sauerstoffspuren muss davon ausgegangen werden, dass es sich bei den detektierten Kolloiden um Artefakte handelt. Über mögliche, natürlich vorkommende Kolloide in der Lauge kann daher selbst bei der Messung einer hermetisch gegen Luftsauerstoff abgeschlossenen Probe nichts ausgesagt werden. Wegen der Fällung geringer Mengen an Eisenoxidhydraten beim Abfüllen der Probe in der Inertgasbox muss davon ausgegangen werden, dass (1) eventuell vorhandene natürliche Kolloide mitgefällt wurden und/oder (2) bei der Probenhandhabung durch Oxidation Partikel entstanden sind.

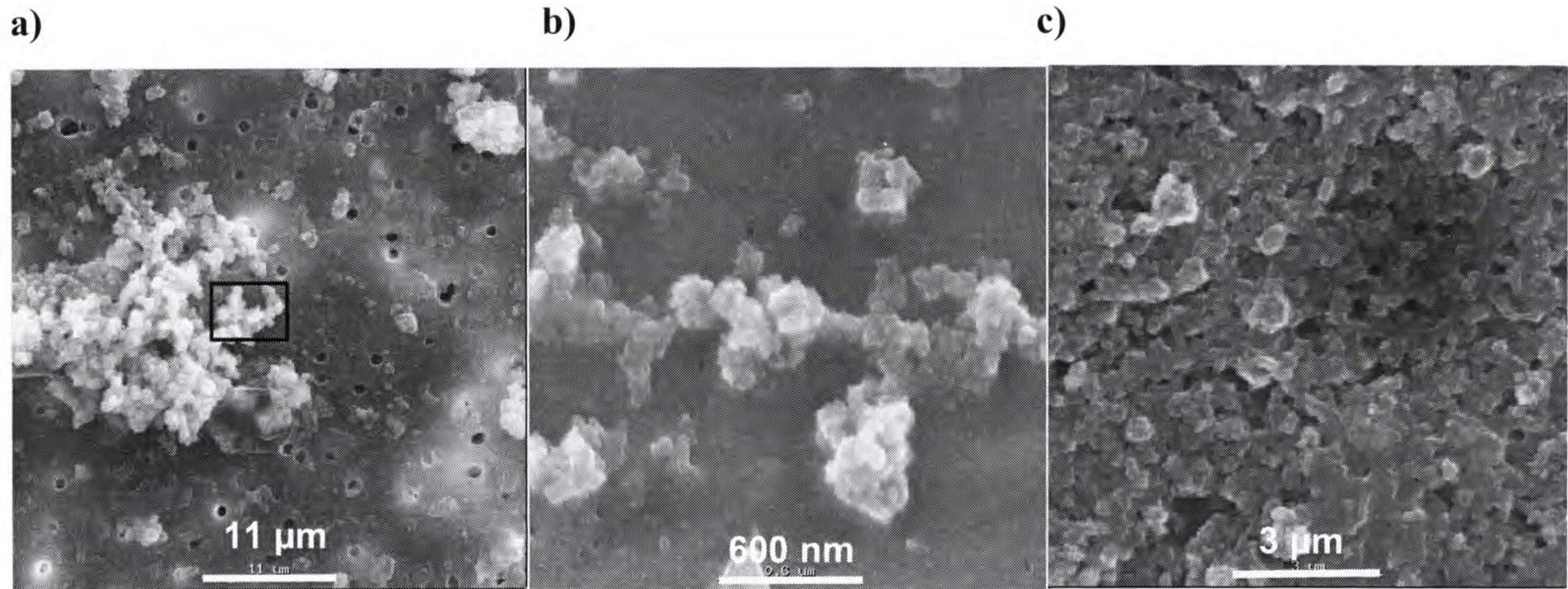


Abb. 5 REM Aufnahmen der Filtrerrückstände nach sequentieller Filtration der Gorleben-Einschlußlauge
(a: Nucleoporefilter; Porenweite 1000nm; b: Nucleoporefilter; Porenweite 50 nm; c: Amicon Filter; Porenweite 1.8 nm)

4. Kolloide bei der Korrosion von abgebranntem Kernbrennstoff und hochaktivem Glas in Gorleben Einschlusslauge

Wie bereits in Kap. 2.2 erwähnt, wurden bisherige Untersuchungen zur Korrosion von abgebranntem Kernbrennstoff und hochaktivem Glas in Grundwassersimulaten durchgeführt. Bei den Salzlaugen handelt es sich dabei um synthetischen Laugen, die entsprechend den Vorgaben des Arbeitskreises HAW definiert wurden [30] und die entweder NaCl oder MgCl₂ als Hauptbestandteil enthielten. Die Beschreibung der zeitlichen Radionuklidfreisetzung läßt sich in Abhängigkeit vom chemischen Milieu jeweils durch ein kinetisches Modell beschreiben. Aus Gründen der Übertragbarkeit wurden Auslaugexperimente nun auch in der natürlichen Gorlebenlauge durchgeführt. Besonderheiten der natürlichen Lauge gegenüber einer entsprechenden synthetischen MgCl₂ -Lauge bestehen, wie bereits oben erwähnt, in den relativ hohen F⁻-Konzentrationen sowie in dem durch die hohe Fe(II)-Konzentration deutlich reduzierenden Milieu. Aus den Experimenten mit synthetischen Laugen kann generell eine geringe Stabilität an kolloidalen Radionuklidspezies geschlussfolgert werden [20]. Durch entsprechende Untersuchungen in den natürlichen Laugen sollen diese Befunde auf ihre Gültigkeit im naturnahen System überprüft werden.

Dazu wurden Experimente mit R7T7-Glas (Körnung 71-100 µm) angesetzt. Dabei korrodierten 4,7 g des Glases mit 25 ml der Gorlebenlauge bei 190°C. Um einen Kontakt mit Luftsauerstoff zu vermeiden, wurde die Lauge in eine 100 ml Polyethylenspritze abgefüllt und in einer verschlossenen Polyethylenflasche unter Ar in die abgeschirmte Box, in der die Auslaugexperimente stattfinden, eingeschleust. Die Laugenlösung wurde dann im Ar-Strom unter einer Plexiglasglocke in den Reaktionsbehälter eingefüllt. Eine Fe(III)-Bildung bzw. ein Niederschlag konnte dabei nicht beobachtet werden. Die genaue Vorgehensweise sowie die Vorrichtung sind in [31] beschrieben. Anschließend wurde der Autoklav hermetisch verschlossen. Analog wurde bei Experimenten zur Brennstoffauslaugung vorgegangen. Detaillierte Beschreibungen und Resultate dieser Experimente sind im Bericht [32] enthalten.

Korrosion von HAW-Glas in Gorlebenlauge

Im Unterschied zu früheren Experimenten zur Glaskorrosion, die unter gleichen Bedingungen aber in einer synthetischen MgCl₂-reichen Salzlauge (Lösung 2) durchgeführt wurden, liegt der pH der Lösung nach Korrosion um eine pH Einheit höher bei 4,6 (gegenüber 3,7). Die

Glasauflösungsraten sind in beiden Experimenten identisch. Deutlich niedrigere Konzentrationen werden in der original Gorlebenlauge für die Spaltprodukte Sr, Eu, Tc sowie für die Actiniden Am, Np und U gefunden. Die niedrigeren Konzentrationen können einerseits auf den höheren pH-Wert zurückgeführt werden, der zur Fällung bzw. Sorption in der Glaskorrosionsschicht führt (Sr, Eu, Am, U). Andererseits können bedingt durch die Gegenwart von Fe(II) und das damit reduzierende Milieu redoxsensitive Spezies (Tc(VII) → Tc(IV); Np(V) → Np(IV)) in reduzierte Spezies mit niedrigerer Löslichkeit überführt werden. Das in früheren Experimenten unter gleichen Bedingungen bestimmte Redoxpotential lag > + 500 mV, wogegen in der realen Gorlebenlauge ein E_h -Wert von +18 bis +41 mV vorliegt (siehe Kap. 3.4). Eine Reduktion von Pu(VI, V) zu Pu(IV) bzw. Pu(III) während des Korrosionsvorgangs würde auch den hohen Kolloidanteil des Pu erklären (siehe Tab. 6; aus [32]). Nach entsprechenden Speziationsrechnungen (siehe [33]) sollte Pu unter den experimentellen Bedingungen in der Oxidationsstufe +3 thermodynamisch stabil sein.

Tab. 6 Konzentrationen in filtrierten und ultrafiltrierten Lösungsproben nach Korrosion von Glas in Gorlebenlauge.
(Reaktionszeit: 315 Tage; T=190°C; pH=4,6)

	Cs	Sr	Eu	U	Am	Pu
Filtrat (Porenweite: 450 nm)	4,5 E-5	2,3 E-5	3,7 E-9	4,9E-4	5,6 E-6	5,1 E-7
Ultrafiltrat (Porenweite: 1,8 nm)	2,9 E-5	2,0 E-5	4,9 E-9	4,1 E-4	7,2 E-6	6,8 E-8

Korrosion von abgebranntem Kernbrennstoff in Gorlebenlauge

Die in den Experimenten zur Korrosion von abgebranntem Kernbrennstoff durch Ultrafiltration beobachteten Anteile kolloidaler Actinidenspezies sind in Abhängigkeit von der Korrosionszeit in Abb. 6 aufgezeigt.

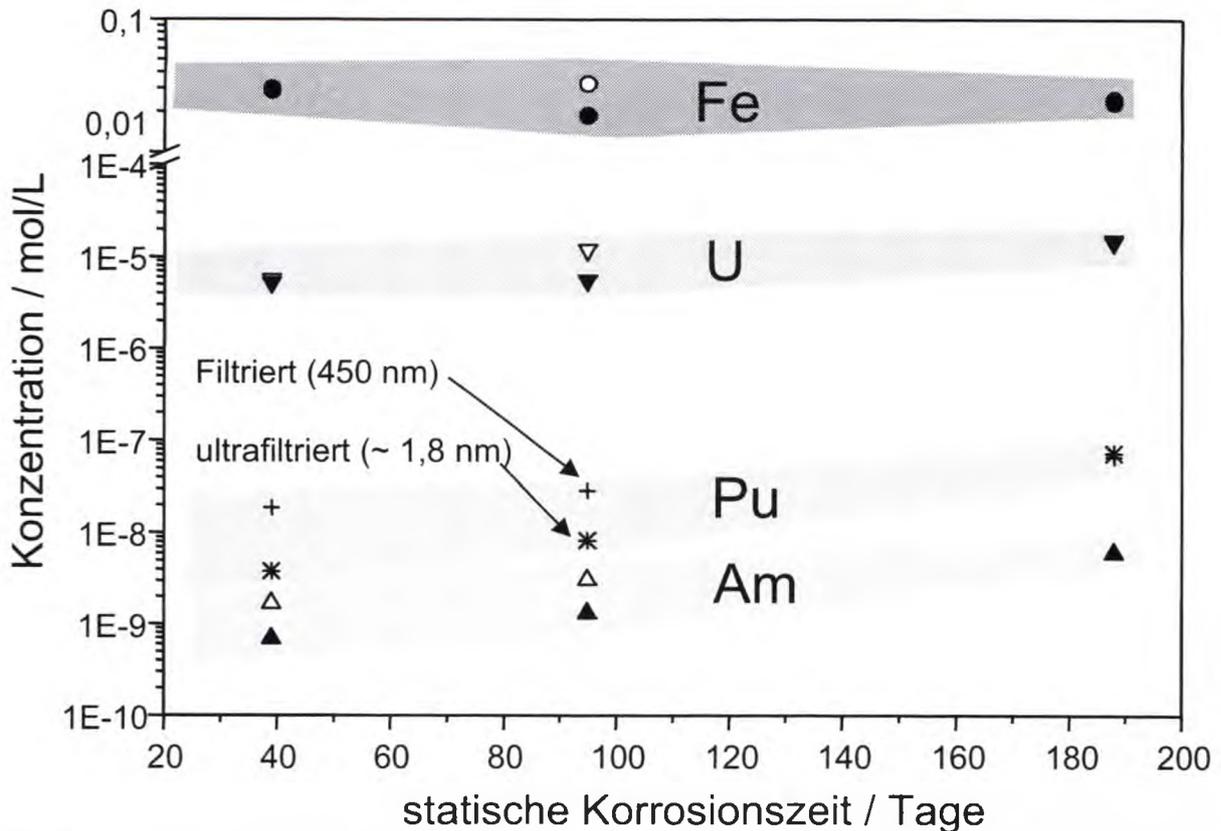


Abb. 6 Gemessene Actiniden- und Eisenkonzentrationen während der Korrosion von abgebranntem Kernbrennstoff. Offene Symbole entsprechen den Konzentrationen in den filtrierten Proben, ausgefüllte denen der ultrafiltrierten.

Wie bereits in den entsprechenden Korrosionsexperimenten in simulierten Laugen treten anfänglich insbesondere für Pu und Am deutliche Kolloidanteile auf, die jedoch nach 190 Tagen vollständig verschwunden sind. Überraschend ist hierbei, dass im Gegensatz zu den Experimenten in simulierten Laugen nach 190 Tagen selbst für Am(III) keine Kolloidanteile mehr bestimmbar waren. Für Am(III) wurden fast in allen Brennstoffkorrosionsexperimenten mit simulierten Salzlauge erhebliche Kolloidanteile gefunden. Die Bildung von Fe-Kolloiden ist in Abb. 6 mitaufgeführt. Auch hier sind nach 190 Tagen durch Ultrafiltration keine Kolloide mehr nachweisbar. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass (1) die Experimente weitgehend erfolgreich unter Ausschluss von Luftsauerstoff durchgeführt werden konnten und (2) dass die Stabilität anfänglich gebildeter Actinidenkolloide gering ist und die mittels Ultrafiltration detektierbaren kolloidalen Actinidenspezies nach einigen Monaten durch Agglomeration/Sedimentation bzw. Sorption an Oberflächen aus der Lösung entfernt werden.

Generell bleibt die Aussagekraft solcher Korrosionsexperimente im geschlossenen Laborsystem bzgl. einer Kolloidrelevanz beschränkt. Die bereits in ähnlichen Experimenten gemachten Beobachtungen werden jedoch bestätigt: Das Auftreten kolloidaler Spezies ist

abhängig vom Korrosionsfortschritt und nimmt i.allg. mit zunehmender Zeit ab. Tri- und tetravalente Actiniden – zu diesen gehört unter bestimmten Redoxbedingungen Pu – neigen wegen ihrer geringen Löslichkeit und starken Neigung zu Hydrolyse und Polymerisation am stärksten zu Kolloidbildung.

5. Experimentelle Untersuchungen zur Kolloidstabilität in salinen Lösungen

Aus den in Korrosionsexperimenten gemachten Beobachtungen ergibt sich als Konsequenz, dass der Stabilität auftretender Kolloide eine ganz entscheidende Bedeutung zukommt. Alle bisherigen Experimente weisen darauf hin, dass die auftretenden Kolloide bei hohen Salzkonzentrationen eine geringe Lebensdauer besitzen und ihre Konzentration mit zunehmender Reaktionsdauer geringer wird. Aus diesem Grund wurden Untersuchungen zur Stabilität von Modellkolloiden in Abhängigkeit von der Salzkonzentration durchgeführt, um auch quantitative Aussagen machen zu können.

Dazu wurden zwei Arten von Modellkolloiden ausgewählt, die einerseits gut charakterisiert und andererseits als Modellspezies für die unter Endlagerbedingungen relevanten Kolloide dienen können.

- ZrO_2 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 140 nm dient als Modellkolloid für Pu(IV)-Eigenkolloide. Die Analogie beruht auf der ähnlichen Chemie der tetravalenten Zr- und Pu-Ionen und auf den ähnlichen Oberflächenladungseigenschaften der entsprechenden Oxide. Ihre Ladungsnullpunkte liegen jeweils im Bereich $pH_{icp} \sim 7-9$ (siehe Tabelle). Für die in den hier beschriebenen Experimenten verwendete ZrO_2 -Kolloide wurde ein Wert für pH_{icp} von 8.3 bestimmt (Abb. 7).

Tab. 7 Ladungsnullpunkte (pH_{icp}) unterschiedlicher Oxide [34]

Me-oxide/hydroxide	pH_{icp}
Fe(III)O(OH)	7 - 8.5
Fe ₂ O ₃	5 - 9
Al ₂ O ₃	5 - 9
PuO ₂	8.5 - 9
ZrO ₂	6.7 - 10
ThO ₂	7 - 9.5
UO ₂ -U ₃ O ₈	3.5 - 6.6

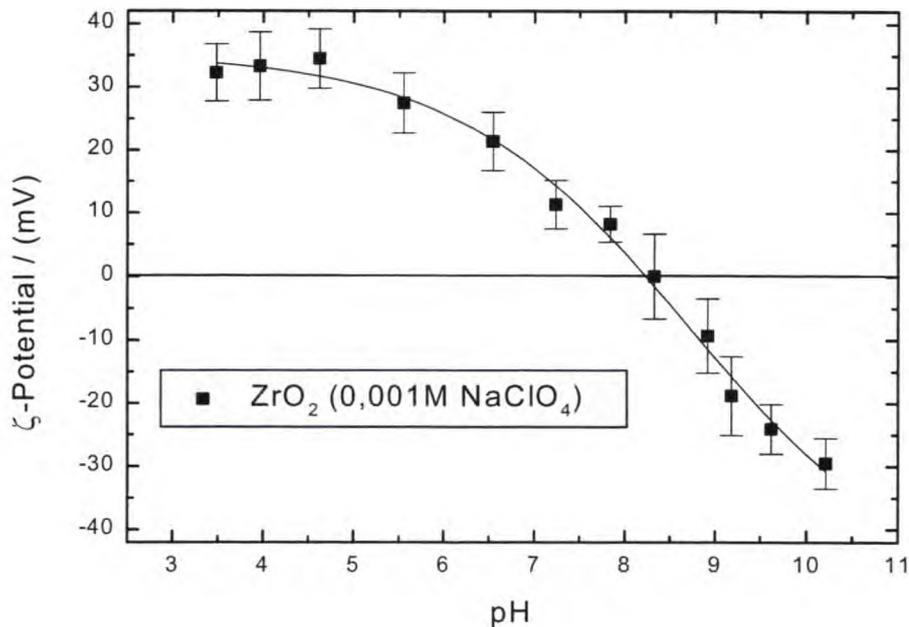


Abb. 7. ζ-Potential von ZrO₂-Kolloiden in 0.001M NaClO₄-Lösung in Abhängigkeit vom pH

- Silica-(SiO₂)-Kolloide stellen einen wesentlichen Anteil der in Grundwässern vorkommenden kolloidalen Bestandteile dar [3]. Darüberhinaus sind sie als mögliche kolloidale Produkte der Glaskorrosion von Bedeutung [35]. Ihre kolloidalen Eigenschaften können sich jedoch deutlich von dem anderer Metalloxidkolloide unterscheiden. So berichtet z.B. I.Triay et al. von einem idealen Stabilitätsverhalten von Silica-Kolloiden, wie man es von ausschließlich ladungsstabilisierten hydrophoben Kolloiden erwartet [36], während andere Autoren ungewöhnlich hohe kolloidale Stabilitäten für Silicakolloide finden [37]. Die in dieser Arbeit verwendeten nicht-porösen Silicapartikel besitzen einen Ladungsnullpunkt von $\text{pH}_{\text{icp}} \sim 2$ (siehe Abb. 8) und einen mittleren Teilchendurchmesser von 125 nm.

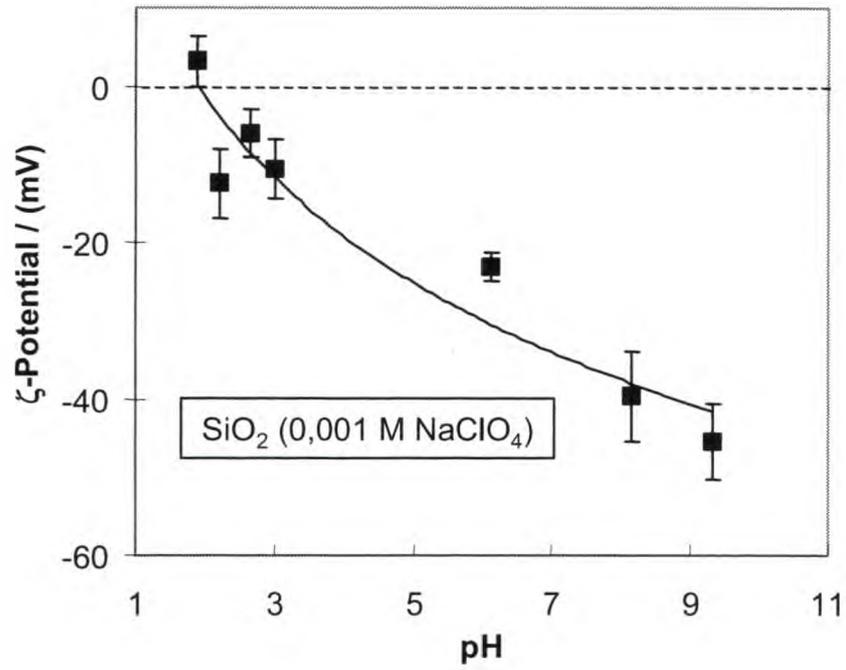


Abb. 8 ζ -Potential von SiO_2 -Kolloiden (Aerosil 380) in 0.001M NaClO_4 -Lösung in Abhängigkeit vom pH

Stabilität von ZrO_2 -Kolloiden

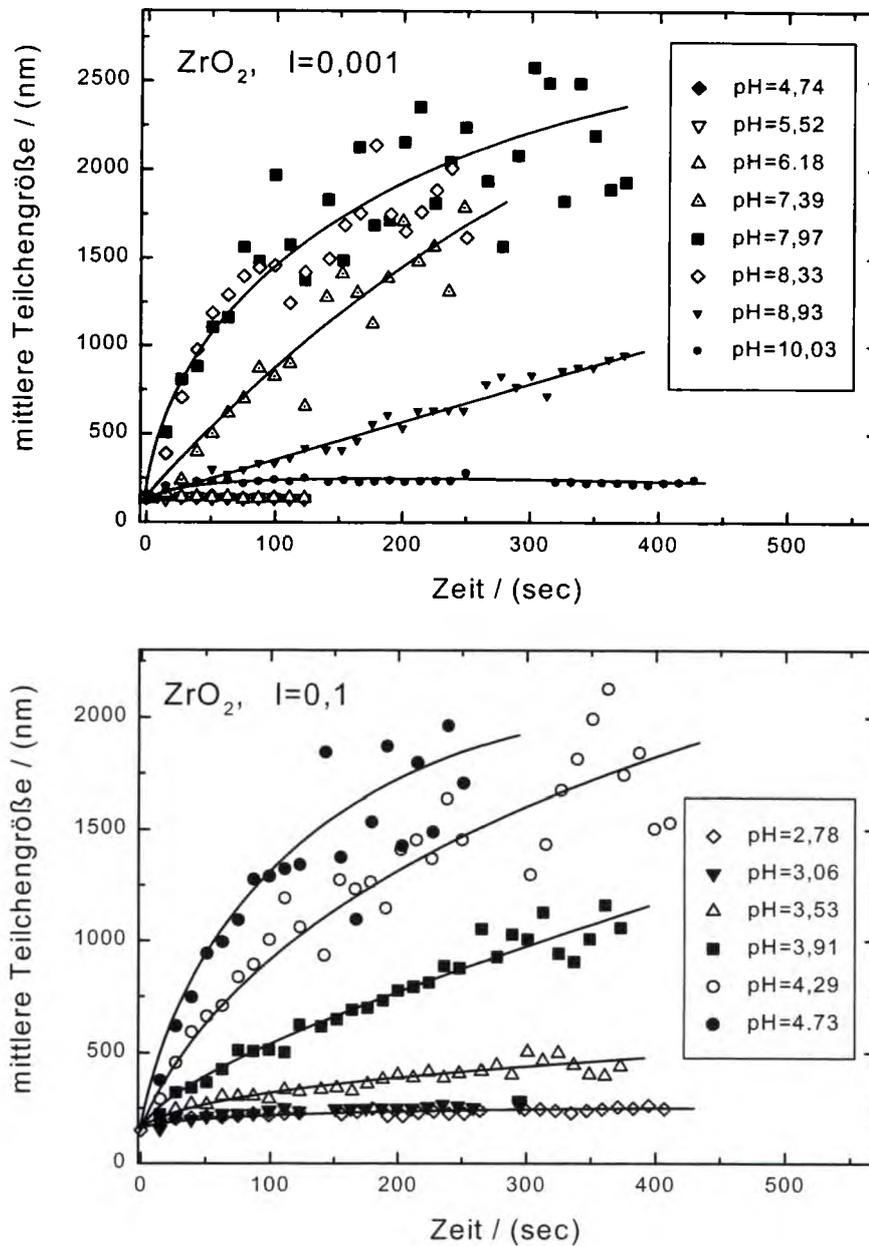


Abb. 9 Zeitliches Agglomerationsverhalten von ZrO_2 -Kolloiden in Abhängigkeit vom pH-Wert für die Ionenstärke $I=0.001M$ (oben) und $I=0.1M$ (unten)

Die ZrO_2 -Partikel verhalten sich wie erwartet als typisch hydrophobe Kolloide. Die Agglomerationsrate, zu erkennen in Abb. 9 am Anstieg des mittleren Teilchendurchmessers, steigt bei Annäherung an den Ladungsnullpunkt und mit ansteigender Ionenstärke an. Die aus den gemessenen anfänglichen Agglomerationsraten berechneten Stabilitätsverhältnisse W (siehe Glg. 1) in Abhängigkeit von pH und Ionenstärke (NaCl) sind in Abb. 10 aufgetragen. Daraus ist zu erkennen, dass bereits bei Ionenstärken von 0,1 mol/L NaCl praktisch über den

gesamten für Glas- und Brennstoffkorrosion relevanten pH-Bereich keine Ladungsstabilisierung mehr existiert. Die Agglomeration erfolgt in diesem Fall diffusionskontrolliert und kann durch die Smoluchowski-Gleichung (Glg. 4) beschrieben werden.

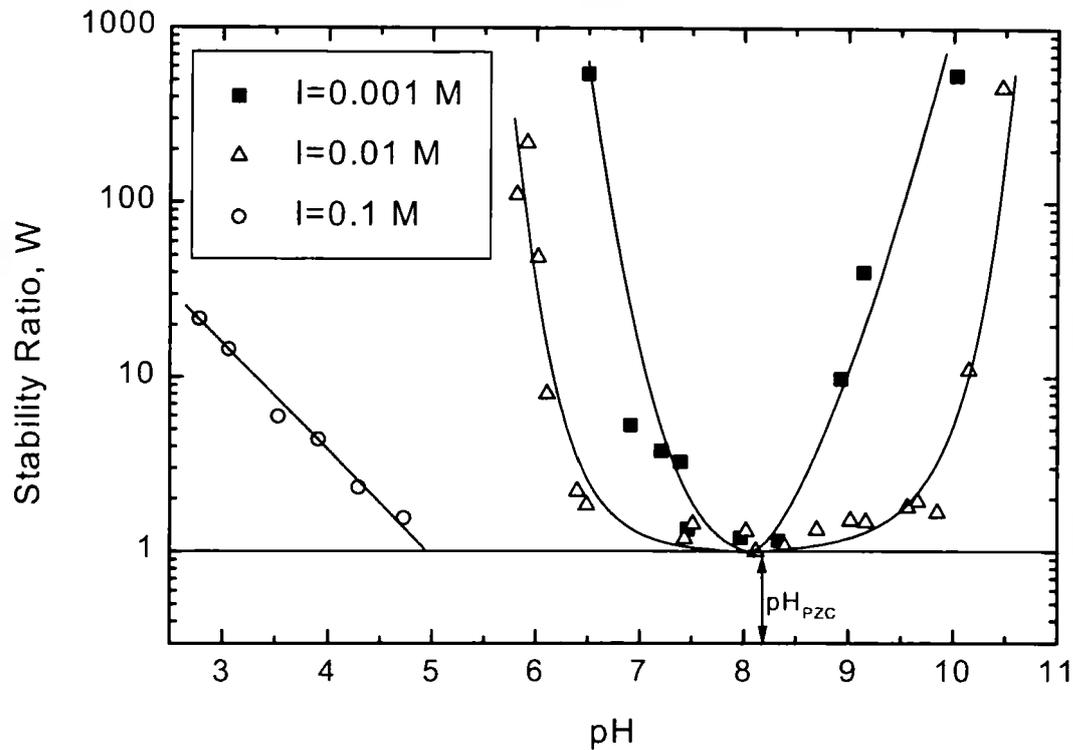


Abb. 10: Stabilitätsverhältnisse W für ZrO_2 -Kolloide (0.4 g/L) bei $I = 0.1, 0.01, 0.001$ M NaCl

Stabilität von SiO_2 -Kolloiden

Die aus einer über mehrere Wochen gealterten SiO_2 -Suspension angesetzten Dispersionen wiesen eine im Vergleich zu den ZrO_2 -Kolloiden erstaunlich hohe Stabilität auf. Erst nach 30 Tagen ist trotz einer NaCl-Konzentration von 1 mol/L eine merkliche Agglomeration messbar. Das Agglomerationsverhalten ist annähernd unabhängig vom pH und verändert sich nur unwesentlich selbst in der Nähe des Ladungsnullpunkts. Im Unterschied zu den Arbeiten von I. Triay et al. [36] liegen bei den hier untersuchten Silicakolloiden offensichtlich keine hydrophoben Spezies vor. Das beobachtete Verhalten ist jedoch aus der Literatur bekannt und wird auf die Hydrophilie des Silica und sterische Stabilisierungseffekte zurückgeführt [37].

In Gegenwart von 1 mol/L Mg^{2+} tritt eine deutliche Agglomeration auf, während bei der äquivalenten Konzentration an Ca^{2+} augenblickliche Ausfällung beobachtet wird. Die beschleunigte Reaktion in Gegenwart von Mg^{2+} und Ca^{2+} ist vermutlich auch auf Brückenbildung durch mehrwertige Kationen zurückzuführen. Aus den experimentellen Befunden ist zu schließen, dass in $MgCl_2$ -reichen Laugen, wie sie in Gorleben gefunden werden, auch hydrophile Silica-Kolloide, wie sie für die hier beschriebenen Experimente verwendet wurden, über längere Zeiträume nicht stabil sind.

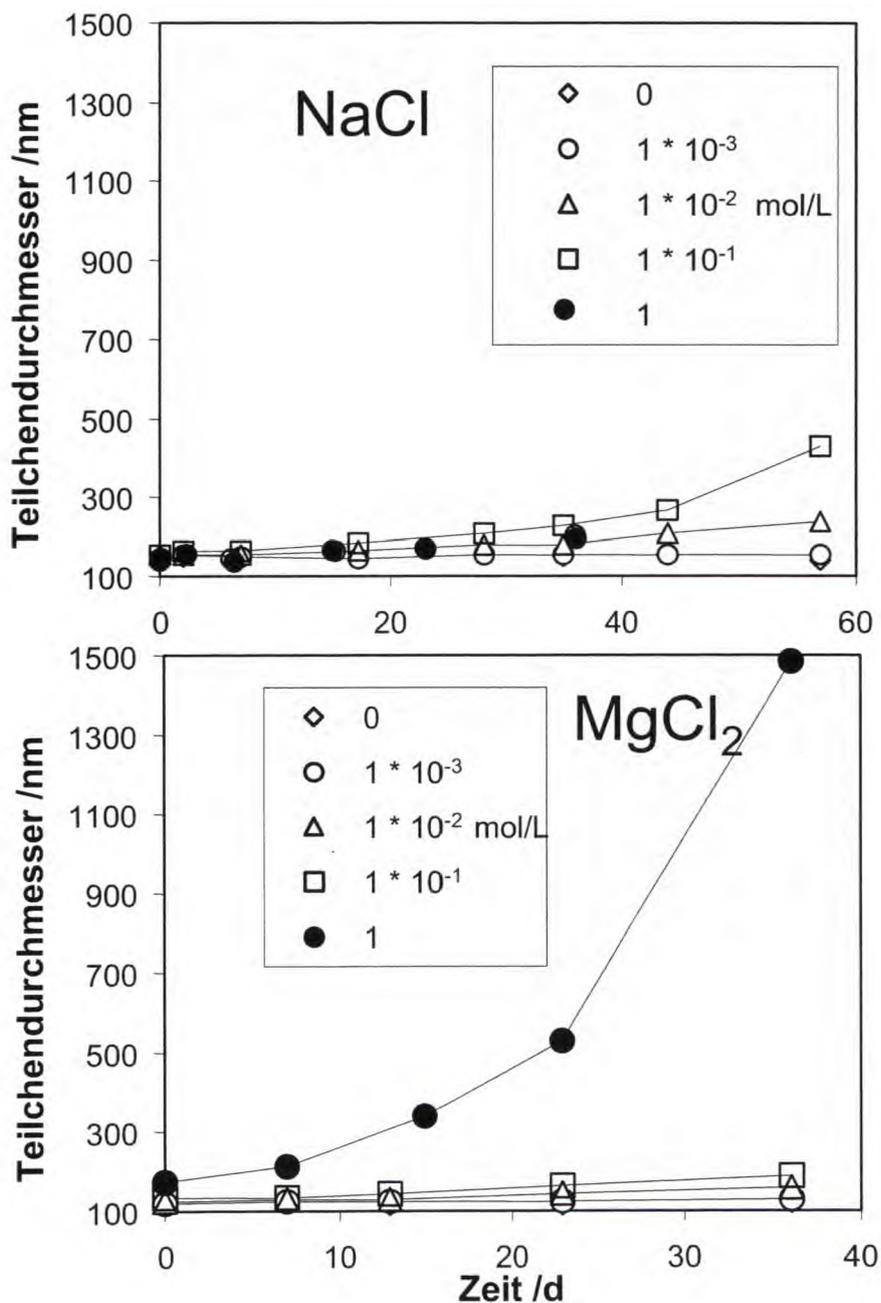


Abb.11 Veränderung der mittleren Teilchendurchmessers von SiO_2 -Kolloiden (Aerosil 380) mit der Zeit in Abhängigkeit von der NaCl und $MgCl_2$ -Konzentration (pH=4).

6. Schlussfolgerungen und Diskussion

Wie bereits oben diskutiert, weisen Glas- und Brennstoffkorrosionsexperimente in Salzlaugen darauf hin, dass kolloidale Radionuklidspezies eine geringere Rolle spielen als in entsprechenden Experimenten mit Lösungen geringer Ionenstärke. Die in einigen Experimenten in hochsalinen Lösungen detektierten Kolloidspezies treten in erster Linie bei den drei- und vierwertigen Actiniden auf und ihre Konzentrationen nehmen i.allg. mit zunehmender Reaktionsdauer ab. Da sie im Laufe einer Auflöse-(Korrosions-)reaktion entstehen, können nur qualitative Aussagen zu ihrer Relevanz gemacht werden. Eine quantitative Aussage bzgl. ihrer Stabilität ist nicht möglich.

Die Experimente mit Modellkolloiden zeigen, dass hydrophobe Metalloxidkolloide in hochsalinen Laugen keinerlei Stabilität aufweisen. Ihr Agglomerationsverhalten kann daher mit einem einfachen kinetischen Ansatz beschrieben werden (siehe Glg. 3 und 4). Die auf diese Weise im INE bestimmten absoluten Agglomerationsraten für ZrO_2 liegen in derselben Größenordnung, wie diejenigen, die in der Literatur für Hämatitkolloide [38] angegeben werden. Zusätzlich wurden die ebenfalls im INE experimentell bestimmten Raten für ein weiteres Metalloxidkolloid Al_2O_3 in Tab. 8 mitaufgeführt. Die experimentell bestimmten Raten liegen ähnlich bzw. höher als sie theoretisch mit der Smoluchowski-Gleichung (Glg. 4a) berechnet werden. Dies liegt einerseits daran, dass die Voraussetzungen, unter denen die Smoluchowski Gleichung gültig ist –monomodale Größenverteilung und sphärischer Partikel -, nur annähernd erfüllt sind. Andererseits ist bekannt, dass auch die Oberflächenmorphologie die Agglomerationsraten beeinflussen kann [38]. Im Fall der in dieser Arbeit verwendeten Kolloide liegen bereits durch den Herstellungsprozess bedingt Agglomerate mit relativ hoher Oberflächenrauigkeit vor.

Tab. 8 Agglomerationsraten für unterschiedliche Metalloxidkolloide (T=298 K, $\eta=0,008904$ P)

	ZrO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 (glatt)*	Fe_2O_3 (rauh)*
k_{II} [m^3/s]	5,9 E-18	8,8E-18	1,5E-18	3,5E-18
$k_{II\ smol}$ [m^3/s]	6,16E-18			
$t_{1/2}$ (Glg. 5) (bei einer Startkonzentration von 10^{14} Pt/ m^3)	0,019 d			

* Daten aus der Literatur [38]

Halbquantitative Abschätzung der Kolloidrelevanz in Salzlaugen

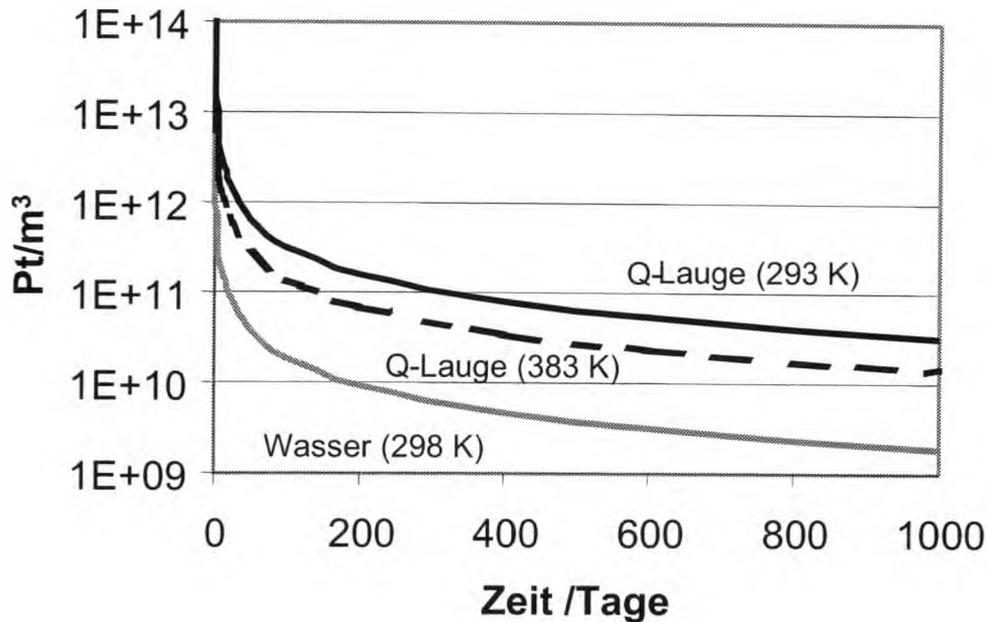


Abb. 12 Geschätzte zeitliche Abnahme der Partikelkonzentration in Wasser und Gorlebenlauge bei zwei verschiedenen Temperaturen

Aus Glg. 4b lässt sich ableiten, dass die Kolloidagglomeration sowohl von Temperatur als auch von Viskosität des Mediums abhängig sind. Bei Annahme einer Partikelkonzentration von 10^{14} Pt/m³, das entspricht einer Partikelkonzentration, wie man sie in kolloidarmen Grundwässern findet [3], ist mit Hilfe der nach Glg. 4b berechneten Smoluchowski-Rate die zeitliche Konzentrationsabnahme aller primär vorhandenen sowie durch Agglomeration entstandenen Partikel in Abb. 12 aufgetragen. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die hier durchgeführten Rechnungen auf stark vereinfachten Annahmen beruhen und daher nur halbquantitative Interpretationen erlauben. Dennoch ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

- Aufgrund der höheren Viskosität von 0,152 P (bei 293 K) [39] verlangsamen sich die Kolloidagglomerationsraten in einer konzentrierten Q-Lauge um mehr als eine Größenordnung (von $1,23 \cdot 10^{-17}$ m³/s in Wasser auf $7,10 \cdot 10^{-19}$ m³/s in Q-Lauge).
- Bei Annahme einer Temperatur von 110°C in der Umgebung von wärmeproduzierendem hochaktiven Abfall erhöht sich die Rate etwa um den Faktor 2.
- Aufgrund obiger kinetischer Überlegungen kann vorausgesagt werden, dass unter destabilisierenden Bedingungen selbst nach sehr langen Zeiträumen, die über die im Labor beobachtbaren hinausgehen, Kolloidpopulationen vorhanden sind.

Dies erklärt zum Teil die Probleme, die bei dem Versuch entstehen, eine quantitative Aussage über Kolloidkonzentrationen im Nahfeld eines nuklearen Endlagers aufgrund experimenteller Untersuchungen machen zu wollen. Die in Abfallkorrosionsexperimenten auch in hochkonzentrierten Laugen experimentell bestimmbaren Kolloide sind teilweise durch solche kinetischen Effekte bedingt.

Rechnungen zeigen, dass die Kolloidkonzentrationen nach Zeiträumen von wenigen Tagen nur noch unwesentlich von der Anfangskonzentration abhängen. Selbst um Größenordnungen höhere Anfangskonzentrationen verändern die nach einigen Tagen messbaren Partikelkonzentrationen nur unwesentlich. Nimmt man an, dass bei der Korrosion einer Abfallform 10^{14} PuO_2 -Kolloide pro m^3 mit einem Durchmesser von 100 nm entstehen, bedeutet dies, dass in einer konzentrierten Salzlauge nach 1000 Tagen noch ca. $3 \cdot 10^{10}$ Pt/m^3 verbleiben. Nimmt man weiterhin an, dass die Kolloidagglomerate ab einer Größe von ca. 500 nm nicht mehr mobil sind, sondern Sedimentation und Filtration unterliegen, kann man die kolloidal in Lösung verbleibende Pu-Konzentration abschätzen. Unter diesen Annahmen entspricht diese Partikelkonzentration bei einer Dichte von PuO_2 , $\rho = 11,46 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [40] einer Pu-239 Konzentration von ca. $1 \cdot 10^{-9}$ mol/L ($9,9 \cdot 10^5$ Pt/l , $d < 500$ nm) und liegt damit in der Größenordnung der bei Brennstoffkorrosionsexperimenten in synthetischen Laugen gemessenen Pu-Konzentrationen [12]. Die in Brennstoffkorrosionsexperimenten bzw. Glaskorrosionsexperimenten in Gorlebenlauge gemessenen Konzentrationen an Pu liegen deutlich höher ($c_{(\text{Pu})} \sim 10^{-7}$ mol/L) [31, 32]. Eine Identifizierung der Oxidationsstufen der Pu-Spezies in diesen Lösungen steht noch aus. Nach 10 Jahren lägen entsprechend noch $8,1 \cdot 10^4$ Pt/l vor mit einer Gesamt - Pu-Kolloidkonzentration von $7 \cdot 10^{-11}$ mol/l. Die Abschätzung erfolgte unter der Annahme, dass die Agglomerate eine dichteste Kugelpackung bilden (Dichte: 0,74). Damit befinden sich in einem Agglomerat mit einem Durchmesser von 500 nm ca. 90 Primärteilchen. Die Konzentration an Kolloiden mit einem Durchmesser < 500 nm wurde nach [10] berechnet. In all diesen Überlegungen sind Sorptionsreaktionen kolloidaler Radionuklidspezies an Oberflächen von Salz, Behälterkorrosionsprodukten und Sekundärmineralien nicht berücksichtigt. Aus der Literatur ist bekannt, dass kolloidale Plutoniumspezies sehr stark an mineralischen Oberflächen sorbieren können [41]. Solche Reaktionen führen zu einer weiteren Reduktion potentiell mobiler Kolloidspezies.

Aufgrund dieser groben halbquantitativen Abschätzungen sollten Actinidenkolloide über längere Zeiträume zur Gesamtkonzentration der aus hochradioaktiven Abfallformen

„gelöster“ Spezies in hochkonzentrierten Gorlebensalzlaugen einen eher geringfügigen Beitrag liefern.

Dennoch kann damit die Frage nach einer Kolloidrelevanz im Nahfeld eines Endlagers noch nicht endgültig beantwortet werden. Unsicherheiten der oben gemachten Schlussfolgerungen bestehen im wesentlichen in folgenden Punkten:

- Über andere Stabilisierungsmechanismen wie z.B. sterische Stabilisierung durch Anwesenheit von organischen Polyelektrolyten bzw. Kolloidstabilisierung durch Veränderung der Oberfläche bei Wasserkontakt (Gelbildung) ist bislang zu wenig bekannt, um quantitative Aussagen machen zu können.
- Wenig ist bekannt über Kolloidagglomeration bei niedrigen Kolloidkonzentrationen bzw. über die Reversibilität der Agglomerationsreaktion.
- In neuesten Untersuchungen zur Löslichkeit tetravalenter Actinidenoxide/hydroxide konnte mit der LIBD gezeigt werden, dass Kolloide auch bei höheren Ionenstärken bis zu 0,5 mol/L einen wesentlichen Anteil der „gelösten“ Spezies darstellen können [42]. Über die Art und Eigenschaften dieser Kolloide herrscht jedoch noch Unklarheit.

Aufgrund der in Laborexperimenten zur Brennstoff- und HAW-Glaskorrosion gemessenen Anteile von kolloidalen Bestandteilen an der Gesamtkonzentration gelöster Radionuklidspezies und der obigen Abschätzung der Stabilität solcher Radionuklidkolloide aufgrund kinetischer Überlegungen, sollten über lange Zeiträume im Nahfeld eines nuklearen Endlagers im Salinar nur geringe Kolloidanteile auftreten. Jedoch auch geringe Kolloidanteile können wegen ihrer großen Mobilität und bei unretardiertem Transport eine durchaus relevante Rolle bei der Radionuklidfreisetzung einnehmen (siehe z.B. [43]).

Wegen der oben aufgeführten verbleibenden Unsicherheiten sind für eine endgültige Aussage zur Relevanz der Kolloide weitergehende Untersuchungen erforderlich.

7. Literatur

- [1] T.M. Ahn, Long-Term Kinetic Effects and Colloid Formations in Dissolution of LWR Spent Fuels, U.S. Nuclear Regulatory Commission (1996), NUREG-1564
- [2] J.I.Kim, B.Delakowitz, P.Zeh, D.Klotz, D.Lazik, *Radiochim.Acta* 66/67 (1994), 165-171
- [3] C.Degueldre, H.R. Pfeiffer, W.Alexander, B.Wernli, R. Bruetsch, *Appl.Geochem.* 11 (1996), 677-695
- [4] C.Degueldre, R.Grauer, A.Laube, A.Oess, H.Silby, *Appl.Geochem.* 11 (1996), 710
- [5] F.J. Scherbaum, R. Knopp, J.I. Kim, *Appl. Phys. B* 63 (1996), 299-306
- [6] J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science, Volume I: Fundamentals*, Academic Press (1991)
- [7] R. Kretzschmar, H. Holthoff, H. Sticher, Influence of pH and Humic Acid on Coagulation Kinetics of Kaolinite: A Dynamic Light Scattering Study, *J.Coll.Interface Sci.* 202 (1998), 95-103
- [8] W. Dörfler, *Kolloidchemie*, Verlag Chemie, Weinberg
- [9] J. W. Virden, J. C. Berg, *J. Coll. Interface Sci.* 149 (1992), 528-535
- [10] D. F. Evans, H. Wennerström, *The Colloidal Domain – Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*, Verlag Chemie, Weinheim, 1994, p.339-344
- [11] J.I.Kim, *MRS Bull.* XIX (1994), 47-52
- [12] B. Grambow, A. Loida, P. Dressler, H. Geckeis, J. Gago, I. Casas, J. de Pablo, J. Gimenez, M.E. Torrero, Chemical reaction of fabricated and high burn-up spent UO₂ fuel with saline brines, European Atomic Energy Community (1997), EUR 17111, pp. 166
- [13] J. Quinones, B. Grambow, A. Loida, H. Geckeis, *J. Nucl. Mat.* 238, (1996), 38-43
- [14] P. Diaz Arocas, J. Garcia-Serrano, J. Quinones, H. Geckeis, B. Grambow, *Radiochim. Acta* 74, (1996), 51-58
- [15] T. Avocat, Les Mecanismes de corrosion en phase aqueuse du verre nucleaire R7T7. Approche experimentale. Essai de modelisation thermodynamique et cinetique, These, Universite Louis Pasteur de Strasbourg (1991)
- [16] B. Luckscheiter, B. Grambow, presented at the MRS symposium, Oct. 1997, Davos, Switzerland
- [17] B. Grambow, E. Smailos, H. Geckeis, R. Müller, H. Hentschel, *Radiochim. Acta* 74 (1996), 149-153

- [18] P. Zhao, S. A. Steward, Literature Review of Intrinsic Actinide Colloids Related to Spent Fuel Waste Package Release Rates, Lawrence Livermore National Laboratory Report, UCRL-ID-126039, Jan. 1997
- [19] T.M. Ahn, Long-Term Kinetic Effects and Colloid Formations in Dissolution of LWR Spent Fuels, U.S. Nuclear Regulatory Commission, NUREG-1564, Nov. 1996
- [20] H.Geckeis, B.Grambow, A.Loida, B.Luckscheiter, E. Smailos, J.Quinones, *Radiochimica Acta* (1998),
- [21] B.Grambow, R.Müller, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol. 176* (1990), 229-240
- [22] T.Könnecke, Entwicklung eines flexiblen nutzerfreundlichen Programmsystems für thermodynamische Berechnungen und Modellierungen an Elektrolytlösungen, Dissertation TU Bergakademie Freiberg (1995)
- [23] M.Kelm, E.Bohnert, *Radiochim.Acta* 74 (1996), 155-158
- [24] V.Neck, Th.Fanghänel, Kenntnisstand zur aquatischen Chemie und Thermodynamik von trivalenten Actiniden, Statusbericht 1998, PSP 213 532 100
- [25] Th.Fanghänel, J.I.Kim, P.Paviet, R.Klenze, W.Hauser, *Radiochim.Acta* 66/67 (1994), 81-87
- [26] B.Grambow, pers. Mitteilung
- [27] T.Kitamori, K.Yokose, M. Sakagami, T. Sawada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989), 1195
- [28] F.J. Scherbaum, R. Knopp, J.I. Kim, *Appl. Phys. B*, 63 (1996), 299-306
- [29] H. Schmidt-Kloiber, G. Paltauf, E. Reichel, *J. Appl. Phys.* 66 (1989), 4149
- [30] Stellungnahme 3 des Arbeitskreises HAW-Produkte des BmbF
- [31] B.Grambow, L.Kahl, H.Geckeis, E.Bohnert, A.Loida, W.Lutze, P.Dressler, R.Pejsa, Retention of Pu, Am, Np, and Tc in the corrosion of Cogema glass R7T7 in salt solutions, European Commission, Final Report (1997), EUR 17114
- [32] A. Loida, B. Luckscheiter, B. Kienzler, Korrosionsverhalten von HAW-Glas und abgebranntem Kernbrennstoff in Gorlebenlauge, (PSP-Nr.: 9G 213 532 100), Juli 1999
- [33] B. Grambow, W.Lutze, L. Kahl, H. Geckeis, E. Bohnert, A. Loida, P. Dressler, Long-Term Safety of Radioactive Waste Disposal: retention of Pu, Am, Np and Tc in the Corrosion of COGEMA Glass R7T7 in Salt Solutions – Final Report, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 5767, August 1996, p. 78
- [34] G.A Parks, *Chem. Rev.* 65, (1965) 177-198
- [35] E.C. Buck, J.K. Bates, *Appl. Geochem.*, 14, (1999), 635-653

- [36] I.R. Triay, C. Degueldre, A.O. Wistrom, C.R. Cotter, W.W. Lemons, Progress Report on Colloid-Facilitated Transport at Yucca Mountain, Los Alamos, National Laboratory, LA-12959-MS (1996)
- [37] R.K. Iler, The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons, New York (1979)
- [38] M. Schudel, S.H. Behrens, H. Holthoff, R. Kretzschmer, M. Borkovec, J. Colloids and Interface Sci., 196, 241-253 (1997)
- [39] Autorenkollektiv, Freiburger Forschungshefte: Chemisch und chemisch-technologische Untersuchungen zur Aufarbeitung von Carnallititen, A 628, VEB, Leipzig (1981)
- [40] Handbook of Chemistry and Physics, 55th edition, CRC Press, 1974
- [41] N. Lu, C.R. Cotter, H.D. Kitten, J. Bentley, I. R. Triay, Radiochimica Acta 83, (1998), 167-173
- [42] V. Neck, R. Müller, M. Bouby-Laliron, M. Altmaier, J. Rothe, M.A. Denecke, J.I. Kim, Solubility of amorphous Th(IV) hydroxide - application of LIBD to determine the solubility product and EXAFS for aqueous speciation, Migration 2001, Bregenz, *submitted to Radiochim. Acta*
- [43] R. Artinger, to be published