

# Migration von Technetium in natürlichem Tongestein

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

dem Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften

der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

**Maria Lübke**

geboren in Rüdersdorf

Mainz, 2015

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Datum der mündlichen Prüfung:

Für meine Eltern.

*The greatest glory in living lies not in never falling, but in rising  
every time we fall.*

*Nelson Mandela*



## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Verbundprojektes „*Rückhaltung endlagerrelevanter Radionuklide im natürlichen Tongestein und salinaren Systemen*“ (Förderkennzeichen: 02E10981), welches durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) gefördert wurde, angefertigt. Ziel war es, erstmals Erkenntnisse zur Wechselwirkung zwischen dem Spaltprodukt Technetium und einem natürlichen Tongestein im Hinblick auf ein Endlager für wärmeentwickelnde radioaktive Abfälle zu erlangen. Hierfür wurde der in der Nordschweiz vorkommende Opalinuston aus Mont Terri als Referenzmaterial verwendet. Das Nuklid Technetium-99 liefert auf Grund seiner langen Halbwertszeit einen signifikanten Beitrag zur Radiotoxizität abgebrannter Brennelemente für mehr als tausend Jahre. Im Falle einer Freisetzung aus den Lagerbehältern wird die Geochemie des Technetiums von seiner Oxidationsstufe bestimmt, wobei lediglich die Oxidationsstufen +IV und +VII von Relevanz sind. Auf Grund seiner hohen Löslichkeit und geringen Affinität zur Sorption an Oberflächen von Mineralien ist Tc(VII) die mobilste und somit auch gefährlichste Spezies. Entsprechend lag der Fokus dieser Arbeit auf Diffusionsexperimenten dieser mobilen Spezies sowie auf dem Einfluss von Eisen(II) auf die Mobilität und die Speziation des Technetiums.

Die Wechselwirkung zwischen Technetium und Opalinuston wurde in Sorptions- und Diffusionsexperimenten unter Variation verschiedener Parameter (pH-Wert, Zusatz verschiedener Reduktionsmittel, Einfluss von Sauerstoff, Diffusionsweg) untersucht. Im Zuge dieser Arbeit wurden erstmals ortsaufgelöste Untersuchungen zur Speziation des Technetiums an Dünnschliffen und Bohrkernen durchgeführt. Dabei konnten ergänzend zur Speziation auch Informationen über die Elementverteilung und die kristallinen Mineralphasen nahe lokaler Anreicherungen des Radionuklides gewonnen werden. Zusätzlich erlaubten Untersuchungen an Pulverproben die Bestimmung der molekularen Struktur des Technetiums an der Tonoberfläche.

Sowohl die Kombination der oben aufgeführten Sorptionsexperimente mit spektroskopischen Untersuchungen als auch die Diffusionsexperimente zeigten unter Sauerstoffausschluss eine Reduktion von Tc(VII) zu immobilen Tc(IV)-Spezies. Weiterhin konnte die Bildung eines Tc(IV)-Sorptionkomplexes an der Tonoberfläche gezeigt werden. Im Hinblick auf ein Endlager in Tongestein sind diese Ergebnisse positiv zu bewerten.



## Abstract

The present work was performed within the joint research project “*Retention of repository relevant radionuclides in argillaceous rocks and saline systems*” (contract no.: 02E10981), funded by the Federal Ministry for Economic Affairs and Energy (BMWi). The aim was to obtain first insights into the interaction of the long-lived fission product technetium and natural clay with regard to a repository for high-level nuclear waste. For this purpose Opalinus Clay from Mont Terri (northern Switzerland) was used as a reference material. The nuclide technetium-99 will contribute to the radiotoxicity of spent nuclear fuel for more than thousand years due to its long half-life. In case of a leakage of the storage vessels, the geochemistry of technetium is determined by its oxidation state, at which only the oxidation states +IV and +VII are relevant. Because of the high solubility and low affinity to sorption on surfaces of minerals, Tc(VII) is considered to be very mobile and thus the most hazardous species. The focuses of this study therefore are diffusion experiments with this mobile species and investigations of the effect of ferrous iron on the mobility and speciation of technetium.

The interaction of technetium and Opalinus Clay was studied in sorption and diffusion experiments varying several parameters (pH value, addition of reducing agents, effect of oxygen, diffusion pathways). In the course of this study spatially resolved investigations of the speciation have been performed on Opalinus Clay thin sections and bore cores for the first time. In addition to the speciation, further information regarding elemental distributions and crystalline phases near technetium enrichments were obtained. Supplementary investigations of powder samples allowed determining the molecular structure of technetium on the clay surface.

Both the combination of sorption experiments with spectroscopic investigations and the diffusion experiment exhibit a reduction of Tc(VII) to immobile Tc(IV) in the absence of oxygen. Furthermore, the formation of a Tc(IV) sorption complex was shown. With regard to a nuclear waste repository in clay these results are to be evaluated positively.





# Inhaltsverzeichnis

I.	Motivation und Zielsetzung .....	1
II.	Chemie von Technetium .....	6
II.1	Speziation von Technetium in wässriger Lösung.....	6
II.2	Wechselwirkung von Technetium mit Oberflächen .....	9
II.2.1	Allgemeines.....	9
II.2.2	Tongestein und Tonminerale .....	10
II.2.3	Wechselwirkung von Technetium mit Böden, Sedimenten und Tonmineralien.....	11
III.	Materialien und analytische Methoden.....	20
III.1	Opalinuston und Porenwasser.....	20
III.2	Radionuklidstammlösungen .....	23
III.2.1	Technetium-99.....	23
III.2.2	Tritium und Natrium-22 .....	23
III.3	Flüssigszintillationsmessungen.....	23
III.4	Röntgenphotoelektronenspektroskopie.....	24
III.5	Röntgenfluoreszenzanalyse und Röntgenbeugung .....	24
III.6	Röntgenabsorptionsspektroskopie .....	25
IV.	Experimentelles und Datenauswertung .....	33
IV.1	Effizienzbestimmung .....	33
IV.2	Batchexperimente.....	33
IV.3	Extraktion mit Tetraphenylarsoniumchlorid.....	36
IV.4	Eisenbestimmung .....	37
IV.5	Diffusionsexperimente .....	37
IV.6	Röntgenphotoelektronenspektroskopie.....	45
IV.7	Ortsaufgelöste Untersuchungen an Dünnschliffen und Bohrkernen.....	46

IV.7.1	Probenpräparation.....	46
IV.7.2	Messung und Datenauswertung .....	49
IV.8	Spektroskopische Untersuchungen an Pulverproben .....	51
IV.8.1	Probenpräparation.....	51
IV.8.2	Messung und Datenauswertung .....	52
V.	Ergebnisse und Diskussion.....	55
V.1	Effizienzbestimmung .....	55
V.2	Sorptionsexperimente .....	56
V.2.1	pH-Abhängigkeit der Sorption von $\text{TcO}_4^-$ an Opalinuston unter aeroben Bedingungen .....	56
V.2.2	Einfluss der Feststoffmenge auf die Sorption von $\text{TcO}_4^-$ an Opalinuston unter anaeroben Bedingungen .....	62
V.2.3	Einfluss von Eisen(II) auf die Sorption von $\text{TcO}_4^-$ an Opalinuston unter anaeroben Bedingungen .....	67
V.2.4	Einfluss weiterer Reduktionsmittel auf die Sorption von $\text{TcO}_4^-$ an Opalinuston unter anaeroben Bedingen .....	88
V.3	Diffusionsexperimente .....	90
V.3.1	Charakterisierung der Zellen.....	90
V.3.2	Diffusion von Technetium .....	91
V.4	Spektroskopische Untersuchungen .....	97
V.4.1	Ortsaufgelöste Studien an Dünnschliffen und Bohrkernen .....	97
V.4.2	XAFS-Spektroskopie an Pulverproben .....	117
VI.	Einfluss von Eisen(II)-haltigen Mineralien auf die Migration von Neptunium .....	132
VI.1	Einleitung.....	132
VI.2	Wechselwirkung von Radionukliden mit Fe(II)-Mineralien .....	135
VI.3	Experimentelles .....	137
VI.3.1	Radionuklidstammlösungen.....	137
VI.3.2	Mineralsynthese und Batchexperimente.....	138
VI.3.3	Spektroskopische Untersuchungen .....	139

---

VI.4 Ergebnisse und Diskussion .....	141
VI.4.1 Einfluss des Hintergrundelektrolyten .....	141
VI.4.2 Spektroskopische Untersuchungen .....	143
VII. Zusammenfassung und Ausblick .....	154
VIII. Literaturverzeichnis .....	159
IX. Abbildungsverzeichnis .....	175
X. Tabellenverzeichnis .....	181
XI. Anhang .....	183
XI.1 Effizienzbestimmung .....	183
XI.2 Änderung der Technetiumkonzentration an der Primärseite im Verlauf der Diffusionsexperimente .....	183
XII. Abkürzungen und Symbole .....	186



## I. Motivation und Zielsetzung

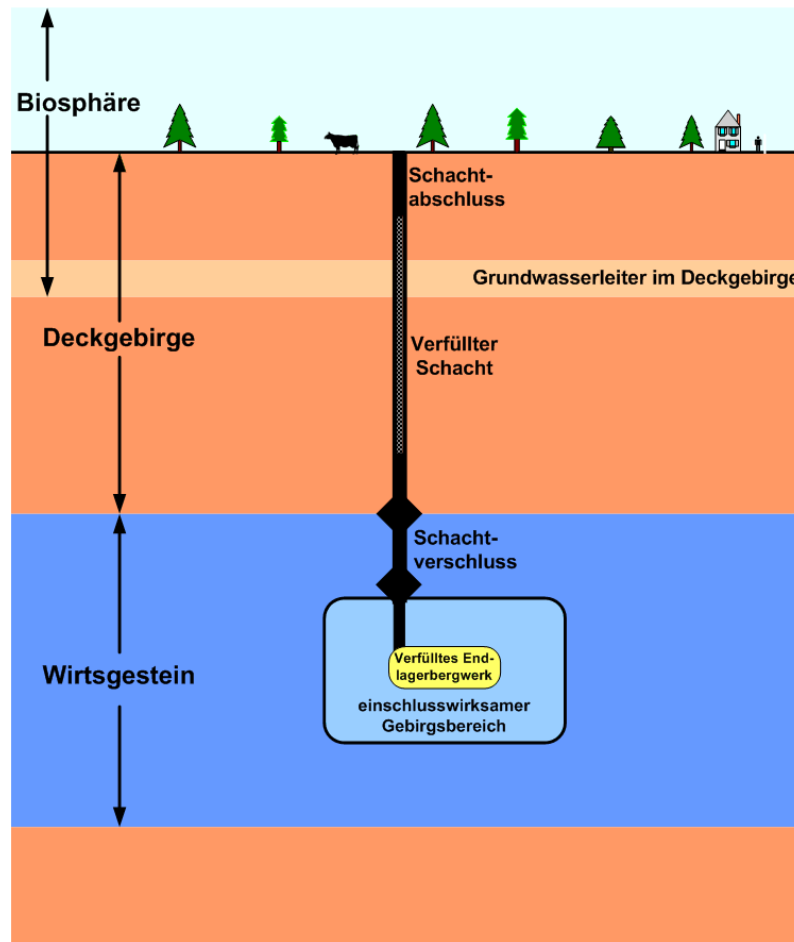
In Deutschland wird seit 1961, mit Inbetriebnahme des ersten Atomkraftwerkes Kahl, die Kernspaltung zur Stromerzeugung kommerziell genutzt. Mit Nutzung der Kernenergie ist die Frage zur Entsorgung der dabei anfallenden radioaktiven Abfälle (Spalt- und Aktivierungsprodukte) eng verknüpft. 2002 wurde der Ausstieg aus der Kernenergie bis zum Jahr 2022 beschlossen. Weiterhin wurde 2005 anschließend auch die Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente untersagt. Somit lässt sich die einzulagernde Abfallmenge gut abschätzen. Nach § 9a Abs. 3 des Atomgesetzes ist die Endlagerung radioaktiver Abfälle Aufgabe des Bundes. In Deutschland unterscheidet man zwischen Abfällen mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung (ungefähr 300000 m<sup>3</sup>, 0,1% der Gesamtaktivität) und wärmeentwickelnden Abfällen (ungefähr 22000 m<sup>3</sup>, 99,9% der Gesamtaktivität). Für die Abfälle der ersten Kategorie ist seit 2007 der Schacht Konrad als Endlager zugelassen. Für die wärme-entwickelnden Abfälle existiert derzeit noch kein Endlager [1, 2]. Einige für die Endlagerung wichtige Radionuklide sind in Tabelle I-1 aufgelistet. [3].

**Tabelle I-1:** Ausgewählte langlebige Spaltprodukte und Aktiniden sowie deren Halbwertszeiten [3]

Nuklid	Halbwertszeit (a)
Zr-93	$1,53 \cdot 10^6$
Tc-99	$2,13 \cdot 10^5$
I-129	$1,57 \cdot 10^7$
Np-237	$2,14 \cdot 10^6$
Pu-239	$2,41 \cdot 10^4$
Am-241	$4,33 \cdot 10^2$

In Deutschland ist die Lagerung der wärmeentwickelnden oder auch hoch-radioaktiven Abfälle in geologischen Formationen in Tiefen von 300 bis 1500 Metern vorgesehen. Das Ziel ist die nachsorgefreie, sichere Isolation der Abfälle für mindestens eine Million Jahre zu gewährleisten. Dieses Ziel soll durch ein Multibarrierensystem sichergestellt werden. Es besteht aus zwei Komponenten, der künstlichen Barriere und der geologischen Barriere. Bei der künstlichen Barriere handelt es sich um die Abfallbehälter (technische Barriere) und um Schachtverschlüsse (geotechnische Barriere). Die geologische Barriere ist die für die Endlagerung ausgewählte Gesteinsformation, im Folgenden Wirtsgestein genannt. Eine schematische Darstellung eines solchen

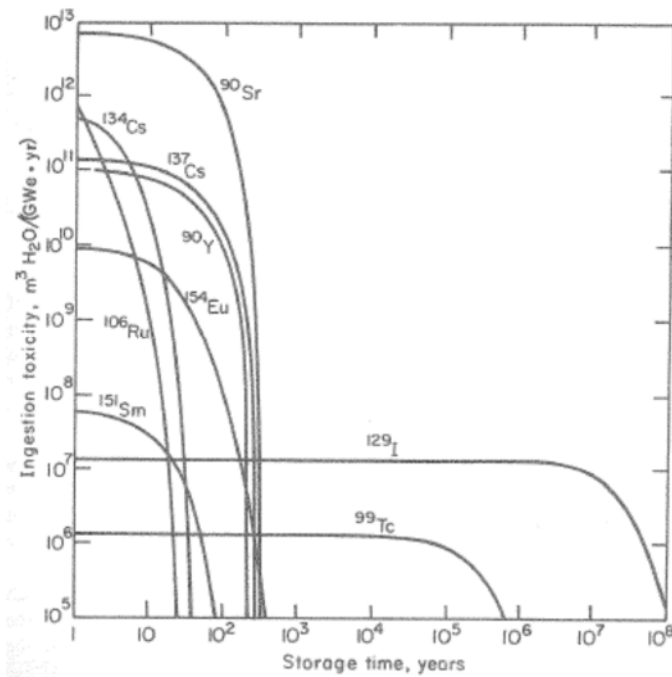
Endlagers nach Einlagerung der Abfälle und dem Verschluss der Schächte (Nachbetriebsphase) ist in Abbildung I-1 dargestellt.



**Abbildung I-1:** Schematische Darstellung eines verschlossenen Endlagerbergwerkes [1]

Ein wichtiges Kriterium für das Gefährdungspotential ist die (Radio)Toxizität der einzelnen Radionuklide. Abbildung I-2 zeigt den zeitlichen Verlauf der Toxizität im Fall einer Ingestion einiger langlebiger Spaltprodukte als Funktion der Lagerzeit [4]. Neben der Halbwertszeit ist für die Betrachtung zusätzlich die Strahlungsart, deren Energie, sowie die Resorption und Verweildauer des Nuklides im Körper wichtig [3].

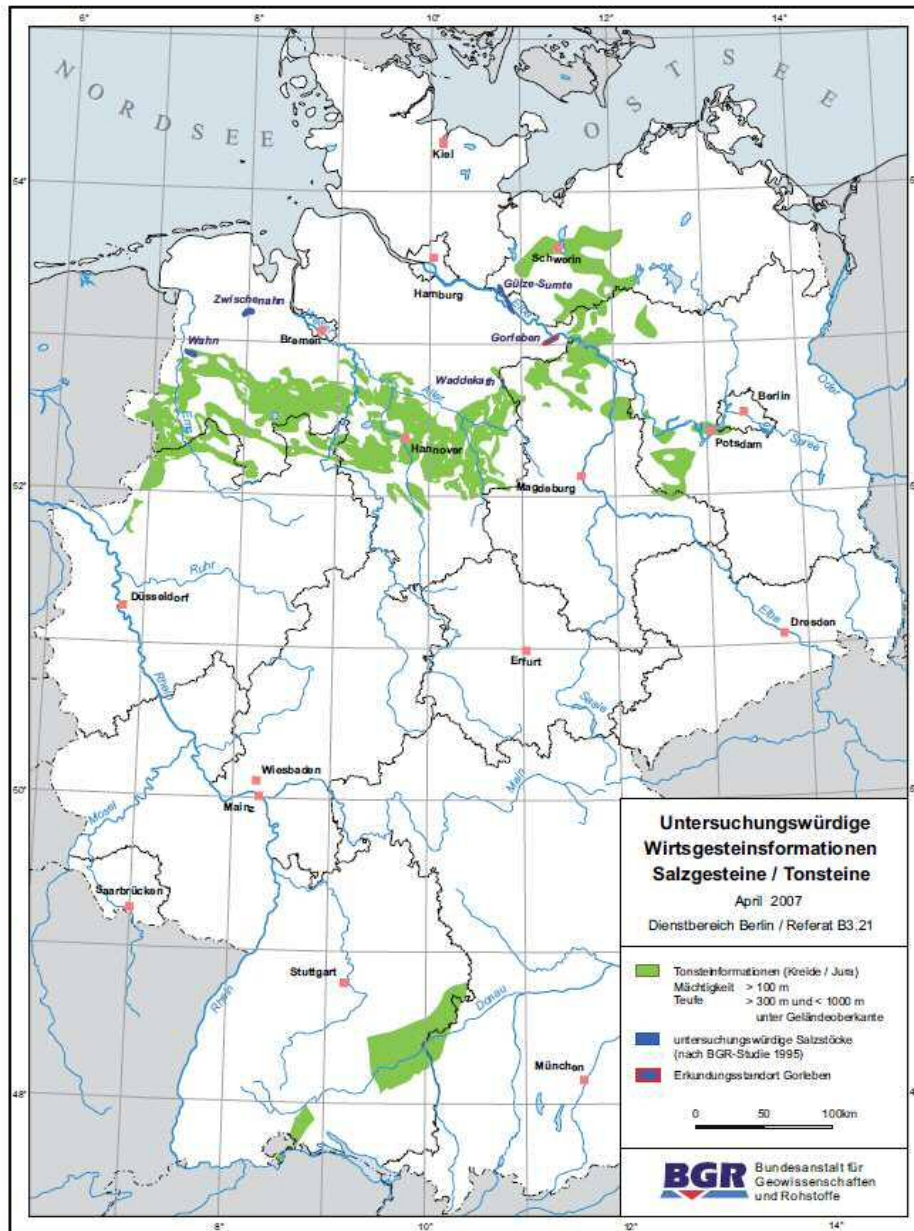
Bei Lagerzeiten von mehr als einer Million Jahren ist nicht davon auszugehen, dass die Behälter und Schachtverschlüsse die eingelagerten Radionuklide vollständig zurückhalten. Entsprechend liegt die Hauptlast der Isolation bei dem Wirtsgestein, in welchem das Endlager errichtet wird.



**Abbildung I-2:** Zeitlicher Verlauf der Toxizität im Falle der Ingestion einiger ausgewählter Spaltprodukte eines Leichtwasserreaktors (Abbrand 1 GW) [4]

In Folge dessen werden an das Wirtsgestein sehr hohe Sicherheitsanforderungen gestellt. Die wichtigsten Voraussetzungen sind eine geringe Durchlässigkeit, ein gut vorhersagbares Langzeitverhalten sowie die nötige Mächtigkeit des einschlusswirksamen Gebirgsbereiches. Weiterhin muss die Gesteinsformation gut erkundbar sein und die Eigenschaft besitzen radioaktive Stoffe sicher einzuschließen. Zusätzlich darf die Gesteinsformation keine tektonischen Aktivitäten aufweisen und es sollten keine tief reichenden Grundwasserleiter vorhanden sein [1, 5]. In Deutschland kommen auf Grund der genannten Anforderung Steinsalz oder Tongestein als potentielle Endlagerstätten in Frage. Nachdem zunächst ausführliche Untersuchungen zum Steinsalz als Endlager durchgeführt wurden [6], werden nun auch Tongesteine vermehrt untersucht [7].

Abbildung I-3 zeigt die in Deutschland für ein Endlager in Frage kommenden Steinsalz- (blau) und Tongesteinsvorkommen (grün). Die Salzstöcke liegen ausschließlich im Norden Deutschlands und zeichnen sich als Endlager vor allem auf Grund ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit und viskoplastischen Eigenschaften aus [8].



**Abbildung I-3:** In Deutschland für die Endlagerung geeignete Salzstöcke und Tonsteinformationen [8]

Tongestein findet man sowohl im Norden als auch im Süden Deutschlands. Die Vorteile eines Endlagers in Ton sind seine geringe Durchlässigkeit und hohe Sorptionsfähigkeit für Kationen. Verglichen mit Salz sind jedoch auf Grund der geringeren Hohlraumstabilität weitere Ausbaumaßnahmen notwendig, was die Errichtung eines Endlagers in Ton teurer macht. Durch die geringe Wärmeleitfähigkeit beträgt die maximale Temperatur der eingelagerten Abfälle lediglich 100 °C, verglichen mit 200 °C im Steinsalz, was längere Abklingzeiten und einen erhöhten Platzbedarf bedingt. Auch



die „Selbstheilung“ verläuft in Salzstöcken deutlich schneller als im Tongestein. Ein gravierender Nachteil von Salz als Endlagerstätte, verglichen mit Ton, ist seine hohe Löslichkeit [8].

Auf Grund der sehr hohen Sicherheitsanforderungen an ein Endlager sind detaillierte Studien zur Wechselwirkung von Radionukliden mit dem jeweiligen Wirtsgestein sowie deren Speziation für die Langzeitsicherheitsanalyse unerlässlich.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des Migrationsverhaltens von Technetium-99, einem langlebigen Spaltprodukt, in natürlichem Tongestein. Hierfür wird Opalinuston, welcher sowohl im Züricher Weinland als auch in Süddeutschland vorkommt, als natürlicher Referenzmaterial verwendet. Die Sorption des mobilen Perotechnetanions ( $\text{TcO}_4^-$ ) wird als Funktion verschiedener Parameter (pH, Feststoffmenge, Kontaktzeit) an Pulverproben in Batchexperimenten untersucht. Ein Hauptaugenmerk der Arbeit liegt dabei auf der Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Reduktionsmittel, hier vor allem von gelöstem Eisen(II), auf das Migrationsverhalten. Um dem Szenario eines Endlagers möglichst nahe zu kommen, werden zusätzlich Diffusionsexperimente mit intakten Tonzylindern (Bohrkernen) durchgeführt. Anhand der Ergebnisse können dann die Verteilungs- und Diffusionskoeffizienten ( $K_d$ ,  $D_e$  bzw.  $D_a$ ) berechnet werden. Durch Extraktion mit Tetraphenylarsonium(V)-Chlorid kann die Oxidationsstufe des in Lösung verbliebenen Technetiums bestimmt werden. Allerdings ist hier zu beachten, dass es während des Extraktionsprozesses zu Redoxreaktionen kommen kann. Diese können das Ergebnis verfälschen. Daher wird ergänzend zu den Batch- und Diffusionsexperimenten die Speziation des Technetiums spektroskopisch untersucht. Mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS) kann zusätzlich zur Oxidationsstufe auch die lokale Struktur des Technetiums an der Tonoberfläche (Art und Anzahl der Nachbaratome, Bindungsabstände) bestimmt werden. Röntgenfluoreszenzanalysen (XRF) geben Auskunft über die Elementverteilung und die Korrelation zwischen Technetium und den anderen im Opalinuston enthaltenen Hauptelementen, hauptsächlich Eisen und Calcium. Mittels Röntgenbeugung (XRD) kann die Hauptsorptionsphase ermittelt werden.

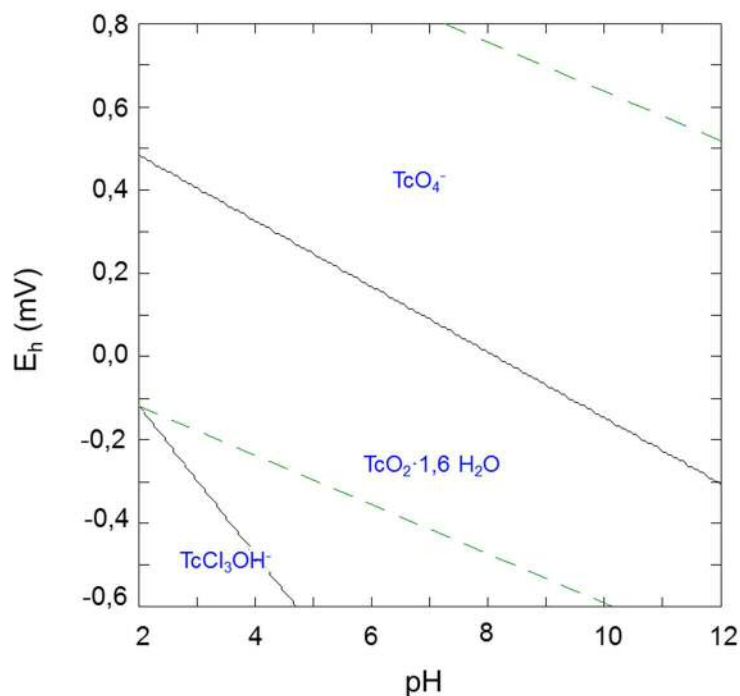
Die Kombination der hier aufgeführten spektroskopischen Methoden und Experimente erlaubt ein Prozessverständnis der Wechselwirkung von Technetium mit Opalinuston als potentiell Wirtsgestein auf molekularer Ebene und liefert wichtige Informationen für die Langzeitsicherheitsanalyse eines potentiellen Endlagers in Tongestein.

## II. Chemie von Technetium

### II.1 Speziation von Technetium in wässriger Lösung

Im Periodensystem steht Technetium (Tc) wie Mangan und Rhenium in der 7. Gruppe und tritt folglich vorwiegend in den Oxidationsstufen +II bis +VII auf [9]. Unter den in einem Endlager relevanten Umweltbedingungen sind jedoch, auf Grund ihrer Stabilität, vorrangig die Oxidationsstufen +IV und +VII von Bedeutung [10, 11, 12].

In Abbildung II-1 ist das  $E_h$ -pH Diagramm von 5  $\mu\text{M}$  Technetium in Porenwasser (näheres dazu in Kap. III.1) dargestellt. Alle für die Berechnung verwendeten thermodynamischen Konstanten stammen aus der Nuclear Energy Agency (NEA) Datenbank. Zur Berechnung wurden die Programme Hydra und Medusa verwendet [13].



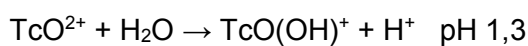
**Abbildung II-1:**  $E_h$ -pH Diagramm von 5  $\mu\text{M}$  Tc in synthetischem Opalinuston Porenwasser [14] bei 25°C, berechnet mit [13]

Auf Grund der hohen positiven Ladung liegt Technetium in der Oxidationsstufe +VII nicht als freies  $\text{Tc}^{7+}$ , sondern hydrolysiert als Pertechnetatanion ( $\text{TcO}_4^-$ ) vor. Anhand des  $E_h$ -pH Diagramms ist deutlich zu erkennen, dass  $\text{TcO}_4^-$  unter oxidierenden sowie schwach reduzierenden Bedingungen die stabilste Spezies ist. Als Folge seiner hohen Löslichkeit (bis zu 11 M [10]) und der Tatsache, dass es als Anion nicht an Mineralien, Böden und

Sedimenten sorbiert [10, 11], ist es die mobilste Technetiumspezies. Bei hohen pH-Werten tritt keine weitere Hydrolyse des Pertechnetatanions auf. Weiterhin wird es nicht von den in Grundwässern vorkommenden Anionen, wie Carbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) oder von Huminsäuren (HS), komplexiert. Eine Möglichkeit der Immobilisierung ist die Reaktion mit Sulfid unter Bildung des schwerlöslichen  $\text{Tc}_2\text{S}_7$  [11, 15]. Bisher ist noch unklar, ob das Technetium in dieser Verbindung siebenwertig, gemischt-valent (+V und +IV) oder vierwertig vorliegt [15].

Unter reduzierenden Bedingungen dominiert je nach Konzentration  $\text{TcO}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  oder das schwerlösliche  $\text{TcO}_2 \cdot 1,6 \text{ H}_2\text{O}$  die Speziation. Auf Grund ihrer geringen Löslichkeit und der starken Affinität zur Sorption an Oberflächen sind Tc(IV)-Spezies im Allgemeinen immobil.

Verglichen mit der Oxidationsstufe +VII zeigt vierwertiges Technetium ein deutlich komplexeres Verhalten in wässriger Lösung. Die wichtigste Reaktion ist die Hydrolyse. Wie schon im Fall von Tc(VII) liegt das vierwertige Tc auf Grund der hohen positiven Ladung nicht als freies  $\text{Tc}^{4+}$ , sondern als Oxo-Kation ( $\text{TcO}^{2+}$ ), vor. Die weiteren Hydrolysereaktionen setzen bereits bei einem pH-Wert von 1,3 ein [16]:



Entsprechend den obigen Reaktionen wird die Löslichkeit und somit auch die Mobilität von der Hydrolyse bestimmt. Technetiumdioxid,  $\text{TcO}_2$ , zeigt eine sehr geringe, weitgehend vom pH unabhängige, Löslichkeit ( $10^{-8} - 10^{-10} \text{ M}$ ) [10, 16, 17], welche ab  $\text{pH} > 9,5$ , in Folge einer dritten Hydrolysereaktion, um den Faktor 2,5 bis 10 zunimmt [18, 19]:



Neben dem pH-Wert beeinflussen noch andere Faktoren, wie die Ionenstärke, die Temperatur, das Redoxpotential und die Anwesenheit von Komplexbildnern die Löslichkeit. Auch die Technetiumkonzentration selbst hat einen großen Einfluss, da die Ausbildung von Polymeren oder Kolloiden ebenfalls zu anderen Löslichkeiten führt [16-18, 20]. Den größten Einfluss auf die Löslichkeit von  $\text{TcO}_2$  hat die Komplexbildung mit anorganischen und organischen Molekülen. Die wichtigsten Moleküle in Grundwässern hierfür sind die Carbonate und Huminsäuren [21].

In Löslichkeitsexperimenten mit  $\text{TcO}_2$  bei verschiedenen pH-Werten und einem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von 0,01 atm zeigten Eriksen et al. die Ausbildung zweier Hydroxo-Carbonatkomplexe  $\text{TcOCO}_3(\text{aq})$  und  $\text{TcO}(\text{OH})\text{CO}_3^-(\text{aq})$ . Weiterhin wurde gezeigt, dass die Carbonatspezies im pH-Bereich zwischen acht und 11 die Speziation dominieren und in Folge dessen die Löslichkeit des vierwertigen Technetiums erhöhen [19]. Eine weitere Studie von Alliot et al. bestätigt die Ausbildung zweier Hydroxo-Carbonatspezies,  $\text{Tc}(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{aq})$  und  $\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-(\text{aq})$ , bei Löslichkeitsexperimenten mit 0,1 mM Tc(IV) und Carbonatkonzentrationen von 0,3 bis 0,7 M im pH-Bereich zwischen 6,5 und 10. Sie zeigt jedoch auch, dass verglichen mit der Studie [19], die Carbonatkomplexe erst ab einem Partialdruck von 0,1 atm dominieren. Da in den meisten geologischen Formationen die Partialdrücke eine Größenordnung kleiner sind als 0,1 atm, ist in einem möglichen Endlager nicht von einer Erhöhung der Löslichkeit und einer damit verbundenen Mobilisierung des Technetiums auszugehen [22].

Im Fall von Huminsäuren konnten durch die Kombination von Titrationsexperimenten und Speziationsrechnungen zwei Tc(IV)-Huminsäurespezies identifiziert werden,  $\text{TcO}(\text{OH})^+\text{-HS}$  und  $\text{TcO}(\text{OH})_2\text{-HS}$ , wobei der kationische Komplex eine deutlich größere Bindungskonstante aufweist. Weiterhin wurde in den Experimenten gezeigt, dass die Ionenstärke im Bereich von 0,1 bis einem M NaCl keinen Einfluss auf die Komplexbildung hat [23]. Bereits in einer früheren Studie von Geraedts et al. konnte durch eine Kombination der Röntgenabsorptionsspektroskopie und der Gel-Permeations-Chromatographie eine direkte Wechselwirkung zwischen Tc(IV) und Gorleben-Huminsäuren gezeigt werden. Weiterhin zeigte sich, dass in Folge der Komplexbildung mit Huminsäuren die Löslichkeit des vierwertigen Technetiums im pH-Bereich zwischen sieben und 8,7 um den Faktor 100 erhöht wird [24]. Im Gegensatz dazu zeigte eine andere Löslichkeitsstudie mit  $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  in natürlichem und synthetischem Boom Clay Porenwasser, welches eine hohe Konzentration an Huminsäuren aufweist, zwischen pH acht und neun keine Erhöhung der Löslichkeit. Zusätzlich ergab die Studie auch, dass die Herstellung des schwerlöslichen Technetiumdioxids einen Unterschied in den bestimmten Löslichkeiten nach sich zieht. Die Autoren vermuteten, dass dies entweder auf Unterschiede in der Struktur oder auf die Anwesenheit von Spuren des Pertechneatanions zurückzuführen ist [25].

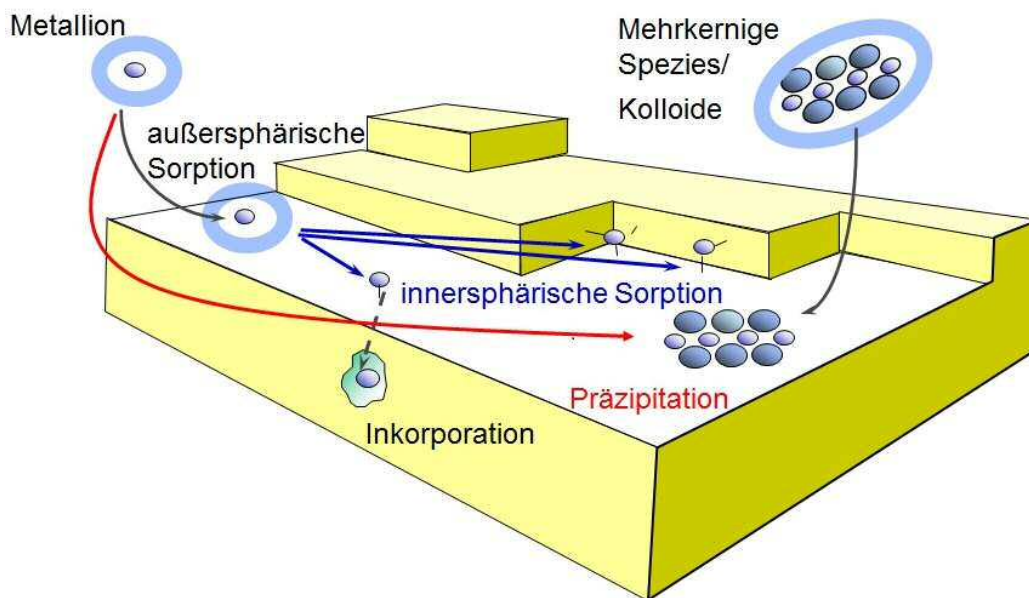
Die Ergebnisse dieser Studien verdeutlichen, dass ein einfacher Vergleich zwischen durchgeführten Experimenten nicht immer möglich ist. Außerdem scheint die Durchführung selbst einen großen Einfluss auf das Ergebnis zu haben.

## II.2 Wechselwirkung von Technetium mit Oberflächen

Zu Beginn werden kurz die verschiedenen Prozesse der Wechselwirkung von gelösten Metallionen mit einer Mineraloberfläche erläutert, bevor in den nächsten Abschnitten auf den Aufbau der Tonminerale und auf die Wechselwirkung von Technetium mit Böden, Sedimenten und Tonmineralien eingegangen wird.

### II.2.1 Allgemeines

Eine sehr gute und detaillierte Übersicht über die in Abbildung II-2 schematisch dargestellten unterschiedlichen Wechselwirkungen von Metallionen mit Oberflächen gibt die Publikation von Manceau et al. [26].



**Abbildung II-2:** Übersicht über die unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den Metallionen in Lösung und einer Oberfläche, adaptiert nach [26]

Bei der Sorption werden zwei Fälle unterschieden: behält das Metallkation seine Hydrathülle, spricht man von einer außersphärischen Sorption (Physisorption), bindet es direkt an der Oberfläche, spricht man von einer innersphärischen Sorption (Chemisorption). Ersteres verläuft im Allgemeinen sehr schnell und ist reversibel. Im Fall der innersphärischen Sorption ist die Reaktionskinetik eher langsamer, da neue chemische Bindungen geknüpft werden müssen und die Reaktionen sind meist irreversibel. Kommt es zu einem Einbau des Ions in das Mineral, handelt es sich um eine

Inkorporation. Die einzelnen Metallionen können sich auch zu mehrkernigen Spezies oder Kolloiden zusammen lagern, welche in Folge dessen auf der Mineraloberfläche ausfallen (Präzipitation) oder als mehrkerniger Komplex an der Oberfläche sorbieren. Im Fall der Präzipitation kommt es zu keiner direkten Wechselwirkung zwischen den Ionen und der Oberfläche [26].

Für die Stärke der Wechselwirkung wird entweder die prozentuale Sorption oder der Verteilungskoeffizient ( $K_d$ -, bzw.  $R_s$ -Wert) angegeben. Letzterer hat den Vorteil, dass der Wert nicht mehr von der Radionuklidkonzentration und der Feststoffmenge abhängt und somit einen besseren Vergleich mit anderen Arbeiten ermöglicht.

## II.2.2 Tongestein und Tonminerale

Wie bereits in der Motivation erläutert, zeichnet sich Tongestein als potentielles Endlager vor allem auf Grund seiner geringen Durchlässigkeit und hohen Sorptionsfähigkeit für Kationen aus [8, 27]. Als Tongestein bezeichnet man klastische Sedimente mit Korngrößen  $<$  zwei  $\mu\text{m}$  im Durchmesser, welche überwiegend silikatischer Struktur sind. Die im Tongestein enthaltenen Schichtsilikate werden im engeren Sinne als Tonminerale bezeichnet. Weitere Bestandteile sind Carbonate, (z. B. Calcit), oxidische/hydroxidische  $\text{Fe}^{3+}$ -Verbindungen (u. a. Ferrihydrit und Goethit) sowie kolloidale Huminstoffe [28].

Der Grundbaustein aller silikatischen Minerale bildet das  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder. Durch die Verknüpfung der Tetraeder über drei Kanten in einer Ebene wird die sogenannte Tetraederschicht (T-Schicht) aufgebaut. Das zweite Bauelement der Tonminerale ist die aus OH-Ionen aufgebaute Oktaederschicht (O-Schicht). Sie besteht aus zwei Schichten von OH-Ionen als dichteste Kugelpackung. Die Oktaederlücken in diesem Aggregat werden dann von Kationen, hauptsächlich  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen, besetzt. Die stöchiometrische Zusammensetzung der Oktaederschicht lautet  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ . Weiterhin können die Oktaederlücken auch von  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  oder  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen besetzt werden. Durch die Verknüpfung der T- und O-Schichten über die vierte  $\text{SiO}_4$ -Tetraederecke oberhalb der Verknüpfungsebene der T-Schicht, bildet sich das wichtigste Strukturmerkmal für alle Schichtsilikate, die Elementarschicht. Man unterscheidet hier zwischen einer Zweischichtstruktur (Verknüpfung einer T- und einer O-Schicht; 1:1 Elementarschicht) und einer Dreischichtstruktur (Verknüpfung T-O-T Schichten, 2:1 Elementarschicht). Folglich bestehen Tonminerale aus einer Abfolge von Elementarschichten, welche durch Zwischenschichten getrennt sind. Die Art der Zwischenschicht hat einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der Tonminerale. Polare Zwischenschichten entstehen bei der

Abfolge von 1:1 Elementarschichten. Sie sind allgemein immer leer und werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. Nichtpolare Zwischenschichten entstehen durch die Abfolge von 2:1 Elementarschichten. Bei Ihnen erfolgt der Zusammenhalt durch die elektrostatische Anziehung mit dem in der Zwischenschicht eingelagerten Kation. Durch die Hydratisierung des eingelagerten Kations kommt es zu einer Aufweitung der Zwischenschicht (interkristalline Quellung) und zu einer Mobilisierung des Kations, wodurch es gegen andere, im Elektrolyt vorhandene, Ionen ausgetauscht werden kann (Kationenaustausch). Beispiele für die hier beschriebenen Zwei- und Dreischichtminerale sind der Kaolinit und der Illit, welche auch im Opalinuston vorhanden sind [28, 29].

### **II.2.3 Wechselwirkung von Technetium mit Böden, Sedimenten und Tonmineralien**

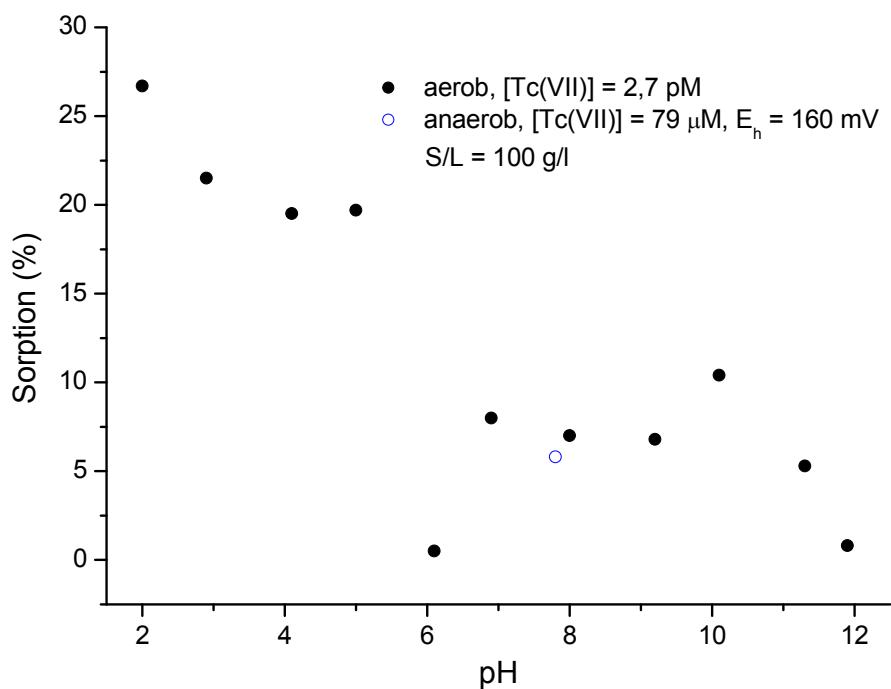
Im Folgenden Abschnitt dieser Arbeit sollen die Ergebnisse bisher durchgeführter Untersuchungen zur Sorption und Diffusion von Technetium aufgezeigt werden. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Wechselwirkung des Pertechneatanions mit Tonen und Tonmineralien. Generell zeigt sich in vielen Studien, dass Technetium(VII) nicht oder nur in sehr geringem Ausmaß an Böden, Sedimenten oder Tonmineralien sorbiert. In Folge der Reduktion zu vierwertigem Technetium nimmt die Sorption stark zu [10, 11, 30]. Hierbei ist es jedoch wichtig, zwischen einer echten Sorption und einer Scheinsorption in Folge der Ausfällung von  $TcO_2 \cdot nH_2O$  zu unterscheiden.

Zunächst sollen die Ergebnisse der Studien mit den reinen Tonmineralien Kaolinit, Illit und Montmorillonit zusammengefasst werden. Kaolinit und Illit sind Bestandteile des in dieser Arbeit verwendeten Opalinustons [29]. Montmorillonit ist Hauptbestandteil des Tons Bentonit (60 - 90%), welcher als geotechnische Barriere in einem Endlager in Tonstein diskutiert wird [31].

Trägerfreie Tracerstudien mit Tc-95m oder Tc-96 unter aeroben Bedingungen zeigten im pH Bereich zwischen zwei bis 12 sowie bei pH 7,5 meist eine geringe Sorption an Kaolinit beziehungsweise Illit mit  $K_d$ -Werten zwischen ein und 700 l/kg [32, 33, 34]. Die breite Streuung der  $K_d$ -Werte ist auffällig, da jedoch nicht immer genaue Angaben über die Technetiumkonzentration, die Oxidationsstufe, die verwendeten Mineralmengen oder die Kontaktzeiten gemacht wurden, ist ein Vergleich schwierig. In Experimenten mit dem langlebigen Nuklid Tc-99 an Kaolinit und Illit wurden  $K_d$ -Werte zwischen null und 100 l/kg bestimmt. [27].

Nahezu identische Ergebnisse wurden auch in Studien mit Montmorillonit gefunden. Hier zeigte sich sowohl in Studien mit den Tracern Tc-95m und Tc-96 sowie mit dem langlebigen Nuklid Tc-99 (2  $\mu\text{M}$ ) im pH-Bereich von 4,5 bis 9,2 und bei pH 7,5 beziehungsweise 7,7 ebenfalls nur eine geringe Sorption des Per technetatanions mit  $K_d$ -Werten zwischen -1 und 10 l/kg [32, 34, 35].

Verglichen mit den reinen Tonmineralien gibt es eine Vielzahl an Studien zur Sorption und Diffusion mit dem Ton Bentonit [36-54]. Sorptionsstudien mit Tc(VII) (2,66 pM - 80  $\mu\text{M}$ ) an Bentonit unterschiedlicher Herkunft zeigten ähnliche Ergebnisse, unabhängig vom jeweiligen Ton. Folglich haben der Ursprung des Tons und die damit verbundene leicht unterschiedliche Zusammensetzung keinen signifikanten Einfluss auf die Wechselwirkung. Unter aeroben Bedingungen findet sich, wie auch schon bei den Tonmineralien Kaolinit, Illit und Montmorillonit, nur eine geringe Sorption (< 30%) mit  $K_d$ -Werten < 10 l/kg. Experimente im pH-Bereich von zwei bis 12 zeigten nur bis pH fünf eine signifikante Sorption (20 - 27%) von  $\text{TcO}_4^-$  (2,67 pM), darüber hinaus lag die Sorption unter 10% (Abb. II-3, schwarze Punkte).



**Abbildung II-3:** Verlauf der prozentualen Sorption von  $\text{TcO}_4^-$  an Bentonit als Funktion des pH-Wertes unter aeroben und anaeroben Bedingungen, adaptiert nach [44, 45]

An dieser Stelle ist es noch wichtig anzumerken, dass die pH-Werte während des Versuches nicht nachgestellt wurden und am Ende zwischen 7,3 und 9,0 lagen [44].



Auch unter anaeroben Bedingungen konnte keine verstärkte Sorption des Pertechneatanions ( $\sim 80 \mu\text{M}$ , pH 8) festgestellt werden [45] (Abb. II-3, blauer Kreis).

Eine Möglichkeit, die Sorption von Anionen an Bentonit zu erhöhen ist der Zusatz von Additiven, wie Aktivkohle oder Eisenpulver, oder eine Modifizierung des Tons mit Hexadecylpyridiniumionen ( $\text{HDPy}^+$ ). Der Zusatz von Aktivkohle erhöht die Sorption von Technetium an Bentonit, sowohl unter aeroben wie auch unter anaeroben Bedingungen, in Folge der größeren Oberfläche stark ( $>90\%$ ). Ähnliche Ergebnisse wurden unter gleichen Bedingungen auch durch die Zugabe von Eisenpulver erreicht [44, 45]. Durch die Modifizierung des Bentonits mit  $\text{HDPy}^+$  zeigte sich eine Zunahme der Sorption des Technetiums ( $5 \text{ pM}$ ) mit  $K_d$ -Werten  $> 1000 \text{ l/kg}$ . Studien zur Ionenstärkeabhängigkeit der Sorption von  $\text{Tc(VII)}$  ergaben eine Abnahme der Sorption bei höheren Ionenstärken [40, 41].

In Ergänzung zu den Sorptionsexperimenten wurden auch Diffusionsstudien mit kompaktem Bentonitpulver unter aeroben und anaeroben Bedingungen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass der scheinbare Diffusionskoeffizient ( $D_a$ ) mit zunehmender Dichte des Tons abnimmt, was durch eine Verringerung der Poren zu erklären ist [36, 52, 53]. Durch vorhergehende Modifizierung mit  $\text{HDPy}^+$  nimmt  $D_a$  in Folge der stärkeren Wechselwirkung von  $\text{TcO}_4^-$  mit Bentonit ebenfalls ab [41]. Neben der Dichte spielt auch die Anwesenheit von Sauerstoff eine bedeutende Rolle. So zeigt sich, dass die  $D_a$ -Werte der aeroben Diffusionsexperimente meist ein bis zwei Größenordnungen größer sind ( $10^{-10} - 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ) als die der anaeroben Experimente ( $10^{-12} - 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ), was auf eine Reduktion des eingesetzten Pertechneatanions zu weniger mobilen  $\text{Tc(IV)}$ -Spezies hindeutet [37, 42].

Nicht nur in Deutschland werden Tonformationen als Endlager in Betracht gezogen. So wird beispielsweise in Belgien der Boom Clay untersucht [25, 55-58]. Studien mit  $3,5 \mu\text{M}$  bis  $0,4 \text{ mM}$   $\text{TcO}_4^-$  zeigten, dass unter den in der Tonformation zu erwarteten Bedingungen (pH  $\sim 7,9$  bis  $8,6$ ;  $E_h \sim -250$  bis  $-320 \text{ mV}$ ),  $\text{Tc(VII)}$  nahezu vollständig zu  $\text{Tc(IV)}$  reduziert wird. Durch den hohen Gehalt an Huminsäuren findet man, verglichen mit Experimenten ohne Huminsäuren, eine erhöhte Konzentration von Technetium in Lösung. Mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie konnte die Reduktion zum vierwertigen Technetium spektroskopisch bestätigt werden. Die Untersuchung der lokalen Struktur ergab sechs bis sieben Atome Sauerstoff bei zwei Å sowie 1,3 bis zwei Atome Technetium bei ca.  $2,5 \text{ Å}$ , was auf die Bildung von polymeren  $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  hindeutet. Eine klassische Komplexierung durch die Huminsäuren konnte nicht gezeigt

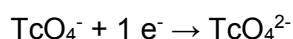
werden. Eine mögliche Erklärung für die Wechselwirkung von Tc(IV) mit Huminsäuren ist eine hydrophobe Sorption anstelle der „klassischen“ Komplexierung [56, 57].

Eine erste Studie zur Sorption von  $\text{TcO}_4^-$  an Opalinuston unter aeroben Bedingungen zeigte eine Zunahme der Sorption mit steigender Feststoffmenge (28% bei 10 g/l bzw. 65% bei 200 g/l) in Porenwasser bei pH 7,6. Nähere spektroskopische Untersuchungen des sorbierten Technetiums zeigten deutlich die Dominanz des Perotechnetatanions an der Tonoberfläche [59].

### II.2.3.1 Einfluss von Fe(II) auf die Sorption von Tc(VII) an Mineralien

Da Technetium in Form von  $\text{TcO}_4^-$  nicht an Mineraloberflächen sorbiert und somit die Gefahr der Migration in die Biosphäre besteht, wurden viele Studien zur Reduktion zu Tc(IV) und einer damit verbundenen Immobilisierung durchgeführt. Häufig untersucht ist der Einfluss von Eisen(II). Dieses kann auf unterschiedliche Arten vorliegen: gelöst, sorbiert und als strukturelles Fe(II). Je nach Art unterscheiden sich die Reduktionsraten stark. Weiterhin kann noch zwischen biotischem und abiotischem Eisen unterschieden werden. Ersteres entsteht durch bakterielle Reduktion von Fe(III) durch Bakterien, letzteres resultiert aus den natürlich vorkommenden Fe(II)-haltigen Mineralien (siehe Kapitel VI) sowie aus dem in natürlichen Tonen vorkommenden Eisen. Zusätzlich kann auch durch die Korrosion der Lagerbehälter Eisen in ein Endlager eingebracht werden [60].

Untersuchungen der homogenen Reduktion von 0,3 – 11  $\mu\text{M}$   $\text{TcO}_4^-$  durch gelöstes Fe(II) ( $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ ,  $5,8 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$  M) bei pH-Werten von sechs bis acht zeigten, dass die Reduktion in Lösung nicht oder nur sehr langsam stattfindet, obwohl die gemessenen Redoxpotentiale mit 28 bis -225 mV ausreichend reduzierende Bedingungen anzeigten [61, 62]. Eine neuere Studie von 2013, welche die Reduktion im pH-Bereich von zwei bis 12 untersucht zeigte, dass erst bei pH sechs und einer Konzentration von einem mM Fe(II) eine Reduktion stattfindet [12], bei kleineren Konzentrationen ( $5,8 \cdot 10^{-5}$  M) hingegen nicht [61]. Allerdings ist ein direkter Vergleich der einzelnen Studien erschwert, da die Reduktionsrate stark von den eingesetzten Konzentrationen des Technetiums und Eisen(II) sowie auch von dem jeweiligen Verhältnis von Fe(II)/Fe(III) abhängt [12]. Die homogene Reduktion läuft als Ein-Elektronen-Prozess ab. Das Perotechnetatanion nimmt ein Elektron auf und wird so zum sechswertigen Technetium reduziert [61]:



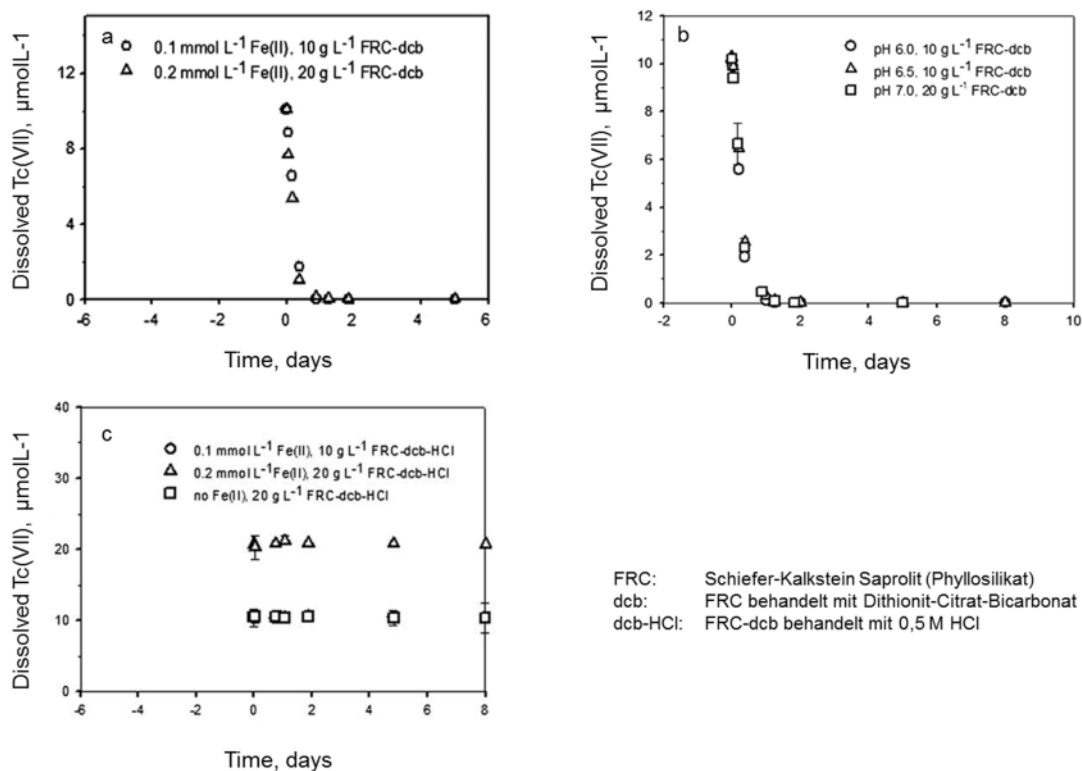
Ohne die Anwesenheit von Komplexbildnern ist das sechswertige Technetium in wässriger Lösung nicht stabil und disproportioniert zu Tc(VII) und Tc(V). Letzteres ist ebenfalls nicht stabil und disproportioniert zu Tc(IV) und Tc(VI). Auf Grund des sehr niedrigen Potentials für den ersten Schritt der Reduktion ( $E^0 = -0,64 \text{ V}$ ) verläuft diese sehr langsam, was die geringen Reduktionsraten erklärt [61].

Bei genauerer Betrachtung der Reduktionskinetik ( $11 \mu\text{M TcO}_4^-$ , pH 7,  $0,2 \text{ mM Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ ) zeigte sich, dass die Reduktion in zwei Phasen unterteilt werden kann. Eine langsame Phase zu Beginn der Reaktion und eine deutlich Schnellere, nachdem bereits fünf bis 7,5% des eingesetzten Eisens abreagiert waren. Eine Erklärung für diese Beobachtung ist, dass im ersten Teil die Reduktion in Lösung stattfindet, wohingegen der zweite Bereich die heterogene Reduktion widerspiegelt, in welchem das verbleibende Fe(II) an das bisher ausgefallene Reaktionsprodukt sorbiert. In Folge der Ausfällung und der darauf folgenden Sorption der Eisenionen wird die Elektronendichte an Fe(II) erhöht. Dies führt zu einer Beschleunigung der Reduktion, da die Reduktion in diesem Fall als ein Drei-Elektronen-Prozess abläuft. Spektroskopische Untersuchungen des Reaktionsproduktes zeigten ausschließlich vierwertiges Technetium sowie dessen Einbau in die entstandene Ferrihydrit ( $\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$ )/Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )-Mischung [62]. Auch an den Gefäßwänden sorbiertes Fe(II) kann eine Reduktion von Tc(VII) zu Tc(IV) hervorrufen, jedoch nur in geringem Umfang ( $\leq 20\%$ ) [61]. Trotz der zum Teil unterschiedlichen Ergebnisse der hier aufgeführten Arbeiten bleibt festzuhalten, dass die Reduktion zu vierwertigem Technetium durch gelöstes  $\text{Fe}^{2+}$  thermodynamisch zwar möglich, kinetisch jedoch gehemmt ist.

Die Beobachtung, dass an Fe(III)-Phasen sorbiertes Fe(II) die Reduktion von Tc(VII) begünstigt, wird auch durch andere Studien bestätigt. So zeigte sich an Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und Goethit ( $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ ), dass sorbiertes Fe(II) ( $0,1 - 0,2 \text{ mM}$ ) ab einem pH-Wert von sieben das eingesetzte Pertechnetat ( $10 - 20 \mu\text{M}$ ) in kurzer Zeit vollständig zu vierwertigem Technetium reduziert. Versuche ohne zugesetztes Eisen(II) zeigten keine Reaktion der beiden Minerale mit Technetium(VII). Bei den Versuchen mit Hämatit im pH-Bereich von vier bis sieben zeigte sich weiterhin, dass die Reduktionsrate mit steigendem pH-Wert zunimmt. Diese Beobachtung ist auf die Erhöhung der Elektronendichte am Fe(II) in Folge der Hydrolyse zu erklären. Außerdem zeigten die Versuche, dass die Abnahme an Fe(II) deutlich größer ist als stöchiometrisch für die Reduktion erforderlich. Die heterogene Reduktion von  $\text{TcO}_4^-$  durch sorbiertes Fe(II) wird scheinbar direkt von einer Absorption von gelöstem  $\text{Fe}^{2+}$  begleitet. Untersuchungen des Reaktionsproduktes mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie zeigten neben der vollständigen Reduktion zu Tc(IV) auch dessen Einbau in das Reaktionsprodukt, eine

Mischung aus Ferrihydrit und Magnetit [63]. Auch eine Studie von 2011 zur Reduktion von Tc(VII) durch  $\text{Fe}^{2+}$  in Anwesenheit von Goethit zeigt eine quantitative Reduktion des eingesetzten Technetiums (93 – 100%). Die Untersuchung des Reaktionsproduktes mittels Röntgenbeugung zeigte neben Goethit auch hier einen Anteil an Magnetit. Zusätzlich wurde durch die Kombination der Transmissions-elektronenmikroskopie mit der Elektronenbeugung sowie der Röntgenabsorptions-spektroskopie neben der Reduktion zu vierwertigem Technetium auch dessen direkte Korrelation mit den Eisenmineralien Goethit und Magnetit nachgewiesen. Auch hier zeigt sich der Einbau des reduzierten Technetiums in den entstandenen Feststoff anstelle einer einfachen Sorption oder Ausfällung [64].

Neben sorbierten Fe(II) kann auch strukturelles Fe(II) redoxaktiv gegenüber Technetium sein. Studien mit reduzierten Phyllosilikaten zeigten, dass die Reduktionsraten unabhängig von der zugesetzten Menge an  $\text{Fe}^{2+}$  (0,1 – 0,2 mM) und identisch mit denen aus Versuchen ohne zusätzliches Eisen(II) sind (Abb. II-4 a) & b)).



**Abbildung II-4:** Abnahme der Technetiumkonzentration in Lösung in Folge der Reduktion durch; a) strukturelles und sorbiertes Fe(II); b) strukturelles Fe(II); c) sorbiertes Fe(II) [63]

Anhand der Ergebnisse schlussfolgerten die Autoren, dass lediglich das strukturell enthaltene Fe(II) die Reduktion von Tc(VII) (10 & 20  $\mu\text{M}$ ) zu Tc(IV) verursacht. Zusätzlich

zeigte ein Versuch mit Phyllosilikaten, welche zuvor mit 0,5 M Salzsäure behandelt wurden, um das strukturelle Fe(II) zu entfernen, dass sorbiertes  $\text{Fe}^{2+}$  keine Reduktion des Pertechnetatanions zeigt (Abb. II-4 c)). Untersuchungen des Reaktionsproduktes zeigten zwei Strukturen, ausgefallenes  $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  neben einer Tc(IV)-Ferrihydritphase [63].

Eine andere Studie mit Sedimenten aus unterschiedlichen Bodentiefen zeigte, dass selbst bei gleichem Fe(II)-Gehalt (0,6 mM) die Morphologie der jeweiligen Eisenphasen einen großen Einfluss auf die Reduktionskinetik hat. Weiterhin zeigten die Autoren, dass die Erhöhung der eingesetzten Technetiumkonzentration (100  $\mu\text{M}$  anstelle von 10  $\mu\text{M}$ ) eine deutlich langsamere Reduktionskinetik bedingt. Trotz der unterschiedlichen Reaktivitäten und Morphologie zeigten alle Sedimente nach der Reaktion die gleiche strukturelle Umgebung für das reduzierte Technetium, die Ausbildung von  $\text{TcO}_2$ -artigen Ketten an der Mineraloberfläche. Zusätzlich wurden Siderit, Nanomagnetit, Pyrit und reduzierte Phyllosilikate als die für die Reduktion des  $\text{TcO}_4^-$ -Ions verantwortlichen Phasen bestimmt. Die Tatsache, dass alle Proben das gleiche Reaktionsprodukt zeigen, deutet darauf hin, dass das Pertechnetat an der Oberfläche zu Tc(IV) reduziert wird, polymerisiert und bei Überschreitung einer kritischen Größe präzipitiert [65].

Neben der abiotischen Reduktion spielt auch die biotische Reduktion des Pertechnetatanions eine wichtige Rolle. Man unterscheidet dabei zwischen der direkten Reduktion durch Hydrogenasen, welche die Oxidation von  $\text{H}_2$  mit der Reduktion von  $\text{TcO}_4^-$  zu Tc(IV) koppeln und der indirekten Reduktion durch Fe(II), welches in Folge einer mikrobiellen Reduktion von vorhandenem Fe(III) entstanden ist [66-75]. Im Fall der biotischen Reduktion durch reduzierte Sedimente zeigten verschiedene Studien [66, 68, 69, 74, 75] die Reduktion des eingesetzten Technetiums (0,3 – 750  $\mu\text{M}$   $\text{TcO}_4^-$ , neutraler pH,  $E_h$  -30 bis -140 mV). Je nach Experiment zeigten sich in der Kinetik jedoch deutliche Unterschiede (10 min bis 67 d). Die aufgeführten Studien zeigen alle, dass die Reduktion von Tc(VII) direkt an die bakterielle Reduktion von Fe(III) gekoppelt ist. Untersuchungen der Reaktionsprodukte zeigten die Bildung von  $\text{TcO}_2$ -artigen Strukturen, im Allgemeinen assoziiert mit Magnetit oder Ferrihydrit. Weiterhin zeigte sich, dass Sedimente mit hohem Sandanteil lediglich einen geringen Anteil des eingesetzten  $\text{TcO}_4^-$  zu vierwertigem Technetium verursachen und dass ein großer Teil des reaktiven Fe(II) in den Sedimenten direkt mit den darin enthaltenen Tonmineralien assoziiert vorliegt [69]. Auch bei Verwendung des kurzlebigen Nuklides Tc-99m ( $t_{1/2} = 6$  h) zeigte sich die Reduktion des Pertechnetats (5 - 60 pM) und die damit verbundene Sorption von Tc(IV) an das Sediment [66].

Studien zur reduktiven Wirkung von strukturellem Fe(II) in verschiedenen Tonmineralien [71, 72, 73] zeigten, dass die Reduktion proportional mit dem Smektit-Gehalt des Tons ansteigt. Entsprechend zeigten Montmorillonit und Nontronit die schnellste Reduktion (1 d) des eingesetzten Pertechnetats (50 - 80  $\mu\text{M}$ ) und Illit die Langsamste (12 d). Begründet wird diese Beobachtung dadurch, dass Smektit eine größere spezifische Oberfläche, geringere Ladung und eine größere Quelfähigkeit als Illit aufweist. Vor allem letzteres deutet darauf hin, dass die Reduktion des Pertechnetatanions möglicherweise bevorzugt in den Zwischenschichten der Tonminerale abläuft. Weiterhin wurde auch gezeigt, dass die  $\text{TcO}_2$ -Cluster in die Tonmatrix eingebaut werden. Im Fall von Nontronit wurde gezeigt, dass bei geringen Fe(II)-Konzentrationen die Reduktionsrate vom pH-Wert abhängt und bei pH sieben größer ist als bei pH 5,5 und 8,5, was auf unterschiedliche Reduktionsmechanismen hindeutet. Bei hohen Fe(II)-Konzentrationen tritt diese pH-Abhängigkeit nicht auf.

### II.2.3.2 Remobilisierung reduzierter Technetiumspezies

Nicht nur Untersuchungen der Reduktion zu vierwertigem Technetium sind relevant für das Migrationsverhalten, sondern auch Studien zur Stabilität dieser reduzierten Phasen gegenüber Remobilisierungs- und Reoxidationsreaktionen.

Eine Möglichkeit der Remobilisierung reduzierter Technetiumspezies ist die Komplexierung. Allerdings zeigten Studien, dass unter anaeroben Bedingungen durch Komplexbildner wie Carbonat, Huminsäuren oder Ethylendiamintetraacetat (EDTA) keine Remobilisierung (< 2%) des Technetiums auftritt [74, 76].

Eine weitere Möglichkeit der Remobilisierung besteht in der Reoxidation von  $\text{TcO}_2$  zu  $\text{TcO}_4^-$  durch Sauerstoff. Experimente unter aeroben Bedingungen hierzu zeigten, dass je nach Sediment zwischen 10 und 100% des reduzierten Tc(IV) reoxidiert werden [62, 72, 75-78]. Sowohl die Reoxidationsrate als auch das Ausmaß der Reoxidation hängen dabei von der Mineralogie und Morphologie des Sedimentes bzw. des Tonminerals sowie von der eingesetzten Technetiumkonzentration ab. Je höher der Anteil an Fe(II) im Sediment/Mineral, desto langsamer erfolgt die Oxidation. Meist ist sie in diesen Fällen auch unvollständig. Mit zunehmender Technetiumkonzentration nimmt die Oxidationsrate zu. Verglichen mit der Oxidation von ausgefälltem  $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  läuft die Reoxidation von Tc(IV) an Sedimenten im Allgemeinen langsamer ab. Das kann auf die erschwerte Diffusion von  $\text{O}_2$  hindeuten, einen Schutz vor weiterer Oxidation durch ausfallendes  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  oder darin begründet sein, dass oxidiertes Tc(VII) nicht aus dem

Feststoff diffundieren kann. Letzteres erscheint jedoch unwahrscheinlich, da spektroskopische Untersuchungen der oxidierten Reaktionsprodukte kein  $\text{TcO}_4^-$  an gewaschenen, oxidierten Sedimenten zeigten. Ungewaschene Sedimente hingegen wiesen bis zu 45 % des Pertechnetatanions auf [77, 78]. Nitrat kann neben Sauerstoff ebenfalls oxidierend wirken. Allerdings zeigten die hier aufgeführten Studien keine oder nur eine sehr geringe oxidative Wirkung von  $\text{NO}_3^-$  (< 10%). Dies zeigt, dass Nitrat als Oxidationsmittel eine untergeordnete Rolle spielt [72, 77, 78]. Weiterhin können die in Sedimenten und Tonen enthaltenen niedervalenten Manganverbindungen eine Oxidation des vierwertigen Technetiums verursachen. So zeigten Fredrickson et al., dass Mangan(III/IV)-Oxide unter anaeroben Bedingungen eine Oxidation von  $\text{TcO}_2$  verursachen [77].

Verglichen mit den Ergebnissen der Batchexperimente zeigten Säulenversuche mit reduzierten Sedimenten eine deutlich höhere Oxidation von Tc(IV) durch Sauerstoff mit bis zu 93%. Weiterhin zeigten die Versuche, dass die Oxidation kinetisch kontrolliert abläuft und wahrscheinlich durch die Löslichkeit von Fe(III)-Verbindungen bestimmt wird. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass vor allem für dynamische Prozesse Batchexperimente durch Säulenexperimente ergänzt werden müssen, da es sonst zu einer Unterschätzung der Reoxidation kommen kann [76].

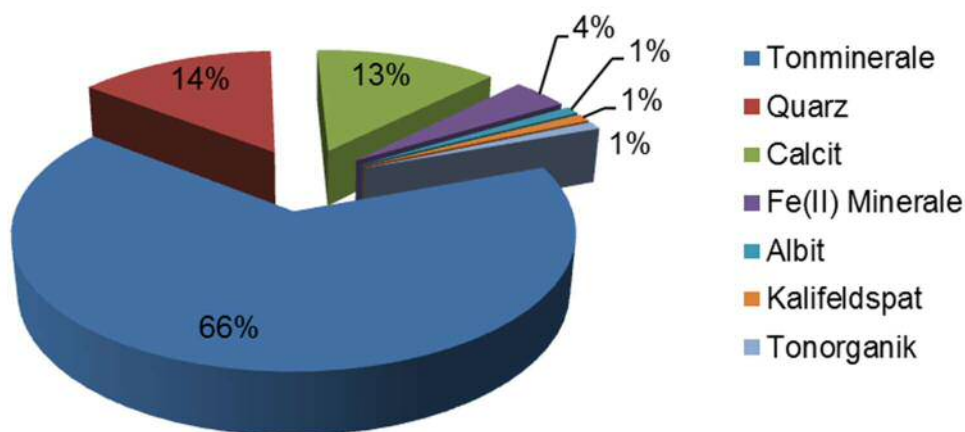
Die hier gezeigte Übersicht der bisher durchgeführten Arbeiten unterstreicht die Notwendigkeit von detaillierten Studien zur Wechselwirkung von Technetium mit dem jeweils für das Endlager in Betracht gezogenen Wirtsgestein, da allgemeine Aussagen über die Reaktivität und das Langzeitverhalten in einem so komplexen und heterogenem System nur in einem geringen Maß möglich sind.

### III. Materialien und analytische Methoden

Alle verwendeten Chemikalien hatten mindestens analytischen Standard und wurden von Alfa Aesar, Fluka, Merck, Roth oder Sigma Aldrich erworben. Für alle Versuche wurde entionisiertes Wasser (18 M $\Omega$ ) aus einer Milli-Q-Anlage der Firma Millipore verwendet. Das verwendete Argon der Westfalen AG, welches sowohl in der Inertgasbox (Unilab, MBraun) als auch zum Entgasen des Wassers verwendet wurde, wies eine Reinheit von 99,996% auf.

#### III.1 Opalinuston und Porenwasser

Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit wurde das Migrationsverhalten des langlebigen Spaltproduktes Technetium-99 in einem natürlichen Tongestein untersucht. In den Studien wurde der Opalinuston (OPA) aus Mont Terri verwendet. Diese Tonformation tritt hauptsächlich in der Nordschweiz im Züricher Weinland auf, allerdings sind auch im Süden Deutschlands einige Ausläufer dieser Tonformation zu finden (siehe Kap. I, Abb. I-3). In Abbildung III-1 ist die mineralogische Zusammensetzung des Tons dargestellt [29].



**Abbildung III-1:** Mineralogische Zusammensetzung des verwendeten Opalinustons, adaptiert nach [29]

Wie aus der obigen Abbildung zu entnehmen ist, bilden die Tonminerale mit 66 Gew.% den größten Anteil des Opalinustons. Im Einzelnen setzt sich der Tonanteil aus Illit (23 Gew.%), Kaolinit (22 Gew.%), Illit/Smektit Wechsellagerungen (11 Gew.%) und Chlorit (10 Gew.%) zusammen. Neben Quarz (14 Gew.%) und Calcit (13 Gew.%) enthält



der Opalinuston auch 4,1 Gew.% Eisen(II)-haltige Minerale. Dabei handelt es sich um Siderit (3 Gew.%) und Pyrit (1,1 Gew.%). Des Weiteren sind auch noch Albit und Kalifeldspat enthalten [29, 79]. Ein sehr guter Überblick über die wichtigsten Parameter und Eigenschaften des Opalinustons ist dem Bericht von P. Bossart zu entnehmen [79].

Im Zuge der Arbeit wurden für die Experimente unterschiedliche Chargen des Tons verwendet, welche in Tabelle III-1 mit ihren jeweiligen Verwendungen zusammengefasst sind

**Tabelle III-1:** Zusammenstellung der unterschiedlichen OPA-Chargen und deren Verwendung

Ton-Charge	Verwendung	Form	Aufarbeitung
BHE 24/1	Batchexperimente	Pulver	aerob
BHE 24/2	Batchexperimente, spektroskopische Untersuchungen	Pulver	anaerob
BLT 14	Diffusionsexperimente	intakter Bohrkern	aerob / anaerob
BAE 25/10	ortsaufgelöste spektroskopische Untersuchungen	Dünnschliffe	aerob

Für das Tonpulver der Charge BHE 24/1 wurde die spezifische Oberfläche zu  $41,3 \pm 0,5 \text{ m}^2/\text{g}$  bestimmt. Für die Kationenaustauschkapazität wurde ein Wert von  $10 \pm 4 \text{ meq}/100 \text{ g}$  ermittelt [80, 81]. Die maximale Korngröße betrug  $500 \mu\text{m}$ .

Die einzelnen Chargen wurden aus unterschiedlichen Tiefen und Stellen der Tonformation erhalten. Um festzustellen, in wie weit sich die Chargen unterscheiden, wurden sie am Institut für Geowissenschaften der Johannes Gutenberg-Universität Mainz mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle III-2 zusammengefasst. Beim Vergleich der Anteile an Haupt- und Spurenelementen der unterschiedlichen Chargen zeigt sich, dass diese sich kaum voneinander unterscheiden, was einen direkten Vergleich der Ergebnisse untereinander ermöglicht.

**Tabelle III-2:** Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalysen der unterschiedlichen OPA-Chargen

	BHE 24/1	BHE 24/2	BLT 14	BAE 25/10		BHE 24/1	BLT 14	BAE 25/10
Haupt- elemente	Anteil (%)				Spuren- elemente	Anteil (ppm)		
SiO <sub>2</sub>	43,90	44,81	42,62	47,71	Sc	24	21	22
TiO <sub>2</sub>	0,88	0,89	0,80	0,94	V	151	145	170
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,19	20,09	18,81	19,19	Cr	136	117	138
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,47	6,36	5,61	7,71	Co	31	19	22
MnO	0,05	0,06	0,05	0,08	Ni	65	61	53
MgO	2,35	2,34	2,15	2,19	Cu	19	22	19
CaO	6,00	7,11	9,10	4,13	Zn	124	102	89
Na <sub>2</sub> O	0,29	0,32	0,28	0,41	Ga	24	23	25
K <sub>2</sub> O	3,01	2,96	2,79	2,85	Rb	128	133	121
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,17	0,18	0,22	0,29	Sr	235	254	284
SO <sub>3</sub>	nicht nachgewiesen	1,57	1,26	0,49	Y	25	25	31
LOI	16,78	14,20	16,60	13,70	Zr	147	129	173
LOI steht für „loss of ignition“					Nb	19	17	19
					Ba	295	274	288
					Pb	23	22	24
					Th	12	11	13
					U	3	3	3

Als Hintergrundelektrolyt in den Batchexperimenten beziehungsweise als mobile Phase in den Diffusionsexperimenten wurde synthetisches Opalinuston Porenwasser (PW) verwendet. Im Wesentlichen besteht es aus den Chloriden der Alkali- und Erdalkalimetalle. Zusätzlich enthält es Natriumsulfat und Natriumhydrogencarbonat. Die Ionenstärke beträgt 0,4 M und der pH-Wert liegt bei 7,6. Die genaue Zusammensetzung ist Tabelle III-3 zu entnehmen [14].

**Tabelle III-3:** Zusammensetzung des verwendeten synthetischen Porenwassers [14]

Salz	Konzentration (mol/l)
NaCl	0,212
KCl	0,026
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,017
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,014
SrCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,002
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0005
NaHCO <sub>3</sub>	0,0005

## III.2 Radionuklidstammlösungen

### III.2.1 Technetium-99

Für die Experimente wurden zwei Stammlösungen des Ammoniumpertechnetats (NH<sub>4</sub>TcO<sub>4</sub>) in 0,01 M NH<sub>3</sub>-Lösung verwendet. Eine aus dem Jahr 1996 von der Firma Amersham Buchler GmbH mit einer Konzentration von ungefähr 0,4 mM sowie eine neuere, konzentriertere Stammlösung (0,012 M), welche 2012 von Eckert & Ziegler erworben wurde. Beide Stammlösungen wurden ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

### III.2.2 Tritium und Natrium-22

Die verwendeten Stammlösungen für Tritium (H-3) in Form von HTO und Natrium-22 (Na<sup>+</sup> in 0,1 M HCl) wurden von den Firmen Hartmann Analytic und GE Healthcare Limited erworben und ebenfalls ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

## III.3 Flüssigszintillationsmessungen

Für die Bestimmung des Technetiumgehaltes wurden fünf µl bis drei ml der Proben mit 10 ml eines Szintillationscocktail versetzt. Die Aktivitätsmessung erfolgte in einem im Institut gebauten Flüssigszintillationszähler mit α,β-Diskriminierung. Alle Proben wurden mindestens dreimal, bis zum Erreichen eines Zählerstandes von 10000 cts, gemessen. Der Gehalt an Technetium konnte bis zu drei nM bestimmt werden. Die verwendeten Szintillationscocktails waren Ultima Gold XR und Ultima Gold LLT der Firma

PerkinElmer. Das Prinzip der Flüssigszintillation (LSC = liquid scintillation counting) kann aus der Literaturstelle [82] entnommen werden.

### **III.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie**

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS = X-ray photoelectron spectroscopy) ermöglicht die Bestimmung der in einer Probe enthaltenen (Haupt-)Elemente. Zusätzlich kann anhand der ermittelten Bindungsenergien auch die Oxidationsstufe der jeweiligen Elemente bestimmt werden. Eine gute Übersicht der Theorie liefert das Skript der Technischen Universität Darmstadt [83].

Für diese Arbeit wurden ein ausgefallener Feststoff und eine Sorptionsprobe untersucht, um die Wechselwirkung von Eisen(II) mit Technetium und Opalinuston näher zu untersuchen. Nähere Informationen zum verwendeten Gerät sowie zu den jeweiligen Proben können den Kapiteln IV.2, IV.6 und V.2.3.2 entnommen werden.

### **III.5 Röntgenfluoreszenzanalyse und Röntgenbeugung**

Mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF = X-ray fluorescence) können die Elementverteilung, lokale Technetiumanreicherung sowie die Korrelation zwischen Technetium und den in Opalinuston vorkommenden Elementen (hauptsächlich Eisen und Calcium) an Dünnschliffen untersucht werden. Die Verteilung der leichteren Elemente wie Aluminium und Silicium konnte auf Grund der hohen Anregungsenergie (21,1 keV) nicht bestimmt werden. Die Proben wurden mit unterschiedlichen Schrittgrößen 2-dimensional abgerastert. In Ergänzung wurden an Positionen nahe den Technetiumanreicherungen auch Beugungsbilder (XRD = X-ray diffraction) mit Hilfe einer CCD-Kamera aufgenommen, um die Hauptsorptionsphasen für Technetium in Opalinuston zu ermitteln.

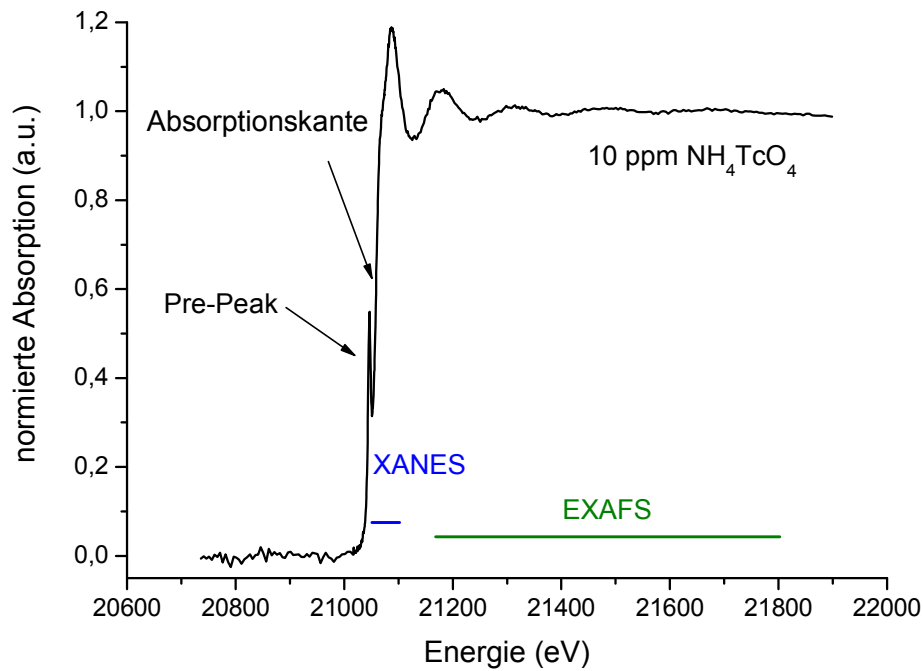
Die hier aufgeführten Messungen wurden alle an der Diamond Light Source in England an der Beamline I18 durchgeführt. Ausführliche Informationen zur Probenpräparation, Durchführung der Messung, Ausstattung der Beamline sowie der Datenauswertung befinden sich in Kapitel IV.3. Grundlagen zu den hier vorgestellten Methoden können in gängigen Lehrbüchern, wie zum Beispiel in [84, 85] und [86, 87] nachgelesen werden.

### III.6 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Im folgenden Abschnitt soll näher auf die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS = X-ray absorption fine structure) eingegangen werden. Da diese spektroskopische Untersuchungsmethode einen Hauptteil der hier vorgestellten Arbeit darstellt, wird hier sowohl auf die physikalischen Grundlagen als auch auf das generelle Vorgehen zur Datenauswertung eingegangen. Alle hier aufgeführten Informationen sind den Literaturstellen [88-91] entnommen.

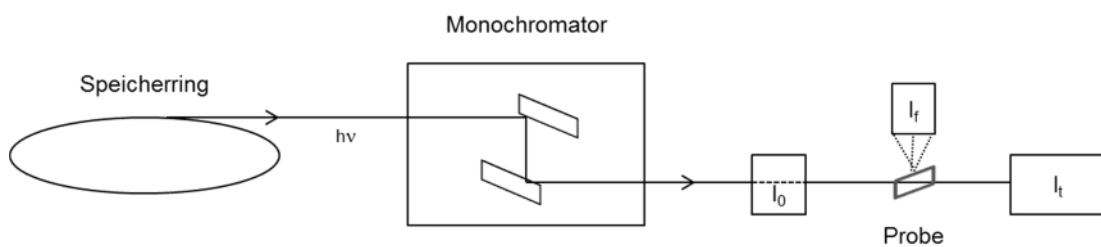
Bereits seit den 1920er Jahren ist bekannt, dass der Absorptionskoeffizient eines Atoms in einem Molekül oder Festkörper eine Feinstruktur aufweist, welche Informationen über die strukturelle Umgebung des Atoms enthält. Jedoch war erst mit Hilfe der Synchrotronstrahlung im Jahr 1978 in Stanford eine solche Untersuchung erstmals erfolgreich. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie zeichnet sich vor allem dadurch aus, dass sie sowohl elektronische als auch strukturelle Informationen über eine Probe liefert, aber auf Grund ihrer kurzreichweitigen Natur keine Fernordnung benötigt wie die Röntgenbeugung, und somit auch Messungen von amorphen Strukturen zulässt. Ein weiterer Vorteil ist, dass durch die hohe Energie der Photonen kein Vakuum erforderlich ist.

Ein Absorptionsspektrum kann in zwei Bereiche unterteilt werden, den Nahkantenbereich (XANES = X-ray absorption near edge structure), ca. acht bis 40 eV hinter der Absorptionskante und den Fernkantenbereich (EXAFS = extended X-ray absorption fine structure) ab 50 eV hinter der Absorptionskante. Als Absorptionskante wird der starke Anstieg der Absorption bei einer bestimmten Photonenenergie bezeichnet. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung III-2 ein Absorptionsspektrum von 10 ppm  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  in 0,01 M  $\text{NH}_3$ -Lösung gezeigt.



**Abbildung III-2:** Absorptionsspektrum von 10 ppm  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  (Tc K-Kante); in blau dargestellt ist der XANES-Bereich; in grün dargestellt ist der EXAFS-Bereich; zusätzlich ist auch die Absorptionskante und der charakteristische Vorkanten-Peak eingezeichnet; die Probe wurde am Synchrotron Soleil gemessen

Der Nahkantenbereich des Absorptionsspektrums liefert hauptsächlich Informationen über die Geometrie und die Oxidationsstufe, wohingegen der EXAFS-Bereich die Informationen über die lokale strukturelle Umgebung (Art, Anzahl und Abstände der Nachbaratome) enthält. Ein weiterer Vorteil der Methode besteht darin, dass die zur Anregung benötigte Energie für jedes Element charakteristisch ist, was die Röntgenabsorptionsspektroskopie zu einer elementspezifischen Methode macht. Durch Variation der Energie können so auch verschiedene Elemente in einer Probe untersucht werden. Der Aufbau eines solchen Experimentes ist in Abbildung III-3 schematisch dargestellt.



**Abbildung III-3:** Schematischer Aufbau eines XAFS-Experimentes, adaptiert nach [90]

Die polychromatische Strahlung des Speicherringes wird zunächst durch einen Monochromator energieselektiert und anschließend mit Hilfe eines Spiegels auf die Probe fokussiert, wobei die Intensität des Strahles vor der Probe bestimmt wird ( $I_0$ ). Zur Bestimmung der Absorption kann hinter der Probe die Intensität der transmittierten Strahlen ( $I_t$ ) oder die Fluoreszenz ( $I_f$ ) gemessen werden. Meist werden flache Kristallmonochromatoren verwendet, da sie in Folge der Parallelität der Strahlung die Divergenz reduzieren. Für die Messung der Strahlintensität werden häufig Ionisationskammern verwendet, vor allem bei Fluoreszenzmessungen bieten sich jedoch Festkörper- und Szintillationsdetektoren an. Für die Röntgenabsorptionsspektroskopie kann auch Bremsstrahlung verwendet werden, jedoch ist Synchrotronstrahlung auf Grund der höheren Intensität und der breiten, gleichmäßigen spektralen Verteilung besser geeignet.

Die Abschwächung des einfallenden Strahles  $I_0$  wird durch die Dicke ( $x$ ) und den Absorptionskoeffizienten ( $\mu$ ) der Probe bestimmt und kann entsprechend des Lambertschen Gesetzes beschrieben werden:

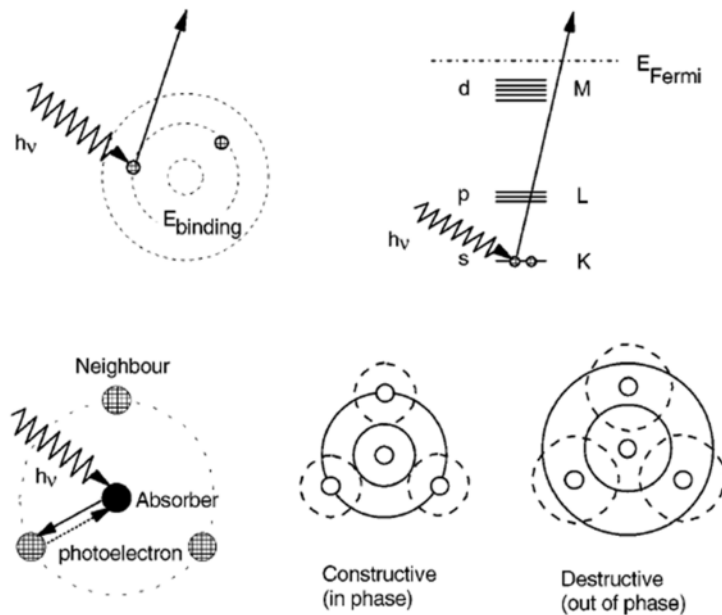
$$I_t = I_0 \cdot e^{-\mu(E)x} \quad (\text{III-1})$$

Das physikalische Grundprinzip der Methode ist der photoelektrische Effekt. Ist die Energie des einfallenden Photons ( $E_{h\nu}$ ) groß genug, um ein Elektron aus einem Kernniveau (K, L, M-Schale) zu emittieren (Abb. III-4, oben), beobachtet man im Spektrum eine starke Zunahme der Absorption (Absorptionskante, siehe auch Abb. III-2). Das emittierte Photoelektron kann quantenmechanisch als sphärische Welle mit der Wellenlänge  $\lambda$  beschrieben werden:

$$\lambda = 2\pi/k \quad (\text{III-2})$$

$$k = \sqrt{\left(\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} E\right)} \quad (\text{III-3})$$

Mit  $k$  als Wellenvektor,  $h$  ist das Plancksche Wirkungsquantum,  $m_e$  ist die Masse des Elektrons und  $E$  ist die kinetische Energie des Photoelektrons.



**Abbildung III-4:** Schematische Darstellung des photoelektrischen Effektes (oben) und die Interferenz der Photoelektronenwellen (unten) [88]

Die emittierte Photoelektronenwelle wird an den benachbarten Atomen des Absorbers zurückgestreut und interferiert mit der eingehenden Photoelektronenwelle (Abb. III-4, unten). Die Interferenz dieser Wellen führt zu einer periodischen Schwankung im Absorptionskoeffizienten  $\mu$ , welche als Feinstruktur bezeichnet wird. Diese Feinstruktur führt zu einer Oszillation im gemessenen Absorptionsspektrum. Oberhalb der Absorptionskante ist der Absorptionskoeffizient definiert als:

$$\mu_{\text{total}} = \mu_0(1 + \chi_{\text{EX}}) \quad (\text{III-4})$$

$\mu_0$  steht für den Absorptionskoeffizienten des isolierten Absorbers und  $\chi_{\text{EX}}$  beschreibt den oszillierenden Teil des Spektrums, welcher die Informationen über die lokale Umgebung (Art und Abstand der Nachbaratome) des Absorberatoms enthält.  $\chi_{\text{EX}}$  wird auch als EXAFS-Funktion bezeichnet, auf deren einzelne Teile im Folgenden noch genauer eingegangen wird. Die mathematische Näherung zur Beschreibung der Oszillation beschreibt das Photoelektron als gekrümmte Welle, welche an den benachbarten Atomen des Absorberatoms zurückgestreut wird. Die EXAFS-Funktion  $\chi(k)$  ist dann die Summe über alle Interferenzmuster:

$$\chi(k) = \sum_{j=1}^{\text{Schalen}} A_j(k) \sin \Phi_j(k) \quad (\text{III-5})$$



Als Koordinationsschale bezeichnet man gleiche Rückstreuatome beim selben Abstand  $R_j$ . Gleichung (III-5) verdeutlicht, dass die EXAFS-Gleichung aus zwei Teilen besteht. Der Term  $A_j(k)$  beschreibt die Amplitude und enthält Informationen über die Art der Nachbaratome, die Koordinationszahl und die statistische Unordnung. Der zweite Term, die totale Phase  $\sin\Phi_j(k)$ , beschreibt das Interferenzmuster und beinhaltet die Information bezüglich der interatomaren Abstände und des Phasenfaktors.

Die totale Phase setzt sich aus zwei Teilen zusammen (Gleichung III-6). Der erste Beitrag ( $2kR_j$ ) resultiert aus dem Weg der Photoelektronenwelle vom Zentralatom zur Rückstreuer und zurück. Der zweite Teil ( $\varphi_j(k)$ ) ist das Resultat der Wechselwirkung zwischen der zurückgestreuten Welle und den Potentialen des Absorbers und des Rückstreuers.

$$\sin \Phi(k) = \sin[2kR_j - \varphi_j(k)] \quad (\text{III-6})$$

Die einzelnen Beiträge zur Amplitude  $A_j(k)$  sind in Gleichung (III-7) aufgeführt:

$$A_j(k) = \frac{N_j}{kR_j^2} \cdot S_0^2 \cdot F_j(k) \cdot e^{-2k^2\sigma^2} \cdot e^{-\frac{2R_j}{\Lambda}} \quad (\text{III-7})$$

$N$  steht für die Koordinationszahl des Rückstreuers  $j$  am Abstand  $R_j$ .  $S_0^2$  ist der Amplitudenreduktionsfaktor und beschreibt die Abschwächung des EXAFS-Signals in Folge von Mehrelektronenprozessen (Shake-up und Shake-off Anregungen), welche mit der Ionisation verbunden sind.  $F_j(k)$  beschreibt die elementspezifische Rückstreuamplitude und gibt somit Informationen über die Art der Nachbaratome. Der Debye-Waller-Faktor  $\sigma$ , steht für die thermischen Schwingungen sowie die strukturelle Unordnung und ist definiert als der quadratische Mittelwert der Abweichung vom durchschnittlichen Atomabstand  $R_j$ . Dieser Faktor führt vor allem bei hohen  $k$ -Werten zu einer Dämpfung der EXAFS-Amplitude. Bei Systemen mit großer Unordnung oder anharmonischer Schwingungen muss zusätzlich eine Paarverteilungsfunktion berücksichtigt werden. Der zweite Exponentialterm beschreibt die Dämpfung der Amplitude durch unelastische Streuung, wobei  $\Lambda$  für die mittlere freie Weglänge des Elektrons steht. Da  $\Lambda$  mit  $k$  ansteigt, ist die Abschwächung bei kleinen  $k$ -Werten stärker ausgeprägt.

Damit ergibt sich die EXAFS-Gleichung insgesamt zu:

$$\chi(k) = \sum_j^{\text{Schalen}} \frac{N_j}{kR_j^2} \cdot S_0^2 \cdot F_j(k) \cdot e^{-2k^2\sigma_j^2} \cdot e^{-\frac{2R_j}{\Lambda}} \cdot \sin[2kR_j - \Phi_j(k)] \quad (\text{III-8})$$

Die oben gezeigte Gleichung gilt für alle Proben ohne eine bestimmte Orientierung. Aus der Summation über alle Koordinationsschalen ergibt sich, dass die EXAFS-Gleichung lediglich Informationen über die gemittelte lokale Umgebung des Absorberatoms liefert.

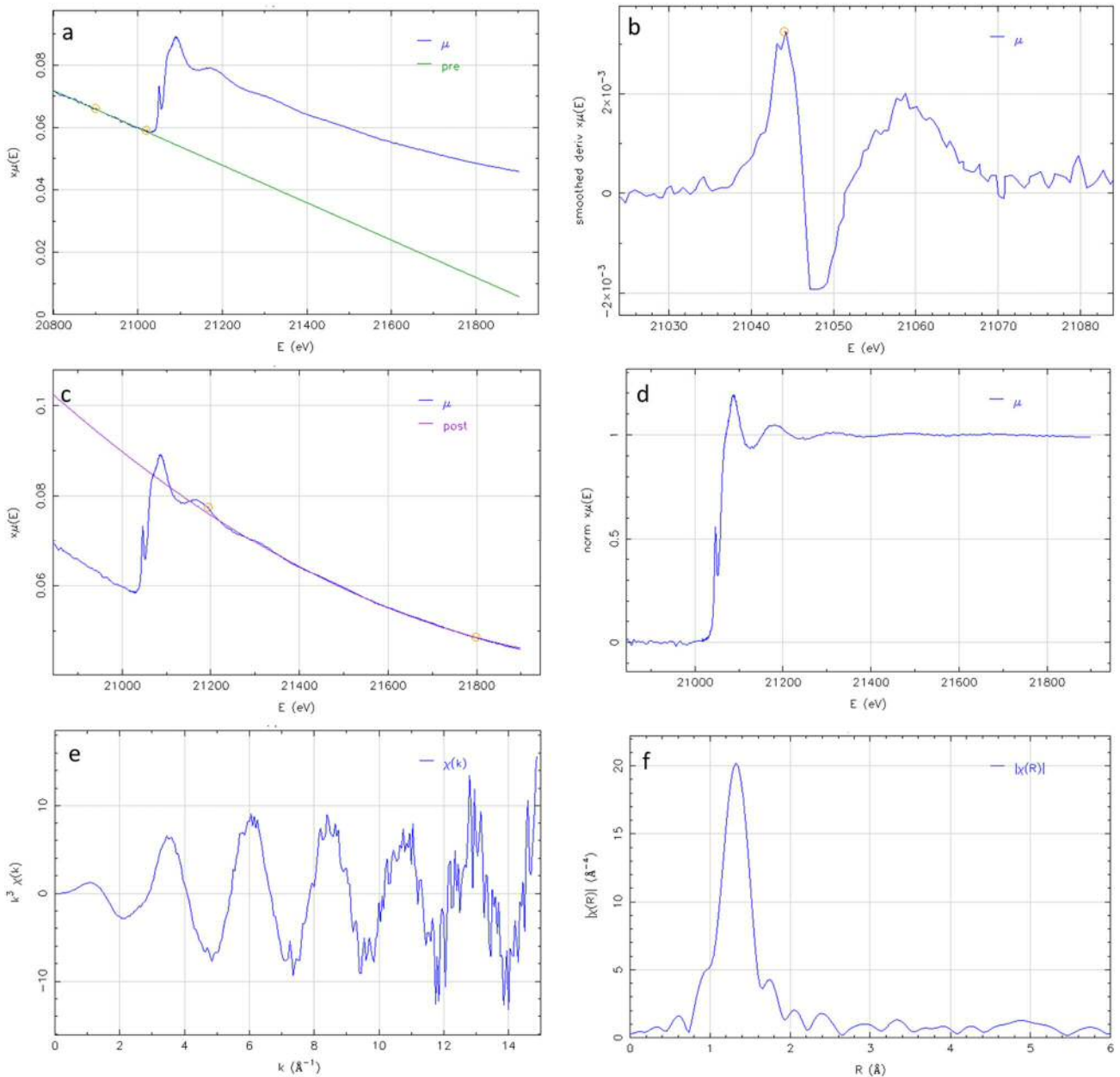
Um Aussagen über die lokale Struktur des Absorberatoms machen zu können, muss der oszillierende Anteil des Absorptionsspektrums aus dem gemessenen Spektrum extrahiert werden. Entsprechend Gleichung III-4 gilt:

$$\chi = \frac{\mu_{total} - \mu_0}{\mu_0} \quad (III-9)$$

Die Extraktion von  $\chi(k)$  ist ein mehrstufiger Prozess und ist zur Veranschaulichung in Abbildung III-5 dargestellt. Zunächst erfolgt die Untergrundkorrektur. Dazu wird der Vorkantenbereich des Absorptionsspektrums mit einem Polynom angepasst, welches dann über den Datenbereich extrapoliert wird (Abb. III-5 a)). Anschließend wird die Absorptionskante  $E_{Kante}$  bestimmt. Sie ist definiert als das Maximum der ersten Ableitung des Absorptionsspektrums (Abb. III-5 b)).  $\mu_0$ , der Absorptionskoeffizient des isolierten Atoms, kann lediglich für monoatomare Gase gemessen werden und wird daher numerisch mit Hilfe einer kubischen Spline-Funktion ermittelt (Abb. III-5 c)). Abschließend wird das Spektrum normiert (Abb. III-5 d)).

Nach all den hier aufgezeigten Schritten wird das so extrahierte  $\chi(E)$  entsprechend Gleichung (III-3) in  $\chi(k)$  transformiert (Abb. III-5 e)). Durch Fouriertransformation von  $\chi(k)$  erhält man eine radiale Verteilungsfunktion der einzelnen Abstände  $R_j$  (Abb. III-5 f)). Durch die  $k$ -Abhängigkeit des Phasenfaktors sind die Peaks zu leicht kürzeren Abständen (0,2 – 0,5 Å) hin verschoben (siehe Gleichung III-6)). Daher spricht man auch von einer pseudoradialen Verteilungsfunktion (PRDF). Die PRDF selbst liefert jedoch keine Informationen über die Struktur. Dazu müssen die einzelnen Peaks wieder in den  $k$ -Raum zurück transformiert werden (Fourier-Filterung). Somit erhält man für jede Schale ein  $\chi_j(k)$ , welches dann die Informationen über Art, Anzahl und Abstand der Nachbaratome für jede einzelne Koordinationsschale liefert (Idealfall).

Um die Abnahme der Amplitude bei höheren  $k$ -Werten zu kompensieren, betrachtet man meist die  $k^3$ - oder  $k^2$ -gewichteten  $\chi(k)$ -Spektren. Für die extrahierten EXAFS-Spektren macht es keinen Unterschied, ob das Absorptionsspektrum in Transmission oder in Fluoreszenz aufgenommen wurde. Mit Hilfe von Modellsubstanzen, bei denen es sich um dasselbe Absorber-Rückstreuer-Paar handelt und deren Struktur genau bekannt ist, können empirische Streuparameter berechnet werden, mit denen das gemessene EXAFS-Spektrum dann im  $k$ -Raum angepasst werden kann.



**Abbildung III-5:** Schematische Darstellung der Extraktion von  $\chi(k)$  aus den Rohdaten der an Soleil gemessenen Probe mit 10 ppm  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ ; a) Untergrundkorrektur, b) Bestimmung der Absorptionskante, c & d) numerische Bestimmung von  $\mu_0$  und Normierung, e) Transformation des extrahierten EXAFS-Spektrums in den  $k$ -Raum, f) Fouriertransformation von  $\chi(k)$

Im Rahmen der durchgeführten Arbeit wurden XAFS-Messungen an verschiedenen Synchrotroneinrichtungen durchgeführt. Ortsaufgelöste Studien zur Elementverteilung ( $\mu$ -XRF) und der Bestimmung der Speziation des Technetiums ( $\mu$ -XANES) sowie zur Identifikation der Hauptsorptionsphase ( $\mu$ -XRD) wurden an Opalinuston-Dünnschliffen an der I18 Beamline der Diamond Light Source in England durchgeführt. Um den

Einfluss verschiedener Reduktionsmittel und deren Kinetik auf die Speziation von Technetium an Opalinuston-Pulverproben zu bestimmen, wurden XANES- und EXAFS-Messungen an der MARS-Beamline am Synchrotron Soleil in Frankreich durchgeführt. Kapitel VI dieser Arbeit zeigt die Ergebnisse der Studien zum Einfluss Fe(II)-haltiger Minerale auf die Migration von Radionukliden. Im Zuge dieser Arbeiten wurden Messungen zur Speziation von Neptunium nach der Reaktion mit Mackinawit an der INE-Beamline an der Angströmquelle Karlsruhe (Deutschland) durchgeführt. Details zu den jeweiligen Beamlines, Messungen und Proben können den Kapiteln IV.6, IV.7 und VI.3 entnommen werden.

## IV. Experimentelles und Datenauswertung

### IV.1 Effizienzbestimmung

Bei  $\beta$ -Strahlern ist der lineare Energietransfer in Folge der geringeren Energie der Elektronen (300 keV für  $^{99}\text{Tc}$ ), verglichen mit denen emittierter  $\alpha$ -Teilchen ( $\sim 5$  MeV), deutlich geringer. Somit entspricht die mittels Flüssigszintillation gemessene Aktivität nicht der Tatsächlichen. Daher wurde mit der zertifizierten  $^{99}\text{Tc}$ -Stammlösung von Eckert & Ziegler sowohl die Zähleffizienz bestimmt als auch eine Quenchkurve für unterschiedliche Mengen des verwendete Porenwasser aufgenommen. Hierfür wurden 10 ml des Cocktails Ultima Gold LLT mit 10  $\mu\text{l}$  der  $\text{TcO}_4^-$ -Lösung gemischt und mit 0, 100 – 500  $\mu\text{l}$  sowie ein bis drei ml Porenwasser versetzt. Die Proben wurden dann, wie in Abschnitt III.3 beschrieben, gemessen. Anschließend wurden die gemessenen Aktivitäten mit dem berechneten Wert verglichen und daraus die Zähleffizienz des Gerätes berechnet. Für den Cocktail Ultima Gold XR wurde ebenfalls die Effizienz bestimmt.

### IV.2 Batchexperimente

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Sorption von Technetium-99 in Form des mobilen Pertechnetatanions als Funktion verschiedener Parameter untersucht. Eine genaue Auflistung aller Probendetails befindet sich in Tabelle IV-1.

Mit Ausnahme des Experimentes zur pH-Abhängigkeit wurden alle Versuche in einer Inertgasbox (Unilab, MBraun) unter Argonatmosphäre durchgeführt ( $\text{O}_2$ -Gehalt  $\leq 15$  ppm). Das verwendete Wasser wurde in diesen Fällen vor der Verwendung entgast. Dazu wurde es zunächst für mehrere Stunden gekocht, anschließend wurde dann für ca. drei bis vier Stunden Argon hindurchgeleitet bevor es in die Inertgasbox eingeschleust wurde.

Für den jeweiligen Versuch wurde eine bestimmte Menge des Opalinustonpulvers in Zentrifugenröhrchen (10 ml aus Polycarbonat der Firma Beckman Coulter, bzw. 15 ml aus Polypropylen der Firma VWR) eingewogen und mit 7,5 bis 7,8 ml synthetischem Porenwasser suspendiert. Durch unterschiedlich konzentrierte HCl- und NaOH-Lösungen wurden dann die pH-Werte eingestellt. Der Grund für die Verwendung unterschiedlicher Probengefäße liegt darin, dass die Öffnung der Beckman-Röhrchen

für die  $E_h$ -Messungen zu klein ist, was die Bestimmung des Redoxpotentials erst am Ende des Experimentes zulässt und möglicherweise den Wert verfälscht. Die 15 ml Zentrifugenröhrchen können nur bis 4030 g (5000 U/min) und nicht bis 108000 g (30000 U/min) zentrifugiert werden. Um Unterschiede durch möglicherweise verbleibende Schwebeteilchen in Folge der geringeren Drehzahl bei der Phasentrennung auszuschließen und die Messung des Redoxpotentials während des Versuches in der Suspension zu ermöglichen, wurden beide Probengefäße verwendet.

Nach entsprechender Vorkonditionierung des Tons wurde dann die entsprechende Menge der Technetiumstammlösung und der jeweiligen Zusätze zugegeben. Lediglich bei den Experimenten mit Mackinawit ( $\text{FeS}$ ) und den ersten Versuchen mit  $\text{FeSO}_4$  bzw.  $\text{FeCl}_2$  wurde das Reduktionsmittel während der Vorkonditionierung zugesetzt und das Technetium später. In allen anderen Fällen erfolgte die Zugabe des Reduktionsmittels zeitgleich mit der des Technetiums. Im Verlauf der Experimente wurde der pH-Wert der Proben jeden Tag und die  $E_h$ -Werte alle zwei bis drei Tage gemessen. Falls nötig, wurde der pH mit verschiedenen HCl- und NaOH-Lösungen nachgestellt. Die Messungen der pH- und  $E_h$ -Werte erfolgte mit einem inolab pH/Cond 720 Messgerät (WTW), einer Blue Line 16 pH-Elektrode (Schott Instruments) und einer Blue Line 31 Rx Redoxelektrode (Schott Instruments) mit einer Ag/AgCl Referenzelektrode. Als Innenelektrolyt diente für beide Elektroden eine drei M KCl-Lösung. Die Zweipunktkalibrierung der pH-Elektrode erfolgte regelmäßig mit Standard (DIN) Pufferlösungen (pH = 4,01 und 9,18, Schott Instruments). Die Funktionstüchtigkeit der Redoxelektrode wurde mit Hilfe einer Referenzlösung bekannten Potentials (240 mV, HI 7021 ORP solution, HANNA Instruments) überprüft. Da bei dieser Elektrode Ag/AgCl als Referenzelektrode verwendet wurde, muss zu dem gemessenen Wert noch 210 mV addiert werden, um die  $E_h$ -Werte gegenüber der Standardwasserstoffelektrode zu erhalten. Die pH-Werte wurden bis zum Erreichen eines stabilen Wertes gemessen (max. fünf Minuten). Bei den  $E_h$ -Werten betrug die Messzeit zwischen 30 und 60 Minuten. Die Unsicherheit des Redoxpotentials wurde mit 50 mV abgeschätzt. Während der gesamten Versuchszeit wurden die Proben an einem Überkopffrotator (16 U/min, Rotator SB 3, Stuart Scientific) durchmischt.

Nach den entsprechenden Kontaktzeiten wurde die Proben zur Phasentrennung und weiteren Analysen zentrifugiert. Die 10 ml Zentrifugenröhrchen der Firma Beckman Coulter wurden zunächst fünf Minuten bei 4030 g (SIGMA 3K30, Sigma Laborzentrifugen GmbH) und anschließend für eine Stunde bei 108000 g (Avanti J-30I, Beckman Coulter) zentrifugiert. Die 15 ml Zentrifugenröhrchen der Firma VWR wurden für 65 Minuten bei 4030 g (SIGMA 3K30, Sigma Laborzentrifugen GmbH) zentrifugiert. Da die

Zentrifugation an Luft erfolgte, wurden alle Probengefäße noch unter Schutzgasatmosphäre mit Parafilm verschlossen. Bei einer Versuchsreihe zum Einfluss von gelöstem Fe(II) (0,1 mM FeSO<sub>4</sub>, 5 d Kontaktzeit) wurden die Phasen durch Filtration in der Inertgasbox unter Verwendung eines Spritzenfilters (ø 0,2 µm; PVDF-Membran) der Firma Roth getrennt.

**Tabelle IV-1:** Experimentelle Details zu den durchgeführten Batchexperimenten mit Opalinuston

Experiment	[TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] (µM)	[OPA] (g/l)	Kontakt- zeit	pH	E <sub>h</sub> (mV)	Bedin- gungen	Zusätze
pH-Abhängigkeit	4	15	7 d	3 - 9	570 bis 350	aerob	-
	12	15	3 d	3 - 10			
	13	50	3 d	3 - 9			
	13	100	17 d				
Mengen- isotherme	13	1 - 20	4 d	8,0	~ 200	anaerob	-
	13	2 - 50	14 d	7,8			
Einfluss von Mackinawit	8	10 - 20	21 d	7,7	~ 45	anaerob	0,5 g/l FeS
Einfluss von gelöstem Fe(II)	4	10 - 20	7 d	7,7	~ 270	anaerob	0,1 mM FeSO <sub>4</sub>
	-		-				-
	-	-	11 d	7,7	~ -150		0,1 mM FeSO <sub>4</sub>
	4	4 - 20	5 d	7,6	~ 300		
			2 d		150 bis 300		
			5 d		75 bis 150		
	-	0,4	88 d	7,6	-125 bis 60		0,1 mM FeSO <sub>4</sub>
	4	0 - 20	5 d	7,6	50 bis 220		0,1 mM FeCl <sub>2</sub> / 0,01 mM FeCl <sub>3</sub>
5	0 - 10	5 d	7,5	~ 0	1 mM FeCl <sub>2</sub>		
Einfluss von Na- Dithionit	5	0 - 15	5 d	7,6	~ -80	anaerob	1 mM Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Einfluss eines Hydrochinon/ Chinon-Puffers	5	0 - 10	5 d	7,5	~ -170	anaerob	1 mM C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> / 0,3 mM C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>

Weiterhin wurden auch zwei Batchexperimente mit dem synthetischen Eisen(II)-Mineral Mackinawit (FeS) durchgeführt. Die Einzelheiten der beiden Versuche sind in Tabelle IV-2 zusammengestellt. Details zur Mineralherstellung und Charakterisierung ist dem Kapitel VI. Abschnitt 3.2 sowie [92] zu entnehmen.

**Tabelle IV-2:** Experimentelle Details zu den durchgeführten Batchexperimenten mit Mackinawit

Experiment	[TcO <sub>4</sub> ] (μM)	[Fes] (g/l)	Kontakt- zeit	pH	E <sub>h</sub> (mV)	Bedin- gungen	Zusätze
Mengen- isotherme	22	1 - 20	3 d	7 - 8	-190/-11	anaerob	-
Kinetik	13	3	5 min bis 28 d	7,3 – 8,7	-200 (5 h)		-

Die Sorption bzw. Abnahme der Technetiumkonzentration in Lösung wurde anhand der gemessenen Aktivität (genauer der daraus berechneten Konzentration) des Überstandes im Vergleich zu einer Blindprobe, welche nur die Technetiumlösung und Porenwasser enthielt, unter Berücksichtigung der Effizienz berechnet.

### IV.3 Extraktion mit Tetraphenylarsoniumchlorid

Die Extraktion erlaubt sowohl die Bestimmung der Oxidationsstufe des in Lösung verbliebenen Technetiums als auch die Abtrennung des Pertechnetatanions von der Probenmatrix, welche bei der Flüssigszintillationsmessung stören kann. Bei der Extraktion mit Tetraphenylarsoniumchlorid (1 mM TPAC in Chloroform) und 0,1 M HCl sollte TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> in die organische Phase übergehen, während das vierwertige Technetium in der wässrigen Phase verbleibt [93].

Um die optimalen Parameter für die Extraktion zu bestimmen, wurde zunächst ein Vorversuch durchgeführt. Variiert wurde das Verhältnis von Probe zu Extraktionsmittel (0,5 – 1 ml Probe zu 1 – 6 ml Extraktionsmittel (TPAC + HCl)) sowie die Extraktionszeit (1 – 15 Minuten). Zur Phasentrennung wurde die Probe für fünf Minuten bei 4030 g zentrifugiert. Da durch das Chloroform die Lichtausbeute während der LSC-Messung stark reduziert wird, wurde eine Quenchkurve mit unterschiedlichen CHCl<sub>3</sub>-Mengen aufgenommen. Die Proben wurden während der Extraktionszeit an einem Überkoprotator (20 U/min, Rotator SB 3, Stuart Scientific) durchmischt.



Entsprechend dem Vorversuch zeigte sich, dass für die Extraktion von einem ml Probe zwei bis 2,5 ml Extraktionsmittel und eine Extraktionszeit von 10 bis 15 Minuten das beste Ergebnis mit einer Wiederfindung von 98 bis 100% des eingesetzten  $\text{TcO}_4^-$  liefern. Als Korrekturfaktor für das Quenchen wurde ein Faktor von 1,32 (0,5 ml  $\text{CHCl}_3$ ) und 1,82 (1 ml  $\text{CHCl}_3$ ) ermittelt.

#### IV.4 Eisenbestimmung

In den Batchexperimenten zum Einfluss von gelöstem Fe(II) wurde zusätzlich zu der Abnahme der Technetiumkonzentration auch die Konzentration des in Lösung verbleibenden Eisens bestimmt. Dies erfolgte photometrisch durch den gelb gefärbten Eisen-5-Sulfosalicylsäure Komplex im Ammoniakalischen. Diese Methode erlaubt die Bestimmung des gesamten Eisengehaltes (d. h. Fe(II) + Fe(III)) in Lösung [94].

Zunächst wurde für den Konzentrationsbereich von 0,1 bis 10 mg/l Eisen eine Kalibrationsgerade erstellt. Hierfür wurden 10 bis 1000  $\mu\text{l}$  einer Eisen(III)-Stammlösung ( $\text{FeCl}_3$ , 100 g/l) mit jeweils zwei ml einer 10 Gew.-%-igen 5-Sulfo-salicylsäurelösung sowie einer 25 Gew.-%-igen Ammoniaklösung versetzt und in einem Messkolben mit Milliporewasser auf 10 ml aufgefüllt. Von diesen Lösungen wurden ca. zwei ml in Küvetten aus Polymethylmethacrylat (PMMA, Roth) gefüllt und über einen Wellenlängenbereich von 200 bis 1000 nm mit einem Spektralphotometer (Tidas 100, J & M Analytic AG) gemessen. Zusätzlich wurde eine Blindprobe zur Untergrundkorrektur, welche nur die 5-Sulfosalicylsäure und den Ammoniak enthielt, angesetzt und vermessen.

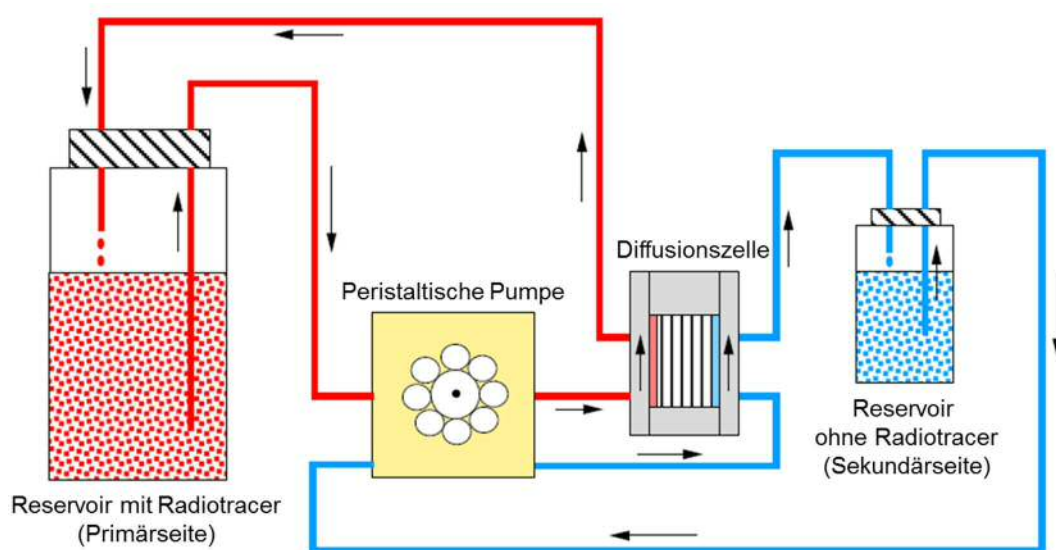
Zur Erstellung der Kalibrationsgerade wurde die Intensität der Absorption bei 424 nm gegen die jeweilige Eisenkonzentration aufgetragen. Aus der linearen Regression wurde dann der Eisengehalt in den Proben berechnet. Die Nachweisgrenze zur Eisenbestimmung lag bei  $\sim 1 \mu\text{M}$  (entspricht ca. 0,1 mg/l).

#### IV.5 Diffusionsexperimente

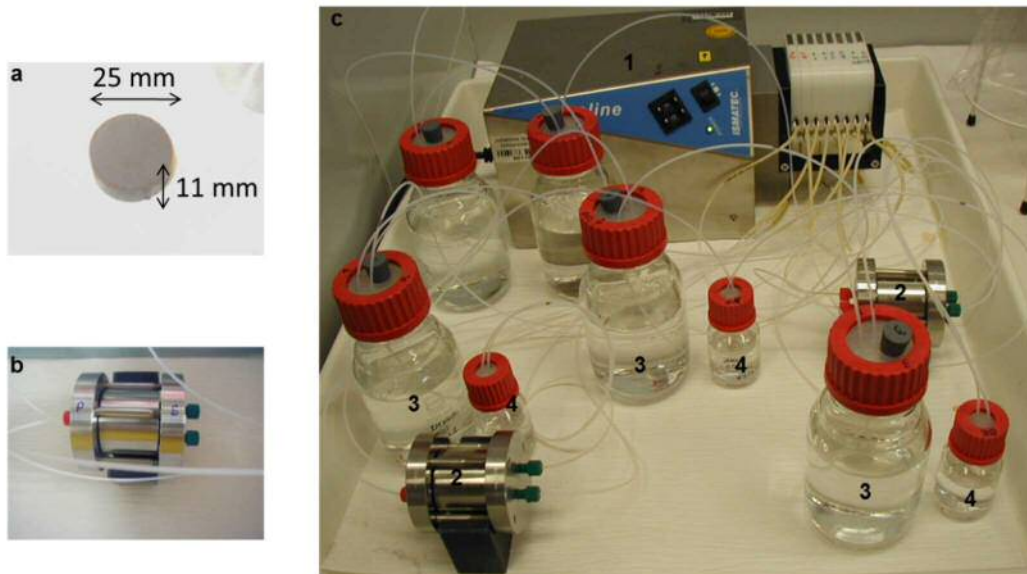
Auf Grund der geringen Durchlässigkeit des Opalinustons ist der wahrscheinlichste Mechanismus für die Freisetzung von Radionukliden die Diffusion. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Experimente zur Diffusion des Pertechnetatations mit

Opalinuston-Bohrkernen durchgeführt. Verglichen mit den zuvor beschriebenen Batchexperimenten haben diese Versuche jedoch den Nachteil, dass sie präparativ aufwendiger sind und mehr Zeit benötigen. Um Aussagen zur Migration von Technetium in Opalinuston zu machen, sind solche Experimente jedoch unerlässlich. Alle hier aufgeführten Informationen sind dem Bericht von Van Loon [95] entnommen.

Anders als in den Batchexperimenten, in welchen der Opalinuston in Form von Pulver eingesetzt wurde, werden hier intakte Tonzylinder (Bohrkerne, Abbildung IV-2 a)) verwendet. Die Abbildung IV-1 und Abbildung IV-2 zeigen den schematischen und experimentellen Aufbau eines Diffusionsexperiments. Dieser besteht im Wesentlichen aus der Diffusionszelle, einer peristaltischen Pumpe und zwei Vorratsgefäßen. Der Opalinuston-Bohrkern wird an beiden Seiten mit Filtern versehen und in die Diffusionszelle eingebaut. Als Material diente in den hier vorgestellten Experimenten Edelstahl oder Polyetheretherketon (PEEK). Die verwendeten Filter bestanden ebenfalls aus Edelstahl (Dicke: 1,6 mm, Filtergrad: 10  $\mu\text{m}$ ; Ligacon AG). Lediglich in einem Experiment wurden Filter aus Polyethylen (PE, Dicke: 1 – 1,5 mm, Filtergrad: 10  $\mu\text{m}$ ; Sales & Marketing Europe) verwendet. Die Teflonschläuche hatten einen Durchmesser von 0,75 mm (Teflon®, Vici Jour).



**Abbildung IV-1:** Schematischer Aufbau eines Diffusionsexperimentes [95]



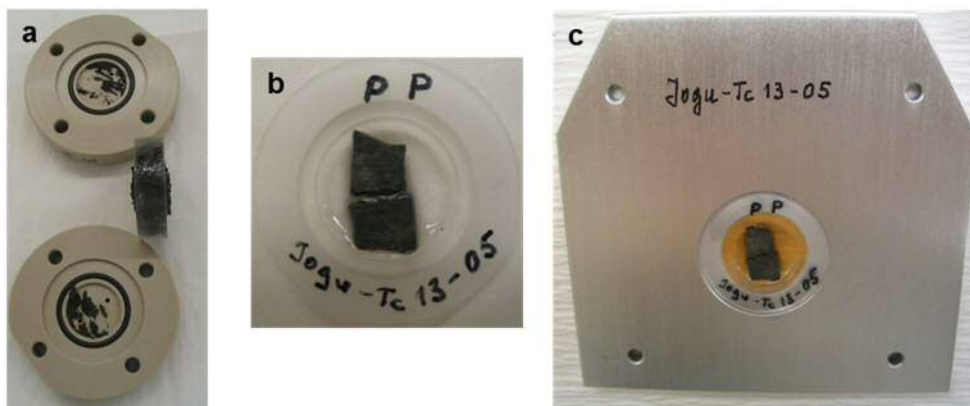
**Abbildung IV-2:** Experimenteller Aufbau des Diffusionsexperimentes; a) OPA Bohrkern, b) eine Edelstahlzelle, c) Aufbau mit der peristaltischen Pumpe (1), den Diffusionszellen (2) und den beiden Reservoirs (3 (Primärseite) & 4 (Sekundärseite))

Als mobile Phase wurde in allen Diffusionsexperimenten synthetisches Opalinuston Porenwasser verwendet. Die Kerne wurden zunächst für mehrere Wochen vorkonditioniert. Anschließend erfolgte die Charakterisierung mit Tritium in Form von tritiiertem Wasser (HTO), bei zwei Zellen auch mit Natrium-22 ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ ), um sicherzustellen, dass die Bohrkern die für den Opalinuston charakteristischen Porositätswerte aufweisen und keine Beschädigungen vorliegen.

Die Diffusionsexperimente sowohl für die Charakterisierung als auch für die Diffusion von  $\text{TcO}_4^-$  wurden folgendermaßen durchgeführt:

Ein Reservoir wurde mit dem Radiotracer ( $^3\text{H}$ ,  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ) versetzt (Primärseite, Probenaufgabeseite, siehe Abbildung IV-2 c), 3), während das andere Reservoir (Sekundärseite, Probenentnahmeseite, siehe Abbildung IV-2 c), 4) zu Beginn des Versuches kein Radiotracer enthielt. Das Reservoir der Sekundärseite wurde während der Experimente in bestimmten Zeitintervallen ausgetauscht, um die Konzentration des diffundierten Radionuklides möglichst gering zu halten ( $< 1\%$ ). Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes wurde das Experiment beendet. Sofern die in den Charakterisierungsexperimenten bestimmten Parameter denen aus der Literatur entsprachen, wurde nach der Ausdiffusion von Tritium beziehungsweise Natrium-22, die Diffusion des Pertechtetatanions gestartet. Eine Auflistung der verwendeten Bohrkern und die Details der einzelnen Experimente sind in Tabelle IV-3 zusammengefasst.

Da neben der Bestimmung der Diffusionsparameter auch die Speziation des Technetiums ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit ist, wurden zwei Bohrkern nicht wie oben beschrieben mit Filtern in Diffusionszellen eingebaut, sondern stattdessen in Epoxidharz eingegossen. Dieses wurde an den Kontaktflächen dann wieder bis zum Ton heruntergeschliffen und in eine leicht modifizierte Diffusionszelle eingebaut (siehe Abbildung IV-3, a)). Dieser Aufbau hat den Vorteil, dass die Bohrkern gut aus der Diffusionszelle entnommen und für den jeweiligen Probenhalter zurechtgeschnitten werden konnten. Die Proben mit den Bohrkernen 17 und 18 wurden für die Messzeit an der Diamond Light Source für orts aufgelöste spektroskopische Untersuchungen präpariert. Ziel war es, die Speziation des diffundierten Technetiums an der Kontaktfläche und entlang des Diffusionsweges zu bestimmen. Nach einer Kontaktzeit von 28 beziehungsweise 14 Tagen wurden die Diffusionszellen auseinandergebaut und der in Epoxidharz eingegossene Bohrkern entlang des Diffusionsweges gespalten. Die einzelnen Stücke der Kerne wurden dann in einem Probenhalter mit Epoxidharz fixiert, in dem Aluminiumprobenhalter montiert und mit Kaptonfolie bedeckt (siehe Abbildung IV-3 sowie Abschnitt IV.6.1).



**Abbildung IV-3:** Präparation der Diffusionsproben für die spektroskopischen Untersuchungen an der Diamond Light Source; a) Diffusionszelle und in Epoxidharz eingegossener Bohrkern; b) gespaltener Bohrkern im Probenhalter, c) im Aluminiumhalter montierte Probe

Mit Ausnahme eines Experimentes wurden alle Versuche bei Raumtemperatur durchgeführt, lediglich der Bohrkern 21 wurde auf 60°C temperiert, um den Einfluss der Temperatur auf die Migration des Technetiums zu untersuchen.

Für die Aktivitätsbestimmung wurden 100 bis 500 µl aus der Primärseite und drei bis fünf ml aus dem Reservoir der Sekundärseite entnommen. Im Fall von Tritium und

---

Technetium erfolgten die Messungen mittels Flüssigszintillation, die Aktivität des Natriums wurde  $\gamma$ -spektroskopisch bestimmt.

Tabelle IV-3: Experimentelle Details der einzelnen Diffusionsexperimente

Bohrkern	Ø (mm)	l (mm)	ρ (kg/m³)	Orientierung	Bedingung	Charakterisierung		Technetium(VII) Diffusion				Ziel
						HTO (M)	<sup>22</sup> Na <sup>+</sup> (M)	[TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] (µM)	pH	E <sub>h</sub> (mV)	t (d)	
5	25,44	11,08	2353,68	senkrecht	aerob	1,1·10 <sup>-9</sup>	1,1·10 <sup>-9</sup>	7,1	7,5	430	153	Bestimmung von D <sub>e</sub> , D <sub>a</sub> & α
21	25,32	10,99	2333,40	parallel		9,68·10 <sup>-10</sup>	-	-	-	-	-	
23	25,54	11,18	2292,02	parallel		9,95·10 <sup>-10</sup>	-	10,0	7,6	280	103	
17	20,00	12,80	2370,14	parallel		-	-	7,1	7,5	370	28	spektroskopische Untersuchungen
18	10 x 10	10	-	parallel		-	-	3,8	7,6	415	15	
7	25,55	10,97	2353,78	senkrecht	anaerob	1,2·10 <sup>-9</sup>	1,1·10 <sup>-9</sup>	8,0	7,5	80	182	Bestimmung von D <sub>e</sub> , D <sub>a</sub> & α
22	25,31	10,95	2330,56	parallel		9,42·10 <sup>-10</sup>	-	8,3	7,6	60	22	

Im Fall der eindimensionalen Diffusion eines Stoffes durch die Fläche der Dicke  $l$  lässt sich der Fluss ( $J$ ) allgemein durch das erste Ficksche Gesetz beschreiben:

$$J = -D_e \cdot \frac{\delta c}{\delta l} \quad (\text{IV-1})$$

$D_e$  ist hier der effektive Diffusionskoeffizient,  $\delta c$  und  $\delta l$  die Änderung der Konzentration beziehungsweise der Weglänge.

In den hier vorgestellten Experimenten wird der Fluss zu einem bestimmten Zeitpunkt ( $t_i$ ) aus der diffundierten Aktivität ( $A_{dif}^{t_i}$ ) und der Fläche des Bohrkerns ( $S$ ) berechnet:

$$J_l^{t_i} = \frac{\delta_t \cdot A_{dif}^{t_i}}{S} \quad (\text{IV-2})$$

Die diffundierte Aktivität wird entsprechend Gleichung IV-3 berechnet:

$$A_{dif}^t = S \cdot l \cdot c_0 \cdot \left( \frac{D_e \cdot t}{l^2} - \frac{\alpha}{6} - \frac{2\alpha}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} e^{-\frac{D_e \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{l^2 \cdot \alpha}} \right) \quad (\text{IV-3})$$

$c_0$  ist die eingesetzte Radionuklidkonzentration und  $\alpha$  wird als Kapazitätsfaktor bezeichnet.

Trägt man den Fluss beziehungsweise die akkumulierte Aktivität ( $A_{akk.}$ ) gegen die Zeit auf, können im Diagramm zwei Bereiche unterschieden werden. Zum Beginn die transiente Phase, in der noch kein Gleichgewicht erreicht ist und die stationäre Phase, in welcher das Gleichgewicht bereits erreicht ist (Abbildung IV-4).

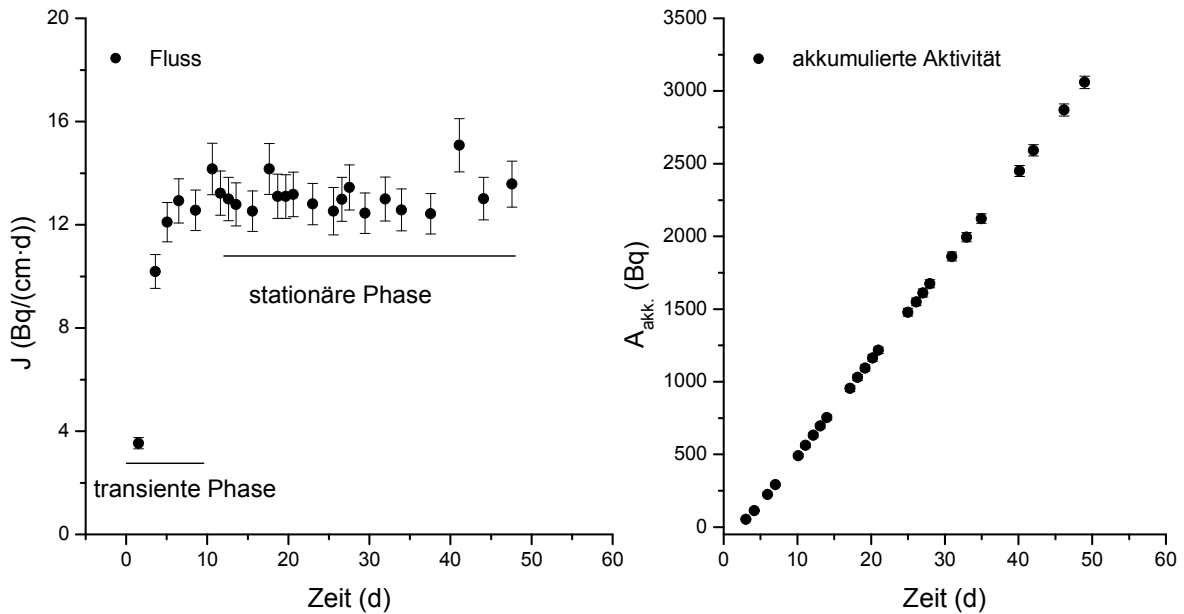
Im Fall des Gleichgewichtes ist der Fluss konstant und  $A_{akk.}$  nimmt linear zu. Mit Hilfe der linearen Regression können dann die Diffusionsparameter berechnet werden:

$$A_{akk.}^t = a \cdot t + b \quad (\text{IV-4})$$

Aus der Steigung ( $a$ ) und dem Achsenabschnitt ( $b$ ) erhält man den effektiven Diffusionskoeffizienten ( $D_e$ ) beziehungsweise den Kapazitätsfaktor ( $\alpha$ ):

$$D_e = \frac{a \cdot l}{S \cdot c_0} \quad (\text{IV-5})$$

$$\alpha = -\frac{6 \cdot b}{S \cdot l \cdot c_0} \quad (\text{IV-6})$$



**Abbildung IV-4:** Fluss von HTO für Kern fünf (links); akkumulierte Aktivität von HTO für Kern fünf

Für die Auswertung im Rahmen der Arbeit wurde ein Mathematica Code verwendet [96], in welchem anhand der Messdaten der Fluss, die akkumulierte Aktivität sowie die Diffusionsparameter entsprechend der Gleichungen IV-2 und IV-3 berechnet wurden. Zusätzlich wurden diese Größen auch, wie oben beschrieben, mit Hilfe der linearen Regression bestimmt. Beide Methoden liefern eine gute Übereinstimmung der Werte.

Weiterhin ist  $\alpha$  wie folgt definiert:

$$\alpha = \varepsilon + \rho \cdot K_d \quad (\text{IV-7})$$

$\varepsilon$  beschreibt die Porosität des Tons,  $\rho$  ist die Dichte und  $K_d$  der Verteilungskoeffizient. Somit kann auch aus Diffusionsexperimenten der  $K_d$ -Wert bestimmt und mit dem der Batchexperimenten verglichen werden.

Neben dem effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_e$  wird häufig auch der scheinbare Diffusionskoeffizient  $D_a$  angegeben, welcher sich entsprechend Gleichung (IV-8) berechnet:

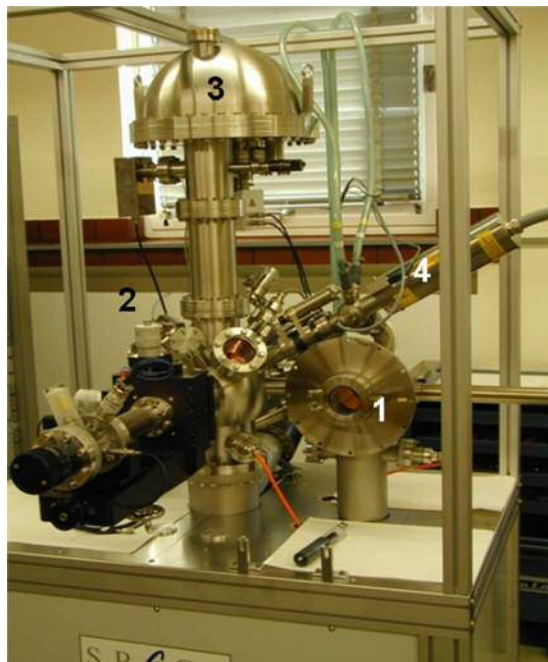
$$D_a = \frac{D_e}{\alpha} \quad (\text{IV-8})$$

In diesem Wert sind die Materialeigenschaften bereits eingerechnet, was einen besseren Vergleich mit anderen Experimenten zulässt.



## IV.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Messungen erfolgten mit einem Spektrometer der Firma SPECS GmbH, bestehend aus einer Schleusenkammer (Probeneingabe) und einer Messkammer mit zugehörigen Drehschieber- (TRIVAC D4B) und Turbo-Molekularpumpen (TURBOVAC 151 bzw. 361). Weiterhin ist es mit einer Röntgenquelle XR50 mit einer Mg/Al Doppelanode (max. Leistung 300 bzw. 400 W), einer Ionenquelle (IQE11/35), einem hemisphärischen Energieanalysator (PHOIBOS 100MCD) und einem Fünfkanal-detektor ausgestattet (Abbildung IV-5).



**Abbildung IV-5:** Verwendetes XPS-Spektrometer; 1: Probenkammer, 2: Messkammer, 3: Energieanalysator, 4: Röntgenquelle

Die Pulverproben wurden vor der Messung frisch gemörsert und anschließend entweder in Indiumfolie, welche auf einer Kupferscheibe befestigt ist, gepresst oder auf Kohlenstoffband geklebt. Zur Anregung wurde die Mg  $K\alpha$ -Strahlung mit einer Anregungsenergie von 1253,6 eV verwendet. Der Druck in der Messkammer betrug während der Messung ca.  $10^{-9}$  mbar. Die Messung wurde im „Small Area Mode“ durchgeführt. Die Eintrittslinse für den Strahl wurde auf sieben mm eingestellt, die Austrittslinse war vollständig geöffnet.

Zu Beginn wurde im Energiebereich von 0 bis 1200 eV ein Übersichtsspektrum aufgenommen, aus welchem dann die Bereiche für die jeweiligen Einzelspektren für die

Signale von Eisen, Sauerstoff, Kohlenstoff bestimmt wurden. Von den Einzelspektren wurden 10 Scans aufgenommen. Die Passenergie betrug bei allen Messungen 50 eV. Für die Auswertung der Spektren wurde das Programm CasaXPS VAMAS Processing Software [97] verwendet. Die Untergrundkorrektur erfolgte unter Verwendung des Untergrundtyps Shirley.

Die einzelnen Peaks wurden mit einer Mischung aus einer Gauß- und Lorentz-Funktion angepasst, wobei der Anteil der Lorentz-Funktion 30% betrug. Um die elektrostatische Aufladung der Probe zu berücksichtigen, wurden alle Spektren auf das Kohlenstoff 1s Signal (285 eV) korrigiert.

## **IV.7 Ortsaufgelöste Untersuchungen an Dünnschliffen und Bohrkernen**

### **IV.7.1 Probenpräparation**

Anders als bei den Sorptions- oder Diffusionsexperimenten wurden für die ortsaufgelösten Untersuchungen zur Sorption von  $\text{TcO}_4^-$  an Opalinuston Dünnschliffe verwendet. Diese wurden im Max-Planck-Institut für Chemie präpariert. Hierzu wurde ein Stück Ton auf hochreines Quarzglas (Heraeus Holding GmbH) mit einem Epoxidharzkleber (Körapox) aufgeklebt und anschließend stufenweise abgeschliffen (Abbildung IV-6).

Die so hergestellten Dünnschliffe (Abbildung IV-7 a)) hatten eine Dicke von ca. 50  $\mu\text{m}$  und eine Abmessung von ungefähr 25 x 24 mm. Nach Einbau der Dünnschliffe in die Sorptionszelle (Abbildung IV-7 b)) wurde die jeweilige Technetiumlösung in den Schornstein gefüllt und mit einer kleinen Plexiglasscheibe abgedeckt (Abbildung IV-7 c)). Die Kontaktfläche betrug 16  $\text{mm}^2$ .



**Abbildung IV-6:** Arbeitsschritte zur Präparation der Dünnschliffe: a) links: Glasobjektträger, rechts: OPA; b) auf den Glasobjektträger geklebter OPA; c) Ablängen der Probe auf  $\sim 150 \mu\text{m}$  mit einer Gesteinssäge; d) grobes Schleifen der Probe auf  $\sim 80 \mu\text{m}$  mit einer Topfscheibe; e) Feinschleifen der Probe auf  $\sim 50 \mu\text{m}$  mittels SIC 1200; f) Polieren der Probe



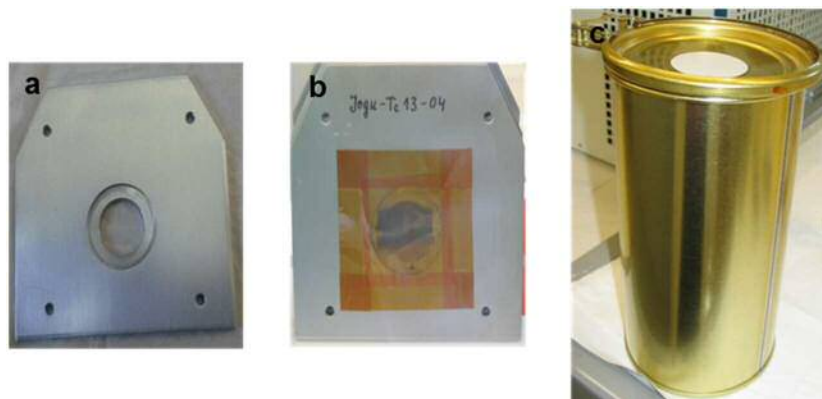
**Abbildung IV-7:** a) Opalinuston-Dünnschliff; b) Sorptionszelle - auseinandergebaut; c) Sorptionszelle - zusammgebaut

Vor Versuchsbeginn wurden die pH-Werte der Proben auf 6,8 bis 7,0 eingestellt und die Aktivität des Technetiums mittels Flüssigszintillation bestimmt. Nach der vorgesehenen Kontaktzeit wurde die überstehende Lösung vorsichtig abpipettiert. Wie bereits bei den Batchexperimenten beschrieben, wurden auch hier die pH- und  $E_h$ -Werte gemessen. Die genaue Auflistung der Versuchsparameter ist Tabelle IV-4 zu entnehmen. Da die Sorptionszellen nicht richtig verschlossen werden konnten, war keine Durchmischung durch den Überkopffrotator möglich. Daher wurden sie mehrmals am Tag vorsichtig von Hand geschwenkt. Am Ende des Versuches wurde der Gehalt an Technetium in der überstehenden Lösung bestimmt und die Beladung der Dünnschliffe berechnet.

**Tabelle IV-4:** Auflistung der experimentellen Details zur Probenpräparation

Probe	[TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] μM	Kontaktzeit (d)	pH	E <sub>h</sub> (mV)	Zusätze
Jogu-Tc13-01	35,0	15	9,5	275	-
Jogu-Tc13-02	2,5	10	9,3	270	0,1 mM FeCl <sub>2</sub>
Jogu-Tc13-03	2,6	2	8,6	-215	
Jogu-Tc13-04	69,0	~ 0,5 - 1	-	-	-

Bei der Probe Jogu-Tc13-04 wurde die Probenlösung (250 μl) auf den Dünnschliff aufgetropft, sodass dieser vollständig bedeckt war. Bei allen anderen Proben betrug das Volumen acht ml. Anders als bei den Batchexperimenten, diente hier reines Milli-Q-Wasser als Hintergrundelektrolyt. Erfahrungen aus früheren Messzeiten zeigten die Bildung einer Salzkruste auf den Dünnschliffen bei der Verwendung von Porenwasser. Da diese Salzkruste bei der Messung stören kann und durch abspülen auch Radionuklid abgelöst werden kann, wurde reines Wasser verwendet. Nach Trocknung der Dünnschliffe unter Argonatmosphäre wurden sie in eine Vertiefung des Probenhalters gelegt und zweifach mit Kaptonfolie verschlossen (Abbildung IV-8, a) & b)). Alle Schritte der hier aufgeführten Präparation, einschließlich des Verpackens, wurden unter Schutzgas durchgeführt.

**Abbildung IV-8:** Probenhalter ohne (a) und mit (b) Probe, c) der Transportbehälter

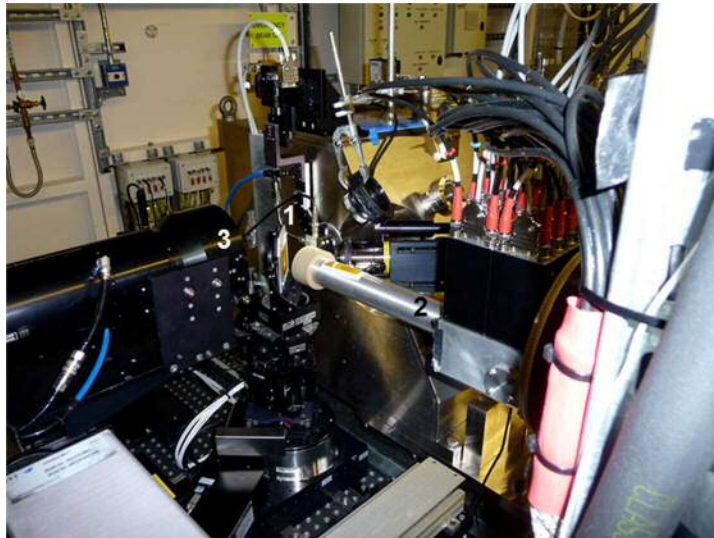
Zusätzlich zu den vier Dünnschliffen wurden auch zwei Diffusionsproben für die Messzeit präpariert. Die genauen Details sind in Abschnitt IV.5.2 nachzulesen. Alle Proben wurden in Polyethylenfolie eingeschweißt und in einem metallischen Transportbehälter mit Dichtungsring (Abbildung IV-8, c)) unter Argonatmosphäre an die I18 Beamline der Diamond Light Source in England transportiert.

### IV.7.2 Messung und Datenauswertung

Die orts aufgelösten Untersuchungen zur Sorption und Diffusion von Tc(VII) an Opalinuston unter anaeroben Bedingungen sowie der Einfluss von gelösten Fe(II) fanden an der Beamline I18 der Diamond Light Source in England statt.

Die Beamline ist mit einem Doppelkristall-Monochromator mit zwei Kristallpaaren ausgestattet (Si(111), Si(333)). In unserem Experiment wurde nur das Si(111)-Paar verwendet. Weiterhin verfügt die Beamline über verschiedene Spiegel. Zunächst einen zur Bündelung des Strahls, dann ein Spiegelpaar zur Unterdrückung harmonischer Schwingungen und die fokussierenden Kirkpatrick-Baez Spiegel. Alle für die Messzeit verwendeten Spiegel waren mit Rhodium beschichtet. Die Messung der Fluoreszenzstrahlung erfolgte bei einer Energie von 21,1 keV bei einem Winkel von 45° zwischen Probe und dem eingehenden Strahl mit einem neun-Element-Festkörperdetektor. Die Aufnahme der Röntgenbeugungsbilder erfolgte bei einer Energie von 16 keV und wurde in Transmission mit einer CCD-Kamera aufgenommen [98]. Der Ringstrom betrug bei allen Messungen ungefähr 300 mA. Für die Energiekalibration der  $\mu$ -XANES-Spektren wurde am Ende der Messzeit das Absorptionsspektrum einer Molybdänfolie gemessen. Dabei dient der Wert des ersten Maximums der ersten Ableitung als Wert für die Absorptionskante (20000 eV). Die CCD-Kamera wurde mit Hilfe des Röntgen-beugungsbildes von Silicium kalibriert. Der Aufbau der Beamline ist in Abbildung IV-9 gezeigt.

Zur Untersuchung der Elementverteilung in den einzelnen Proben wurden zunächst größere Bereiche der Proben, 1 x 1 mm für die Dünnschliffe und bis zu 9,4 x 3,0 mm im Fall der Diffusionsproben, in Schritten von 20 oder 10  $\mu$ m (horizontal) sowie 10 oder fünf  $\mu$ m (vertikal) bei einer Anregungsenergie von 21,1 keV abgerastert. Lokale Anreicherungen des Technetiums wurden dann in kleineren Bereichen (500 x 500  $\mu$ m bis hin zu 50 x 50  $\mu$ m Übersichtskarten) mit einer besseren Auflösung mit Schritten von fünf  $\mu$ m (horizontal) sowie vier oder 2,5  $\mu$ m (vertikal) näher untersucht. Die Strahlabmessung (Höhe x Breite) betrug 3,9 x 6,7  $\mu$ m eingestellt. Bei der zur Messung verwendeten hohen Anregungsenergie konnten die leichten Hauptbestandteile des Tons, Silicium und Aluminium, nicht untersucht werden.



**Abbildung IV-9:** Experimenteller Aufbau an der I18 Beamline der Diamond Light Source;  
1: Probenhalter, 2: Festkörperdetektor, 3: CCD-Kamera

Zusätzlich wurden die Technetiumanreicherungen auch auf ihre Oxidationsstufe hin untersucht. Hierzu wurden von den jeweiligen lokalen Anreicherungen einzelne Punkte ausgewählt, von zwischen zwei bis vier Absorptionsspektren je ausgewähltem Punkt an der Technetium K-Kante aufgenommen wurden.

Für die Bestimmung der (kristallinen) Hauptsorptionsphase für Technetium wurden nahe den Technetiumanreicherungen auch Röntgenbeugungsbilder ( $\mu$ -XRD-Bilder) mit 15 bis 60 Sekunden Belichtungszeit aufgenommen. Aus technischen Gründen war es nicht möglich an den Proben EXAFS-Messungen durchzuführen. Die Messung der Proben erfolgte in allen Fällen bei Raumtemperatur an Luft.

Zur Auswertung der Fluoreszenzdaten wurde das Programm PyMca verwendet, welches die aufgenommenen Daten in Abbildungen umwandelt [99]. Für die Auswertung der  $\mu$ -XANES-Spektren wurde das Programm Athena verwendet. Nach entsprechender Mittelung der einzelnen Spektren, Untergrundkorrektur, Energiekalibrierung und Normierung wurde anhand der ersten Ableitung die Oxidationsstufe des Technetiums bestimmt (siehe dazu auch Kap. III.6). Durch die Analyse der Spektren mittels Linearkombination unter Verwendung der Referenzspektren von  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  und  $\text{TcO}_2$  wurde untersucht, ob mehrere Technetiumspezies nebeneinander vorliegen [100]. Die Auswertung der Röntgenbeugungsbilder erfolgte mit dem Programm XRDUA, welches nach entsprechender Kalibration die aufgenommenen Beugungsbilder in Diffraktogramme umwandelt, welche dann mit einer Datenbank verglichen werden, um die Mineralphasen zu identifizieren [101].

## IV.8 Spektroskopische Untersuchungen an Pulverproben

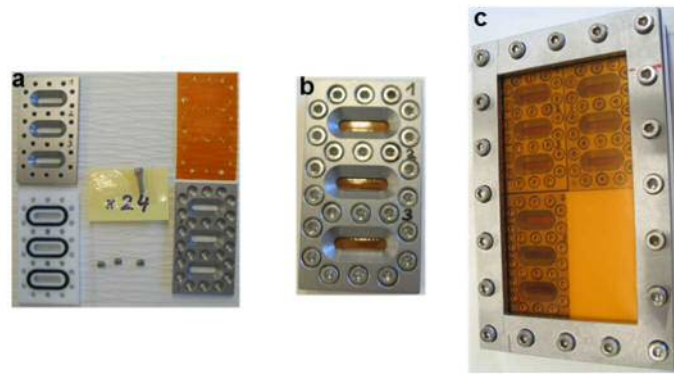
### IV.8.1 Probenpräparation

Für die Untersuchung des Einflusses verschiedener Reduktionsmittel auf die Speziation des Technetiums wurden die Proben in Batchexperimenten, wie unter IV.2 beschrieben, präpariert. Eine Auflistung mit allen Parametern befindet sich in Tabelle IV-5. Da zum Befüllen des Probenhalters die eingewogene Menge an Opalinuston bei den Proben mit 3,5 g/l nicht ausreichend war, mussten diese Proben doppelt angesetzt werden.

**Tabelle IV-5:** Auflistung aller experimentellen Details

Probe	[TcO <sub>4</sub> ] μM	[OPA] g/l	Kontakt- zeit	pH	E <sub>h</sub> (mV)	Zusätze		
Jogu-Tc14-01	12	3,5	1 h	7,6	-55	0,1 mM FeCl <sub>2</sub>		
		3,5		7,6	-62			
Jogu-Tc14-02		3,5	1 d	7,6	-56			
		3,5		7,6	-46			
Jogu-Tc14-03		8,0	1 d	7,6	-46			
Jogu-Tc14-04		3,5	5 d	7,6	67			
		3,5		7,6	58			
Jogu-Tc14-05		8,0	5 d	7,6	81			
Jogu-Tc14-06		12	3,5	5 d	8,0		-14	1 mM Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
			3,5		7,8		-60	
Jogu-Tc14-07	6,5		7,7		-39			
Jogu-Tc14-08	95	-	-	-	-	-		

Die Probe Jogu-Tc14-08 enthielt lediglich 95 μM NH<sub>4</sub>TcO<sub>4</sub> und diente sowohl zur Energiekalibrierung der anderen Proben als auch als Referenzverbindung für die Linearkombination. Nach der Phasentrennung wurden die Proben in der Inertgasbox unter Argonatmosphäre für mehrere Tage getrocknet. Anschließend wurde der getrocknete Feststoff gemörsert und in den Probenhalter gefüllt (Abbildung IV-10).



**Abbildung IV-10:** a) auseinandergebaute Einzelzelle des Probenhalters, b) zusammengebaute Einzelzelle, c) vollständig zusammengebauter Probenhalter

Der verwendete Probenhalter (Abbildung IV-10) besteht aus bis zu vier Einzelzellen (a und b), welche jeweils mit drei Proben befüllt werden können. Die Einzelzellen selbst bestehen aus einem Teflonblock mit Dichtungsringen, Kaptonfolie sowie einem Metallrahmen (Abbildung IV-10 a)). Nach Bestückung einer solchen Einzelzelle mit bis zu drei Proben wurde sie von beiden Seiten mit Kaptonfolie bedeckt und diese mit dem Metallrahmen fixiert. Nach dem Befüllen aller Einzelzellen wurden sie im Probenhalter mit Kaptonfolie abgedeckt und mit Hilfe des Rahmens fixiert. Bis auf den letzten Schritt wurden alle Arbeitsschritte unter Argonatmosphäre durchgeführt. Da der Probenhalter ursprünglich für vier Einzelzellen konzipiert war, wurde die vierte durch einen einfachen Teflonblock ersetzt. Der Transport zur MARS-Beamline des Synchrotrons Soleil erfolgte, wie auch bereits im Fall der Dünnschliffe, in einem mit Argon befüllten metallischen Transportbehälter mit Dichtungsring (Abbildung IV-8 c)).

### IV.8.2 Messung und Datenauswertung

Die MARS-Beamline am Synchrotron Soleil ist mit einem Doppelkristallmonochromator mit den Kristallpaaren Si(111) und Si(220) sowie einem Einkristallmonochromator ausgestattet. Für unsere Messungen wurde lediglich der Doppelkristallmonochromator mit den Si(220)-Kristallen verwendet. Weiterhin verfügt die Beamline über zwei Spiegel zur Bündelung und Fokussierung des Strahls, von denen jeweils der mit Platin (Pt) beschichtete Teil verwendet wurde. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur an Luft in Fluoreszenz ( $45^\circ$  Winkel zwischen Probe und dem eingehenden Strahl). Zur Detektion wurde ein 13-Element hoch reiner Germanium (HPGe) Detektor verwendet [102]. Von jeder Probe wurden zwischen vier und 12 Absorptionsspektren an der



Technetium K-Kante aufgenommen. Der Ringstrom betrug während der gesamten Messzeit ca. 430 mA. Die Probe mit 10 ppm  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  wurde für die Energiekalibrierung der anderen Proben im Verlauf der Messzeit zwei Mal gemessen. Um die Totzeit des Detektors zu reduzieren, wurde die Fluoreszenzstrahlung mit Hilfe einer ein mm dicken Aluminiumfolie abgeschwächt. Der Strahl wurde für die Messzeit auch etwas defokussiert (0,5 x 2,2 mm), um photoinduzierte Redoxreaktionen in den Proben zu vermeiden. Abbildung IV-11 zeigt ein Foto des Aufbaus an der MARS-Beamline.



**Abbildung IV-11:** Experimenteller Aufbau an der MARS-Beamline am Synchrotron Soleil;  
1: Probenhalter, 2: 13-Element Ge-Detektor

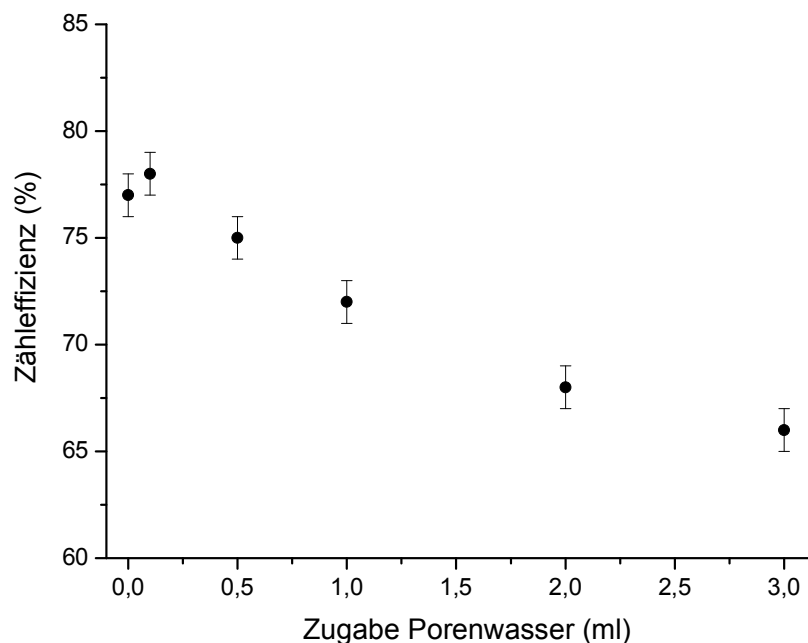
Die Datenextraktion und Auswertung der XANES-Spektren erfolgte wie bereits in Abschnitt IV.7.2 beschrieben. Für die Anpassung der EXAFS-Spektren wurde das Programm EXAFSPAK verwendet [103]. Die Spektren wurden mit Hilfe des Marquardt-Algorithmus im  $k$ -Raum angepasst. Der Wert für den Amplitudenreduktionsfaktor,  $S_0^2$ , betrug 0,9. Für die Anpassungen der Spektren wurde mit dem Programm Feff 8.20 [104] empirische Streuparameter auf Grundlage der Strukturen von  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ ,  $\text{TcO}_2$  und  $\text{TcS}_2$  [105, 106, 107] berechnet. Die Erstellung der Feff-Dateien erfolgte unter Berechnung selbstkonsistenter Streupotentiale (SCF = self consistent field). Da in der ICSD-Datenbank keine Struktur mit Technetium, Sauerstoff und Eisen beziehungsweise Silicium/Aluminium zu finden war, wurden diese Streuparameter nicht mit Feff 8.20, sondern in EXAFSPAK selbst, unter Verwendung der McKale Wellentheorie, berechnet.

Die Auswahl der genannten Modellsubstanzen diente zur Identifikation einer Ausfällung oder eines Sorptionskomplexes des Technetiums an der Tonoberfläche.

## V. Ergebnisse und Diskussion

### V.1 Effizienzbestimmung

Durch den geringen linearen Energietransfer der von Technetium emittierten  $\beta$ -Strahlung, ist der mittels Flüssigszintillation gemessene Wert geringer als der Tatsächliche. Zusätzlich wird die Lichtausbeute durch das zugesetzte Porenwasser weiter abgeschwächt. Daher wurde eine Effizienz- und Quenchkurve für eine bestimmte Menge an Technetium in 10 ml Ultima Gold LLT (PerkinElmer) mit unterschiedlichen Mengen an Porenwasser aufgenommen. Das Ergebnis ist in Abbildung V-1 dargestellt.



**Abbildung V-1:** Zähleffizienz des verwendeten LSC-Gerätes,  $[\text{TcO}_4] = 58,8 \mu\text{M}$  in 10 ml Ultima Gold LLT mit unterschiedlichen Zusätzen an Opalinuston Porenwasser

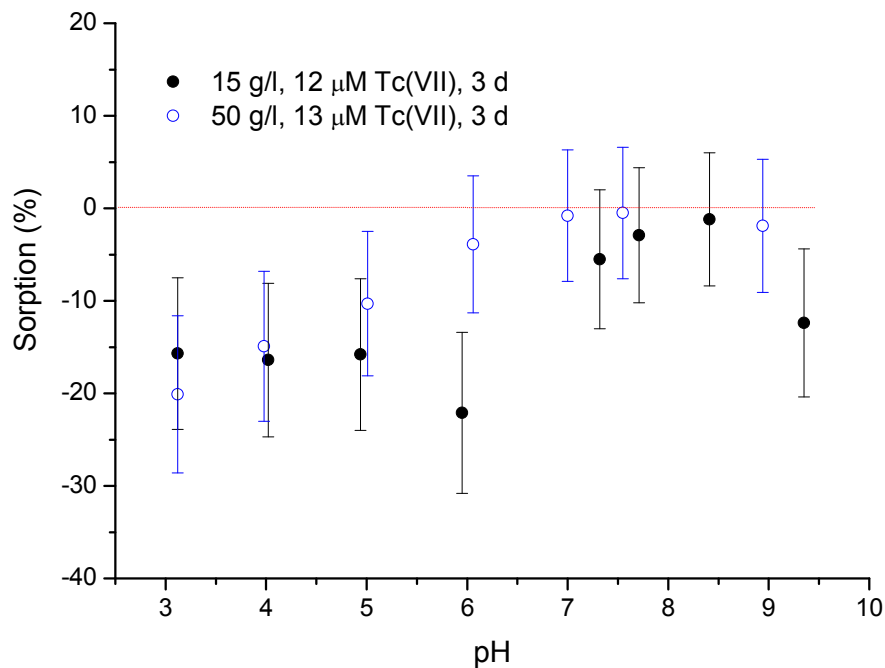
Bei Zugaben bis 0,5 ml sind die Werte für die Effizienz sehr ähnlich und liegen zwischen 78 und 75%. Mit zunehmender Menge an Porenwasser fällt sie dann auf 66% (3 ml Porenwasser) ab.

## V.2 Sorptionsexperimente

### V.2.1 pH-Abhängigkeit der Sorption von $\text{TcO}_4^-$ an Opalinuston unter aeroben Bedingungen

Obwohl das natürliche Opalinuston Porenwasser einen pH-Wert von 7,6 hat, sind im Nahfeld eines Endlagers Abweichungen von diesem Wert möglich. Um festzustellen welchen Einfluss der pH-Wert auf die Sorption des Pertechnetatanions hat, wurden Sorptionsstudien im pH-Bereich von drei bis 10 durchgeführt.

Zunächst wurden Tonsuspensionen (15 g/l) mit 12  $\mu\text{M}$  Tc(VII) für drei Tage kontaktiert. Da über den gesamten pH-Bereich keine Sorption festgestellt werden konnte, wurde das Experiment mit einer höheren Feststoffmenge (50 g/l) wiederholt (Abbildung V-2).



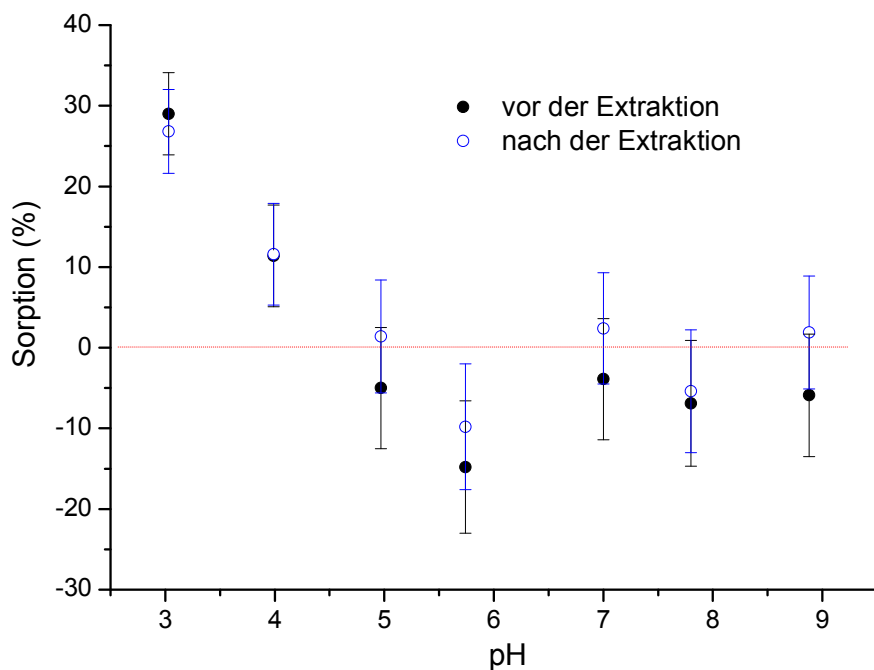
**Abbildung V-2:** Verlauf der prozentualen Sorption von  $\text{TcO}_4^-$  an OPA in Porenwasser als Funktion des pH-Wertes bei unterschiedlichen Feststoffmengen (aerob)

Bei allen pH-Werten zeigen sich negative Sorptionswerte. Das bedeutet, dass die Tonproben eine höhere Aktivität an Technetium aufweisen als die Blindprobe. Da der Opalinuston selbst kein Technetium enthält, ist dieser Effekt höchst wahrscheinlich auf eine Interferenz durch andere Bestandteile der Probe bei der Aktivitätsmessung zurückzuführen.

Bei der Flüssigszintillation werden lediglich Lichtimpulse gemessen, dabei kann jedoch

nur bedingt unterschieden werden, woher diese Impulse stammen. Das verwendete Gerät erlaubt zwar eine  $\alpha,\beta$ -Diskriminierung, eine Unterscheidung verschiedener  $\beta$ -Strahler ist jedoch nicht möglich. Die Methode erlaubt somit keine nuklidspezifische Detektion, anders als beispielsweise die  $\gamma$ -Spektroskopie. Somit können andere Bestandteile in der Probe in Folge von Auslaugungsprozessen eine höhere Aktivität verursachen, was zu negativen Sorptionswerten führt. Die Tatsache, dass vor allem im sauren pH-Bereich die negativsten Sorptionswerte erhalten werden unterstützt die Annahme einer Interferenz in Folge der Tonauslaugung. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, stellt die unter IV.3 beschriebene Flüssig-Flüssig-Extraktion des Technetiums dar.

Der Versuch wurde mit einer erhöhten Feststoffmenge (100 g/l) und längerer Kontaktzeit (17 d) erneut durchgeführt. Zusätzlich wurde das Technetium aus der überstehenden Lösung am Versuchsende durch Extraktion von der Probenmatrix abgetrennt (Abbildung V-3).

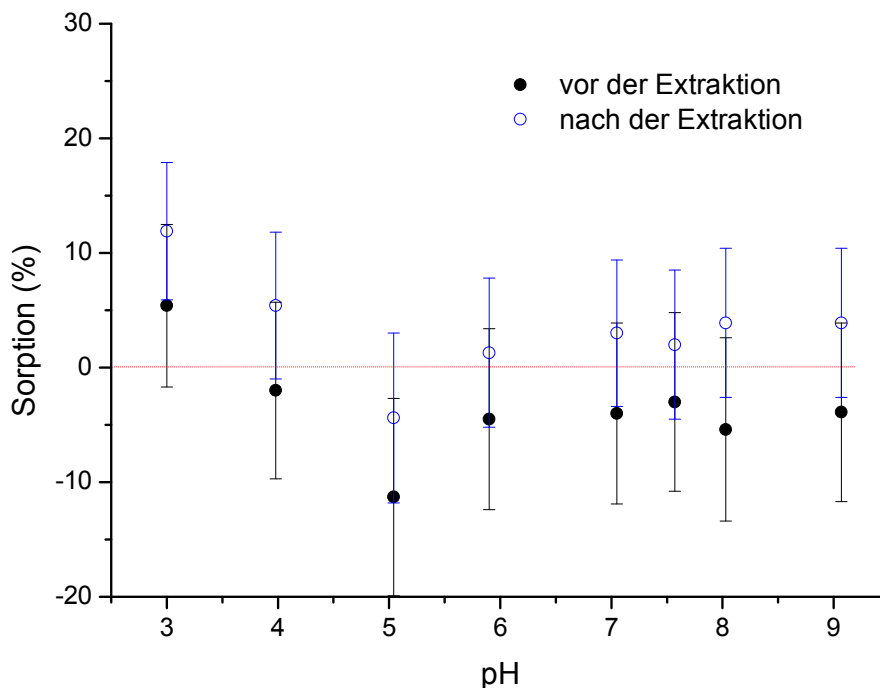


**Abbildung V-3:** Verlauf der prozentualen Sorption von  $13 \mu\text{M TcO}_4^-$  an 100 g/l OPA in Porenwasser nach 17 d Kontaktzeit als Funktion des pH-Wertes (aerob); ● vor der Extraktion, ○ nach der Extraktion

Anhand von Abbildung V-3 zeigt sich, dass das Perotechnetatanion im sauren pH-Bereich an Opalinuston sorbiert. Der höchste Sorptionswert wird bei einem pH-Wert von drei erreicht (27 – 29%) und fällt bei pH vier auf 11% ab. Die  $K_d$ -Werte wurden zu

4,1 - 3,6 ± 0,2 l/kg (pH 3) und 1,3 ± 0,1 l/kg (pH 4) berechnet. Bei pH-Werten größer fünf konnte keine Sorption des Technetiums nachgewiesen werden und wie bei den vorherigen Versuchen liegen alle berechneten Werte wieder im Negativen (schwarze Punkte). Die nach der Extraktion ermittelten Sorptionswerte sind als offene blaue Kreise in der Abbildung V-3 dargestellt. Bei pH drei und vier zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Werte mit denen vor der Extraktion, ab pH fünf ist nach der Extraktion in allen Proben eine höhere Sorption festzustellen, welche zwischen -10 und zwei Prozent schwankt.

Um die Auslaugung zu verringern, wurde der Versuch nochmals mit einer Kontaktzeit von sieben Tagen und einer Tonkonzentration von 15 g/l durchgeführt. Die Technetiumkonzentration betrug in diesem Fall vier µM.



**Abbildung V-4:** Verlauf der prozentualen Sorption von 4 µM  $\text{TcO}_4^-$  an 15 g/l OPA in Porenwasser nach 7 d Kontaktzeit als Funktion des pH-Wertes (aerob); ● vor der Extraktion, ○ nach der Extraktion

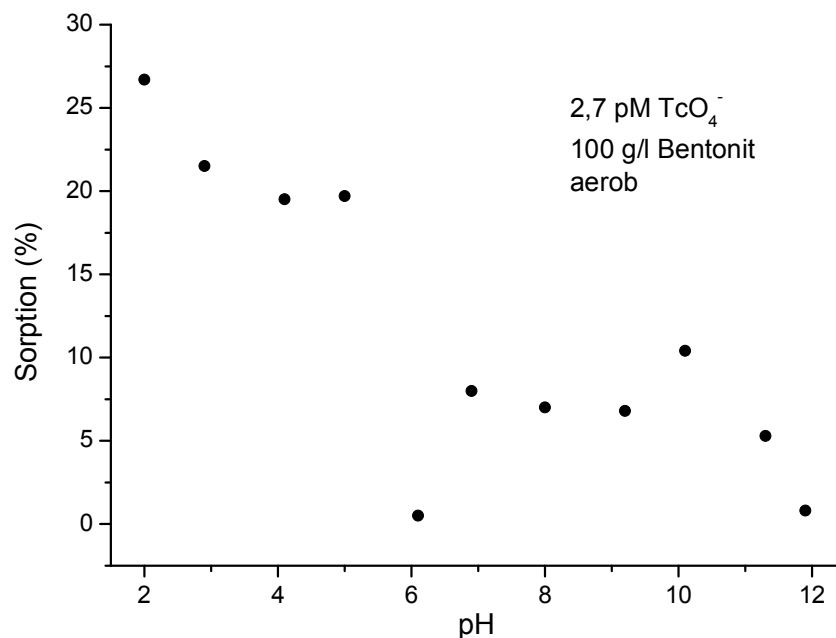
Wie im vorhergehenden Versuch zeigt sich auch hier lediglich im sauren pH-Bereich eine Sorption des Pertechneatanions (Abbildung V-4). Ebenfalls bestätigt der Versuch den störenden Einfluss der Tonauslaugung, da die extrahierten Proben alle höhere Sorptionswerte aufweisen. Die Werte selbst sind jedoch geringer als im vorhergehenden Versuch (12 und 5 % Sorption bei pH 3 und 4). Dies könnte auf die geringere Tonmenge und/oder die kürzere Kontaktzeit zurückzuführen sein. Mit Ausnahme der Probe bei pH

fünf zeigen alle nach der Extraktion bestimmten Sorptionswerte positive Werte und liegen zwischen 0,8 und 3,9%. Die berechneten  $K_d$ -Werte betragen 9,0 (1,0) l/kg beziehungsweise 3,8 (4) l/kg für pH drei und vier. Ab einem pH-Wert von fünf liegt der  $K_d$ -Wert bei ca. 1,5 (2) l/kg.

Für die pH-Abhängigkeit der Sorption von  $\text{TcO}_4^-$  an Opalinuston kann somit folgendes festgehalten werden:

- die Kontaktzeit von drei Tagen ist nicht ausreichend, um eine Sorption zu beobachten
- sowohl die Menge an Opalinuston als auch die Kontaktzeit beeinflussen die Sorption
- die Auslaugung des Tons im Verlauf des Experimentes kann das Messergebnis verfälschen
- die Technetiumkonzentration scheint keine signifikante Rolle bei der Sorption zu spielen, zumindest in dem hier gewählten Bereich (Faktor 3)

Vinsova et al. zeigten ebenfalls eine erhöhte Sorption des Pertechnetatanions an dem natürlichen Ton Bentonit unter aeroben Bedingungen im pH-Bereich von zwei bis fünf (27 bis 20%). Ab einem pH-Wert von sechs liegt die Sorption unter 10% (Abbildung V-5) [44].



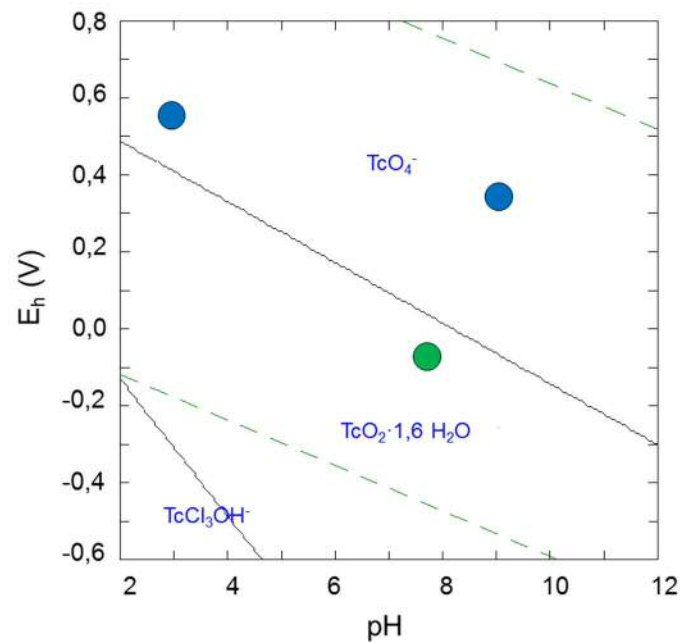
**Abbildung V-5:** Sorption von 2,7 pM Tc(VII) an Bentonit als Funktion des pH-Wertes, adaptiert nach [44]

Die Sorption von Ionen an Mineraloberflächen wird von der Oberflächenladung bestimmt. Dabei unterscheidet man zwischen der permanenten Ladung in Folge von Substitutionen und der variablen Ladung durch die Protonierung und Deprotonierung der Sinalol- und Aluminolgruppen an den Kanten. Durch Substitution von  $\text{Si}^{4+}$  oder  $\text{Al}^{3+}$  durch Kationen mit geringerer Ladung erhält der Ton eine permanente negative Ladung. Die an den Kanten vorhandenen Sinalol- ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) und Aluminolgruppen ( $\equiv\text{Al-OH}$ ) können durch ihren amphoteren Charakter entweder Protonen aufnehmen, was zu einer positiven Ladung führt, oder Protonen abgeben, was in einer negativen Ladung resultiert. Eine wichtige Größe in diesem Zusammenhang ist der point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ). Das ist der pH-Wert, bei dem die Oberfläche nicht geladen ist. Er ist mineralspezifisch und hängt vom jeweiligen Hintergrundelektrolyt ab [108]. Der Sorptionsverlauf von Anionen an Mineraloberflächen lässt sich damit wie folgt erklären: Bei niedrigen pH-Werten sind die Sinalol- und Aluminolgruppen protoniert. In Folge der positiven Ladung an der Mineraloberfläche können die Anionen dort sorbieren. Mit zunehmendem pH-Wert und der daraus resultierenden Deprotonierung und negativen Ladung, kommt es zu einer elektrostatischen Abstoßung zwischen den Anionen und der Mineraloberfläche. Entsprechend nimmt die Sorption mit zunehmendem pH-Wert ab. Die beiden häufigsten Tonminerale im Opalinuston sind der Illit (23 Gew.%) und der Kaolinit (22 Gew.%). Aus der Literatur ist bekannt, dass die  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ -Werte für beide Minerale im Bereich von 2,5 bis 5,5 liegen [108, 109, 110]. Somit ist die im pH-Bereich von drei bis fünf erwartete Sorption des Pertechnetatanions an Opalinuston in den hier vorgestellten Experimenten nachgewiesen worden.

Bisher sind in der Literatur noch keine Ergebnisse zur pH-Abhängigkeit der Sorption von Tc(VII) an Opalinuston veröffentlicht worden, einzig eine Studie zum Einfluss der Feststoffmenge unter aeroben Versuchsbedingungen. Diese zeigte bei pH 7,6, einer Technetiumkonzentration von  $3 \cdot 10^{-7}$  M und einer Feststoffmenge von 10 und 20 g/l Opalinuston eine Sorption von 28% mit  $K_d$ -Werten von 50 beziehungsweise 30 l/kg [59]. Verglichen mit der hier gezeigten Studie, welche im neutralen keine oder nur eine sehr geringe Sorption des Pertechnetatanions (< 5%) zeigt, liegen die Werte von Banik et al. höher. Auch die  $K_d$ -Werte unterscheiden sich deutlich, 1,5 l/kg in dieser Studie verglichen mit 50 und 30 l/kg. Eine mögliche Erklärung ist die geringere Technetiumkonzentration ( $3 \cdot 10^{-7}$  M verglichen mit 13 und 4  $\mu\text{M}$ ) und die deutlich längere Kontaktzeit (4 Monate anstelle von 17 bzw. 7 Tagen). Ein weiter wichtiger Aspekt ist der Unterschied im Redoxpotential. Die  $E_h$ -Werte dieser Studie lagen im Bereich von +570 mV (pH 3) bis + 350 mV (pH 9,5) und somit deutlich im Stabilitätsfeld des Pertechnetatanions,



wohingegen die Studie von Banik et al. einen  $E_h$ -Wert von -80 mV angibt, welcher bereits im Stabilitätsgebiet des vierwertigen Technetium liegt (Abbildung V-6).



**Abbildung V-6:**  $E_h$ -pH-Diagramm für 13  $\mu\text{M}$  Technetium in OPA Porenwasser bei 25°C, berechnet mit [13]; blau:  $E_h$ -Werte dieser Studie; grün  $E_h$ -Wert aus [59]

Der Versuch eine vermutete partielle Reduktion des Per Technetatanions zu Tc(IV) spektroskopisch nachzuweisen gelang jedoch nicht [59]. Eine andere mögliche Erklärung für die Ergebnisse von Banik et al. wäre, dass Tc(VII) an oxidierte Eisenphasen sorbiert, wie es bereits für Iodid ( $10^{-6}$  M) am französischen Ton Toarcian mit  $K_d$ -Werten von bis zu 30 l/kg gezeigt wurde. Da Eisen(III)-Oxide im Allgemeinen  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ -Werte größer 7,5 aufweisen, ist eine Anionensorption möglich. Zusätzlich nimmt die Sulfatkonzentration während des Versuches stetig zu. Daraus folgerten die Autoren, dass die Sorption von Iodid direkt an die Oxidation des Pyrits gekoppelt ist [111]. Somit ließe sich die erhöhte Sorption des Per Technetatanions im Fall der Proben mit 100 g/l Opalinuston gegenüber denen mit 15 g/l erklären. Um diese Theorie zu belegen, muss die Änderung der Sulfatkonzentration während des Versuches bestimmt werden. Allerdings zeigten Peretyazhko et al. in ihrer Studie von 2009, dass weniger als drei Prozent des eingesetzten Technetiums bei pH sieben an Hämatit oder Goethit sorbieren [63], was diese Vermutung weniger wahrscheinlich erscheinen lässt.

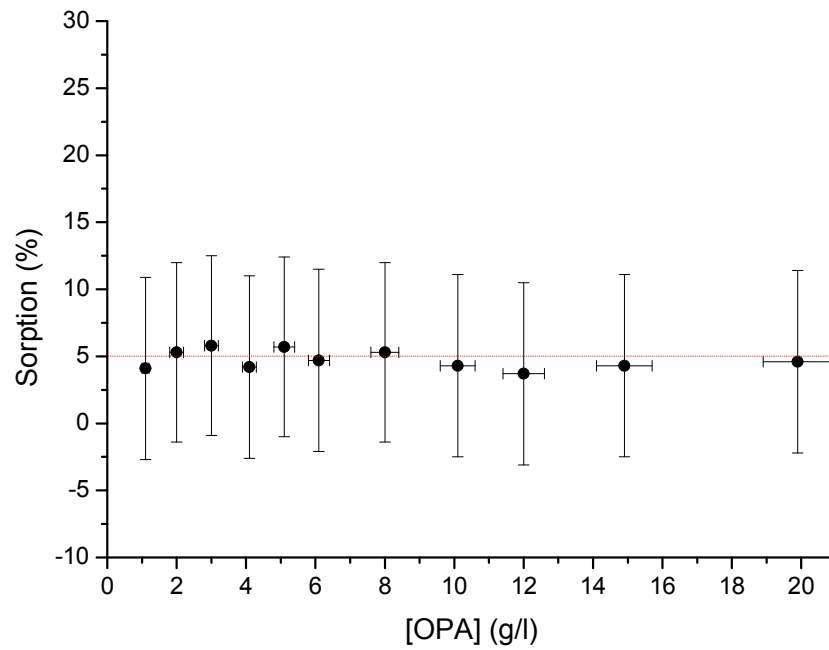
Auch andere Anionen zeigen bei der Sorption an Tonmineralien ein ähnliches Verhalten. Im Fall des Selenatanions konnte sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben

Bedingungen weder an Montmorillonit, Boom Clay, Upper Toarcian, Black Shales oder Opalinuston im pH-Bereich zwischen zwei und 11 eine Sorption nachgewiesen werden. Im Fall von Selenit zeigt sich in Studien an Illit, Smektit und Montmorillonit ein Sorptionsmaximum bei pH drei, welches dann kontinuierlich abnimmt und ab pH-Werten zwischen sechs und acht in ein Plateau übergeht. Nähere Untersuchungen zum Sorptionsmechanismus ergaben weiterhin, dass der Calcit bei der Sorption von  $\text{SeO}_3^{2-}$  eine wichtige Rolle spielt [112, 113].

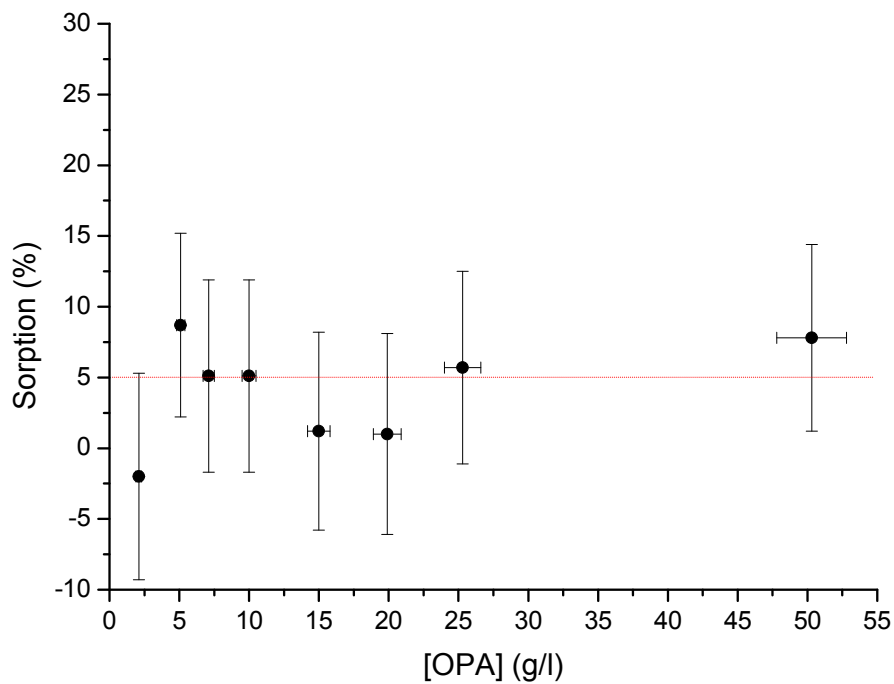
### **V.2.2 Einfluss der Feststoffmenge auf die Sorption von $\text{TcO}_4^-$ an Opalinuston unter anaeroben Bedingungen**

Die im Opalinuston enthaltenen Fe(II)-Minerale Siderit und Pyrit können unter anaeroben Bedingungen zu einer Reduktion von  $\text{TcO}_4^-$  zu vierwertigem Technetium führen, was sich in einer erhöhten Sorption widerspiegeln sollte. Um dieser Vermutung nachzugehen, wurden Proben mit unterschiedlichen Tonkonzentrationen (1 – 20 g/l) für vier Tage mit 13  $\mu\text{M}$   $\text{TcO}_4^-$  bei einem pH-Wert von ca. acht kontaktiert. Der gesamte Versuch wurde in einer Inertgasbox unter Argonatmosphäre ( $\text{O}_2$ -Gehalt  $\leq 15$  ppm) durchgeführt. Nach der Phasentrennung wurden die  $E_h$ -Werte gemessen. Da die Öffnung der verwendeten Beckman-Zentrifugenröhrchen für die verwendete Elektrode jedoch zu klein war, mussten die Überstände zuvor in andere Probengefäße (VWR-Röhrchen) überführt werden.

In Abbildung V-7 ist der Verlauf der prozentualen Sorption graphisch dargestellt. Alle Proben zeigen, unabhängig von der eingesetzten Tonmenge, eine Sorption von ca. fünf Prozent. Dieses Ergebnis ist unerwartet, da mit steigender Tonmenge auch der Gehalt an Eisen(II)-Mineralen zunimmt und somit die Reduktion begünstigen sollte. Da bereits bei dem Versuch zur pH-Abhängigkeit gezeigt wurde, dass die Kontaktzeit einen Einfluss haben kann, wurde der Versuch erneut durchgeführt wobei die Kontaktzeit auf 14 Tage verlängert und zusätzliche Tonsuspensionen mit 25 und 50 g/L präpariert wurden.



**Abbildung V-7:** Verlauf der prozentualen Sorption von  $13 \mu\text{M TcO}_4^-$  an OPA in Porenwasser bei pH 8,0 unter anaeroben Bedingungen ( $E_h \sim 200 \text{ mV}$ ) nach 4 d Kontaktzeit



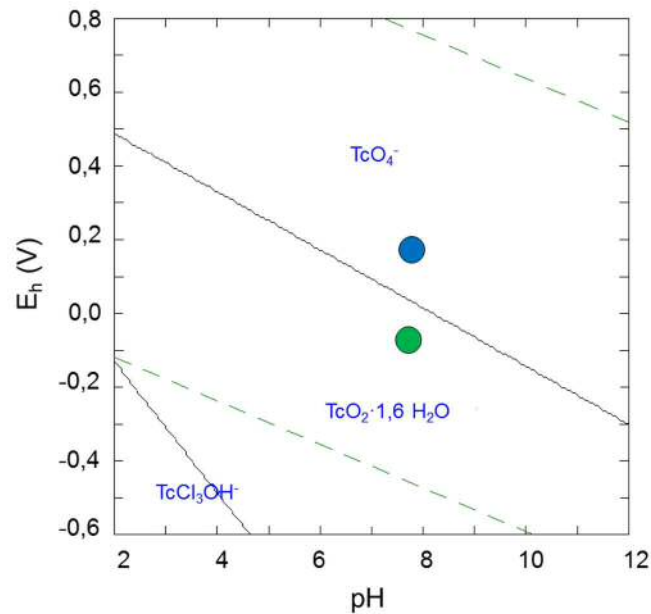
**Abbildung V-8:** Verlauf der prozentualen Sorption von  $13 \mu\text{M TcO}_4^-$  an OPA in Porenwasser bei pH 7,8 unter anaeroben Bedingungen ( $E_h \sim 200 \text{ mV}$ ) nach 14 d Kontaktzeit

Auch bei diesem Versuch schwanken die Sorptionswerte aller Proben um fünf Prozent (Abbildung V-8). Anders als beim ersten Versuch musste in diesem Fall das Technetium nach Versuchsende von der Probenmatrix mittels Flüssig-Flüssig Extraktion abgetrennt

werden, da die gemessenen Aktivitäten alle größer waren als die der Blankprobe. Offensichtlich wurden in Folge der längeren Kontaktzeit verstärkt die Messung störende Bestandteile aus dem Ton ausgelaugt.

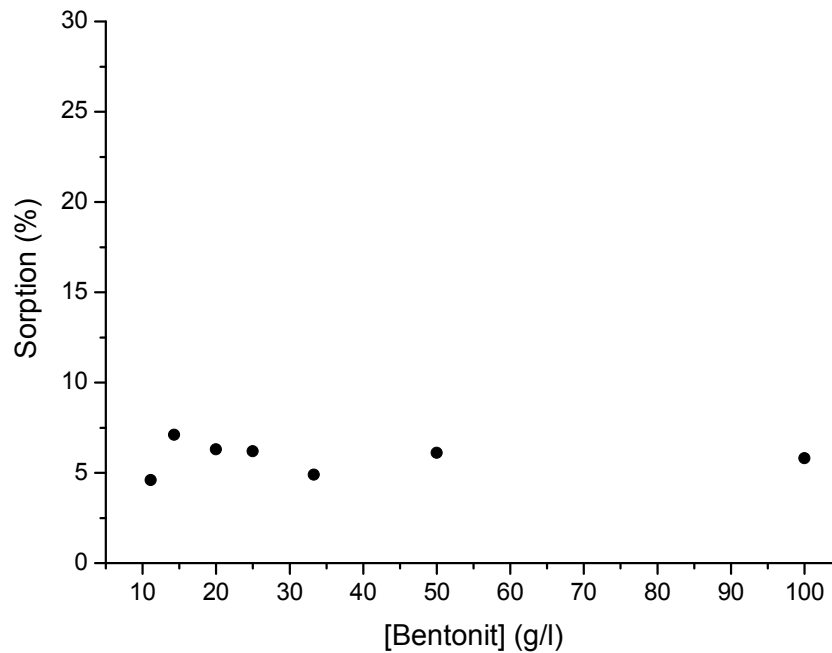
Obwohl mit zunehmender Tonkonzentration auch der Gehalt an Fe(II)-Mineralien zunimmt, beobachtet man keinen Anstieg der Sorption. Diese Beobachtung spricht dafür, dass ein Tonmineral die Hauptsorptionsphase für  $\text{TcO}_4^-$  darstellt. Weiterhin bleibt festzuhalten, dass innerhalb der Unsicherheit der Sorptionswerte (7%) keine erhöhte Sorption des Pertechnetatanions unter anaeroben Bedingungen, verglichen mit den Werten unter aeroben Bedingungen aus den Versuchen zur pH-Abhängigkeit, im neutralen pH-Bereich festgestellt werden konnte.

Die Beobachtung zeigt, wie schon im Fall der pH-Abhängigkeit, ein anderes Ergebnis verglichen mit der Studie von Banik et al. von 2011, in welcher gezeigt wurde, dass bei der Sorption von  $3 \cdot 10^{-7}$  M  $\text{TcO}_4^-$  an Opalinuston unter aeroben Bedingungen und vier Monaten Kontaktzeit die Sorption mit zunehmender Tonmenge ansteigt [59]. Eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche Verhalten könnte die deutlich geringere Konzentration und/oder die längere Kontaktzeit sein. Allerdings unterscheidet sich auch hier das Redoxpotential immens (-80 mV gegenüber +200 mV, Abbildung V-9). Beim Vergleich der in Abbildung V-9 eingezeichneten  $E_h$ -Werte fällt auf, dass die Werte von +200 mV (blauer Kreis) im Stabilitätsbereich des Pertechnetatanions liegen, was auch die geringe Sorption erklärt. Verglichen dazu liegen die Werte von Banik et al. mit -80 mV (grüner Kreis) im Stabilitätsbereich von Tc(IV), was die erhöhte Sorption in Folge einer Reduktion zu vierwertigem Technetium erklären könnte. Ein spektroskopischer Nachweis dieser vermuteten Reduktion mit 50 g/l Opalinuston und einer Technetiumkonzentration von  $3 \cdot 10^{-4}$  M gelang jedoch nicht [59].



**Abbildung V-9:** Eh-pH-Diagramm für 13  $\mu M$   $TcO_4^-$  Porenwasser bei 25°C; berechnet mit [13], blau: Eh-Werte dieser Studie; grün: Eh-Werte aus [59]

Ein ähnliches Bild, verglichen mit den hier gezeigten Ergebnissen, liefert auch die Studie von Vinsova et al. von 2006, in welcher ebenfalls unter anaeroben Bedingungen lediglich eine geringe, von der Bentonitmenge unabhängige Sorption des Pertechnetatanions ( $\leq 10\%$ ) gezeigt wurde. Trotz des Zusatzes von ca. 0,1 mM  $FeSO_4$  zum Hintergrundelektrolyten lagen die bestimmten Redoxpotentiale nach zwei Tagen Kontaktzeit bereits mit 130 bis 160 mV im Stabilitätsbereich des Pertechnetatanions, was die geringe Sorption erklärt (Abbildung V-10) [45].



**Abbildung V-10:** Verlauf der prozentualen Sorption von 79 µM Tc(VII) an Bentonit als Funktion der Feststoffmenge bei pH 7,8 – 8,1 unter anaeroben Bedingungen ( $E_h = 130$  bis +160 mV) nach 2 d Kontaktzeit, adaptiert nach [45]

Auch anderen Anionen zeigen ein ähnliches Sorptionsverhalten. So zeigte Selenat an Opalinuston und dem französischen Ton Upper Toarcian weitgehend unabhängig von der Konzentration ( $10^{-8}$  -  $10^{-4}$  M) im neutralen pH-Bereich bei Tonkonzentrationen von 50 bis 200 g/l nach 60 Tagen Kontaktzeit ebenfalls nur eine äußerst geringe Sorption des Anions mit  $K_d$ -Werten  $< 0,3$  l/kg unter anaeroben Bedingungen [114]. Studien zur Sorption von  $\text{SeO}_4^{2-}$  am belgischen Ton Boom Clay zeigten, dass selbst unter den stark reduzierenden Bedingungen ( $E_h \sim -300$  mV, pH  $\sim 8$ ) weder eine Sorption noch eine Reduktion des Anions auftritt [115]. Auch für  $10^{-6}$  M Iodid zeigten Sorptionsstudien am Toarcian  $K_d$ -Werte zwischen 0,1 und 0,2 l/kg bei einer Tonkonzentration von 200 bis 250 g/l [111] unter anaeroben Bedingungen. Verglichen mit den hier bestimmten  $K_d$ -Werten für Tc(VII) von 1,2 (1 g/l) bis 0,1 l/kg (20 g/l) findet sich somit eine sehr gute Übereinstimmung.

Etwas anders verhält es sich für das Selenitanion. Dieses zeigt unter anaeroben Bedingungen an Opalinuston eine erhöhte Sorption nach 120 Tagen Kontaktzeit und einer Konzentration von  $10^{-4}$  M, mit  $K_d$ -Werten von bis zu 80 g/l. Im Verlauf der Reaktion nimmt der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalt in der Lösung zu, was darauf hindeutet, dass die Sorption an die Pyritoxidation gekoppelt ist. Das Anion kann dann an dem entstehenden Eisenoxid, meist Ferrihydrit, sorbieren, da die oxidierten Eisenphasen allgemein  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ -Werte

größer 7,5 aufweisen und somit die Sorption von Anionen bei einem pH von 7,3 ermöglichen [114]. Ein solcher Mechanismus, wie er bereits im vorherigen Abschnitt zur pH-Abhängigkeit diskutiert wurde, erscheint im Hinblick auf die hier gezeigten Ergebnisse der Sorption von  $\text{TcO}_4^-$  an Opalinuston unwahrscheinlich, da sonst die Sorption mit der eingesetzten Tonmenge ansteigen sollte.

### **V.2.3 Einfluss von Eisen(II) auf die Sorption von $\text{TcO}_4^-$ an Opalinuston unter anaeroben Bedingungen**

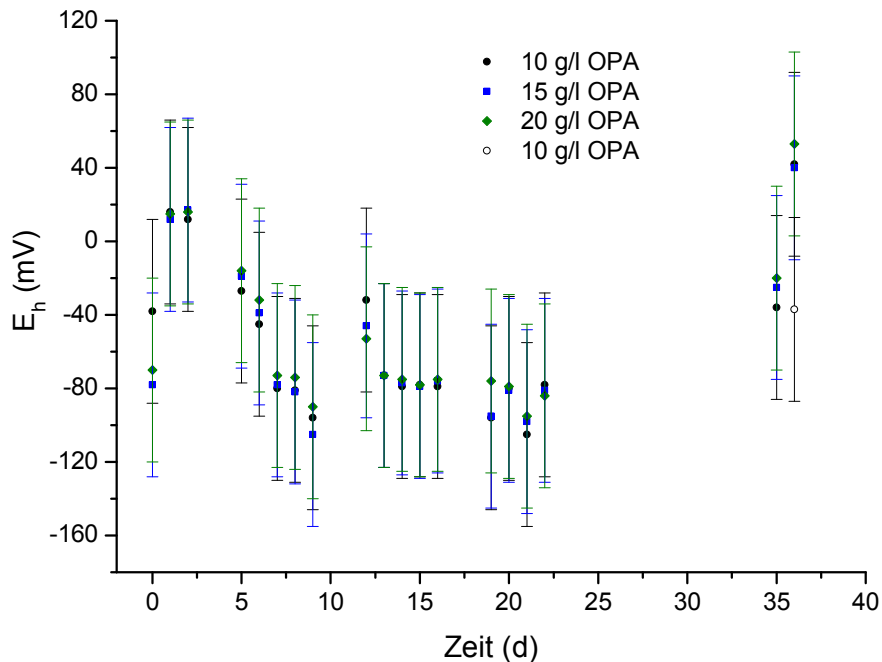
Da der vorhergehende Versuch Redoxpotentiale von +200 mV unter anaeroben Bedingungen zeigte, wurde im Folgenden versucht, durch Zusätze das Redoxpotential auf den Wert, welcher im Opalinuston erwartet wird (-167 mV) [29], abzusenken. Verstärkt wurde dazu der Einfluss von Fe(II), zum einen in Form des Minerals Mackinawit (FeS), zum anderen als gelöstes  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  untersucht.

#### **V.2.3.1 Einfluss von Mackinawit auf die Sorption von $\text{TcO}_4^-$ an Opalinuston**

Nicht nur das Absenken des Redoxpotentials auf die theoretisch berechneten -167 mV [29], sondern auch dessen Änderung im Verlauf des Versuches sollte beobachtet werden. Dazu wurden 10, 15 und 20 g/l Tonsuspension ohne Vorkonditionierung mit 0,5 g/l FeS versetzt und das Redoxpotential über einen Zeitraum von zwei Wochen beobachtet. Die Menge an 0,5 g/l FeS entspricht einer Eisenkonzentration von sechs mM. Unter der Annahme, dass ca. vier Prozent Eisen(II) aus dem Mineral herausgelöst werden, beträgt die Konzentration an gelöstem Fe(II)  $\sim 2,4 \cdot 10^{-4}$  M [92]. Nach zwei Wochen wurde Tc(VII) (8  $\mu\text{M}$ ) zugesetzt und der Verlauf des Potentials für weitere drei Wochen beobachtet. Der Einfluss von Fe(II)-Minerale ist im Hinblick auf die Ausbildung von Korrosionsphasen im Nahfeld eines Endlagers von besonderem Interesse. Aber auch die natürlich vorkommenden Eisenminerale im Wirtsgestein selbst können die Mobilität von Radionukliden stark beeinflussen.

In Abbildung V-11 ist der zeitliche Verlauf der  $E_h$ -Werte der Tonsuspensionen dargestellt. Verglichen mit dem im vorherigen Experiment bestimmten Wert von 200 mV, zeigt sich hier direkt der reduzierende Einfluss des Eisenminerals durch die Absenkung des Potentials um ca. 250 mV auf -40 bis -80 mV. In den ersten Tagen steigt das Potential zunächst an, fällt innerhalb einer Woche wieder ab und erreicht dann einen nahezu konstanten Wert von ca. -80 mV. Die Zugabe von Technetium am Tag 15 bewirkte keine

Änderung der  $E_h$ -Werte. Der pH-Wert lag während der gesamten Versuchszeit zwischen 7,5 und 8,1. Erst nach einer längeren Messpause von zwei Wochen, in welcher die Proben stets am Rotor durchmischt wurden, zeigt sich in allen Proben ein leichter Anstieg des Potentials auf  $\sim -30$  mV. Dieser Anstieg könnte auf einen kinetisch kontrollierten Oxidationsprozess hindeuten.



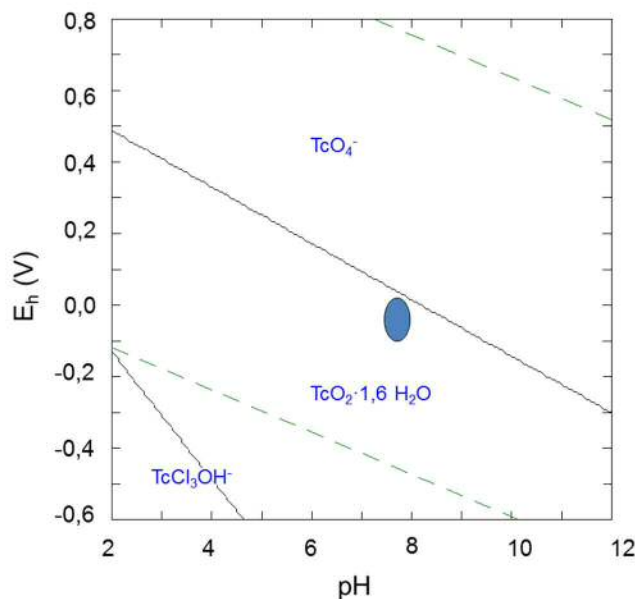
**Abbildung V-11:** Verlauf des Redoxpotentials in verschiedenen OPA-Suspensionen in Porenwasser mit 0,5 g/l FeS als Funktion der Zeit unter anaeroben Bedingungen, Tag 15: Zugabe  $8 \mu\text{M TcO}_4^-$ , pH = 7,5 – 8,1

Auffällig ist der deutliche Anstieg des Potentials am Ende des Experimentes um 100 mV auf  $\sim +30$  mV am Tag 36. Zum Vergleich wurde am selben Tag vor der Zentrifugation der  $E_h$ -Wert bestimmt. Dieser lag bei  $-37$  mV (schwarzer Kreis in Abbildung V-11 am Tag 36). Nach der Zentrifugation lag der Wert bei  $+36$  mV (schwarzer Punkt). Da alle Probenröhrchen zusätzlich mit Parafilm verschlossen wurden, ist ein Eindringen von Sauerstoff unwahrscheinlich. Vielmehr scheinen die Schwebstoffe die Messung des Potentials stark zu beeinflussen.

Die Flüssigszintillationsmessungen der überstehenden Lösung zeigten, dass lediglich noch ein Prozent des eingesetzten Technetiums in Lösung nachgewiesen werden konnte. Diese starke Abnahme der Konzentration deutet auf eine Reduktion zu vierwertigem Technetium hin. Betrachtet man das in Abbildung V-12 dargestellte  $E_h$ -pH-



Diagramm, so zeigt sich, dass alle Werte des Redoxpotentials im Stabilitätsbereich von Tc(IV) liegen.

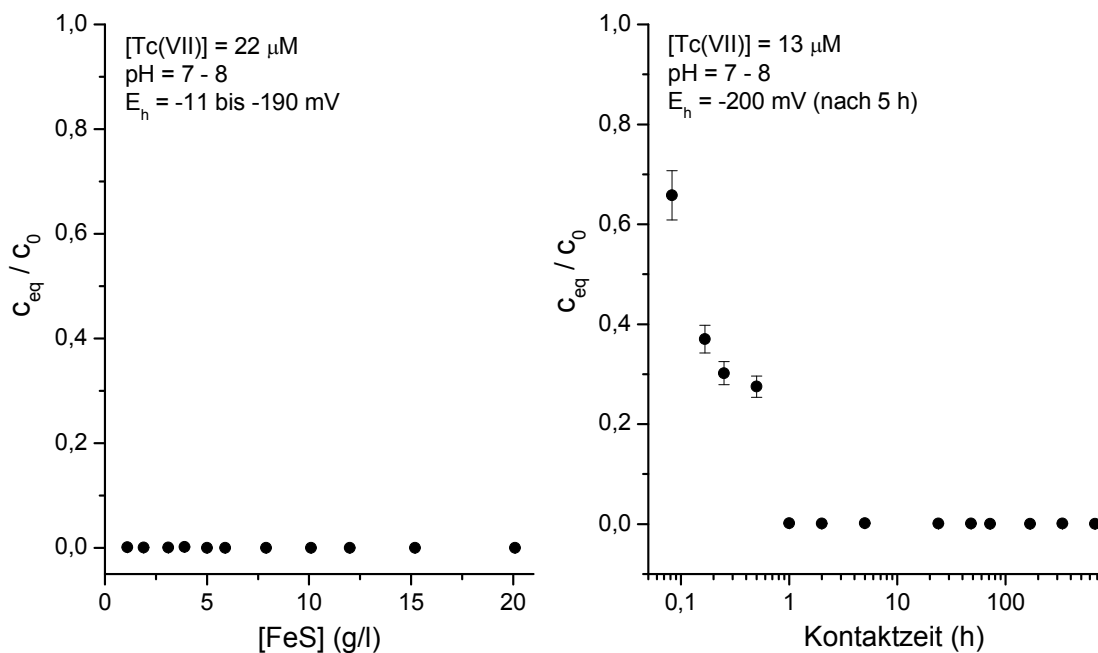


**Abbildung V-12:**  $E_h$ -pH-Diagramm für 8  $\mu$ M Tc in Porenwasser bei 25°C; berechnet mit [13], die experimentell bestimmten  $E_h$ -Werte sind als blaue Ellipse dargestellt

Anders als bei den vorhergehenden Experimenten, in welchen stets der Verlauf der Sorption und die  $K_d$ -Werte diskutiert wurden, wird im Folgenden nun die Änderung der Technetiumkonzentration in Lösung bezogen auf die Konzentration der Blankprobe ( $c_{eq}/c_0$ ) betrachtet, da die erhöhte Abnahme des Technetiumgehalts in Lösung auf eine Reduktion hindeutet und auf Grund der geringen Löslichkeit des vierwertigen Technetiums eine Ausfällung anstelle oder neben der Sorption nicht ausgeschlossen werden kann. Weiterhin werden auch keine Verteilungskoeffizienten gezeigt. Die Angabe eines  $K_d$ -Wertes bezieht sich lediglich auf die Verteilung einer Spezies zwischen zwei Phasen. Durch die Reduktion können unterschiedliche Spezies in Lösung und am Feststoff vorliegen.

Es bleibt jedoch noch zu klären, ob das Technetium nun am Opalinuston, oder am Eisenmineral gebunden ist, oder ob es in Lösung reduziert wurde und in Folge dessen als  $TcO_2$  ausgefallen ist. Ohne weitere spektroskopische Untersuchungen sind keine näheren Aussagen bezüglich der Speziation möglich. Da die Versuche in Kapitel V.2.2 zeigten, dass ca. 95% des Technetiums in Lösung verbleiben, ist davon jedoch auszugehen, dass das Technetium bevorzugt am Eisen(II)-Mineral vorliegt oder in Folge einer Übersättigung ausgefallen ist.

Diese Vermutung bestätigen auch Studien zur Sorption von Technetium an Mackinawit. Zunächst wurde die Reaktion von Technetium mit synthetischem FeS als Funktion der Feststoffmenge untersucht. In der zweiten Versuchsreihe wurde zudem die Reaktionskinetik aufgenommen. Der Verlauf der Gleichgewichtskonzentration des Technetiums in Lösung als Funktion der Mackinawitmenge beziehungsweise der Kontaktzeit ist in Abbildung V-13 dargestellt. Es konnte keine Abhängigkeit von der Mineralmenge unter den gewählten experimentellen Bedingungen festgestellt werden. Weiterhin zeigte sich eine sehr schnelle Reaktionskinetik. Bereits nach 10 Minuten wurden nur noch 40% des eingesetzten Technetiums im Überstand nachgewiesen. Nach einer Stunde konnte kein Technetium in Lösung detektiert werden.



**Abbildung V-13:** Verlauf der Tc-Konzentration als Funktion der Feststoffmenge (links) und der Kontaktzeit (rechts) unter anaeroben Bedingungen

In der Literatur sind bisher keine Sorptionsisothermen von Technetium an Mackinawit publiziert. Livens et al. fanden in ihrer XAFS-Untersuchung, dass alles eingesetzte Technetium am Mineral sorbiert. Weiterhin zeigten sie, dass Tc(IV) die dominante Spezies nach der Reaktion ist. Ihre EXAFS-Messungen ergaben, dass Technetium in Form von  $TcS_2$  an der Mineraloberfläche vorliegt [116]. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei Studien zur Mitfällung von Tc(VII) und Tc(IV) an Mackinawit erhalten. Dabei zeigte sich, dass das Perotechnetatanion während der Mitfällung zu Tc(IV) reduziert wird und eine  $TcS_2$ -artige Struktur aufweist. Für das vierwertige Technetium zeigte sich keine Änderung des Oxidationsstufe während der Mitfällung. Auch bei der Reoxidation

des Minerals zeigte sich lediglich Tc(IV). Anhand der Datenqualität war es jedoch nicht möglich, zwischen einem Einbau des Technetiums in den Mackinawit oder der Ausbildung einer weiteren Festphase zu unterscheiden [117].

Auch für amorphes Eisensulfid wurde eine quantitative Reduktion des eingesetzten Pertechnetatians gefunden [24, 118]. Außerdem zeigten Liu et al. in ihren Arbeiten mit amorphem FeS, dass die Kinetik der Reduktion von  $\text{TcO}_4^-$  signifikant vom pH-Wert (6,1 – 9,0) abhängt. Je höher der pH, desto langsamer die Reaktionsrate. Zusätzlich wurde gezeigt, dass die Reaktionsrate mit steigender Ionenstärke (0,1 M bis 1 M NaCl) zunimmt. Spektroskopisch konnte weiterhin die Bildung von  $\text{TcO}_2$  als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden [118]. Für das Selenitanion zeigte sich eine Immobilisierung in Folge der Reaktion mit Mackinawit. So zeigten Scheinost et al., dass Se(IV) durch Mackinawit zu Se(0) und Selenid ( $\text{Se}^{2-}$ ) reduziert wird und als FeSe präzipitiert [119]. Diener et al. zeigten weiterhin, dass das Selenidanion gegen Sulfid im Mineral ausgetauscht werden kann und so zur Bildung einer neuen Festphase (FeSSe) führt [120]. Bei Sorptionsexperimenten mit Bentonit unter anaeroben Bedingungen zeigte sich ebenfalls eine vollständige Reduktion des eingesetzten Pertechnetatians (79  $\mu\text{M}$ ) durch zugesetztes Eisen(II)-Sulfid im neutralen pH-Bereich. Die Redoxpotentiale variierten je nach Kontaktzeit zwischen -135 und -45 mV [45].

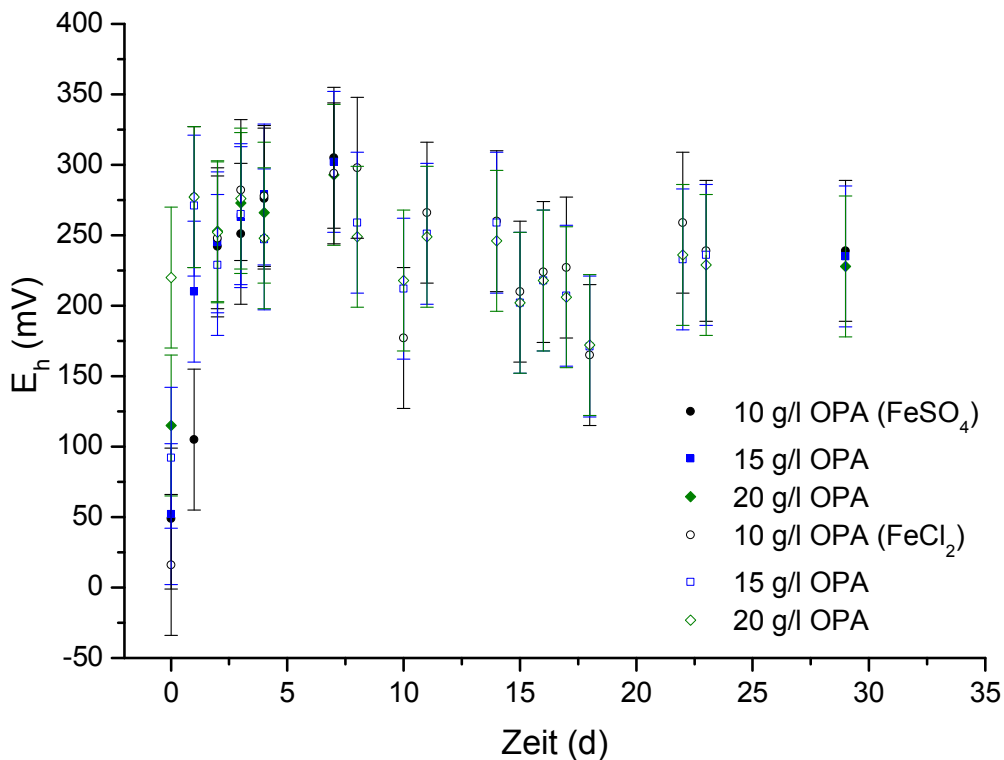
Die gezeigten Sorptionsdaten für Technetium lassen ebenfalls eine Reduktion zu Tc(IV) vermuten. Anhand der bisher veröffentlichten Ergebnisse ist von der Bildung einer  $\text{TcS}_2$ -artigen Phase oder dem Einbau in das Mineral selbst auszugehen.

Da die vorherigen Experimente zeigten, dass der Opalinuston selbst kaum eine Immobilisierung des Technetiums bewirkt, unterstreicht dieses Experiment die Wichtigkeit der Eisenphasen für die Rückhaltung von Radionukliden. In Kapitel VI wird daher noch einmal detaillierter auf den Einfluss der Eisen(II)-Minerale bezüglich der Mobilität von Radionukliden eingegangen.

### **V.2.3.2 Einfluss von gelöstem Fe(II) auf die Sorption von $\text{TcO}_4^-$ an Opalinuston**

In Folge von Behälterkorrosion und Auflösungsprozessen oder Auslaugung kann auch  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  in das Porenwasser eingebracht werden. Daher wurde der Einfluss von gelöstem Fe(II) auf die Wechselwirkung von Technetium mit Opalinuston untersucht. Hierfür wurden die Tonmenge, das Eisen(II)-Salz, die Kontaktzeit und die Phasentrennung variiert. Im ersten Versuch erfolgte die Zugabe des Eisens bereits zur Vorkonditionierung, Technetium wurde hier erst später zugesetzt.

Wie bereits beim Versuch mit dem Zusatz Mackinawit, stand auch hier zunächst die Absenkung des Potentials auf den theoretisch für ein Endlager in Opalinuston berechneten Wert (-167 mV [29]) sowie die Beobachtung dessen zeitlichen Änderung im Vordergrund. Hierfür wurden Suspensionen mit 10, 15 und 20 g/l Opalinuston mit 0,1 mM Fe(II) in Form von FeSO<sub>4</sub> versetzt. Der Ton wurde zunächst mit Porenwasser aufgeschlämmt, dann wurde die Suspension mit der Eisenlösung versetzt und anschließend der Verlauf der E<sub>h</sub>-Werte über einen Zeitraum von 30 Tagen beobachtet. Der Verlauf der Potentiale ist in Abbildung V-14 dargestellt. Der pH-Wert der Proben lag zwischen 7,5 und 7,9.



**Abbildung V-14:** Zeitlicher Verlauf des Redoxpotentials bei verschiedenen Tonmengen für 0,1 mM FeSO<sub>4</sub> (gefüllte Symbole) und FeCl<sub>2</sub> (offene Symbole) in Porenwasser unter anaeroben Bedingungen, pH = 7,5 – 7,9

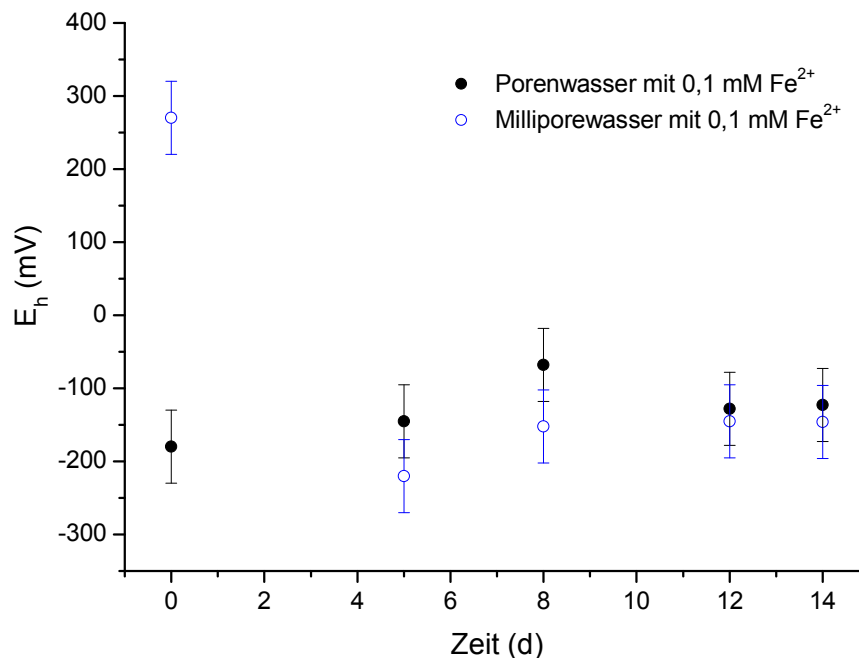
Verglichen mit dem aus der Mengenisotherme bestimmten Potential von +200 mV, zeigt sich der reduzierende Einfluss des zugesetzten Fe<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub> durch die Absenkung des E<sub>h</sub>-Wertes. Verglichen mit dem Wert nach Zugabe von Mackinawit (-40 bis -80 mV), ist die Abnahme in diesem Fall mit Werten von +50 bis +115 mV jedoch deutlich geringer. Das Eisen(II)-Mineral wirkt somit reduzierender als gelöstes Eisen(II). Innerhalb der ersten Tage steigt das Potential stark an und stabilisiert sich nach einer Woche auf Werte

um die 250 mV. Eine Wiederholung des Versuches mit  $\text{FeCl}_2$  anstelle des Eisensulfates zeigte nahezu identische Werte.

Es gibt zwei mögliche Erklärungen für den Anstieg des Potentials:

- das  $\text{Fe(II)}$  wird durch den Restsauerstoff in der Inertgasbox oxidiert
- das  $\text{Fe(II)}$  reagiert mit/sorbiert am Opalinuston

Um zu prüfen, ob das eingesetzte Eisen(II) durch den Sauerstoffgehalt in der Inertgasbox ( $\text{O}_2$ -Gehalt  $\leq 15$  ppm) oxidiert wird, wurden zwei Lösungen mit einer Konzentration von 0,1 mM  $\text{Fe(II)}$  (als  $\text{FeCl}_2$ ), eine in Milliporewasser die andere in Porenwasser, angesetzt und der zeitliche Verlauf der  $E_h$ -Werte für 14 Tage beobachtet.



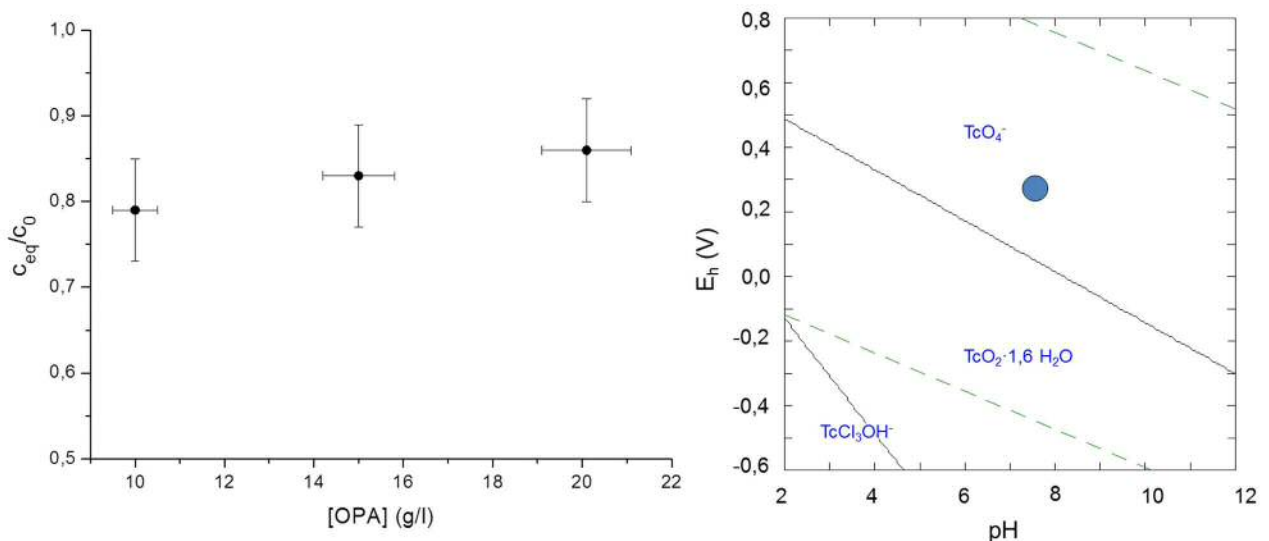
**Abbildung V-15:** Zeitlicher Verlauf des Redoxpotentials von 0,1 mM  $\text{Fe(II)}$  als  $\text{FeCl}_2$  in OPA Porenwasser (schwarz) und Milliporewasser (blau) unter anaeroben Bedingungen

Anhand der Abbildung V-15 zeigt sich, dass die Potentiale der Lösung innerhalb des Fehlers gut übereinstimmen und keine Oxidation des eingesetzten Eisens zeigen. Der starke Unterschied der Potentiale zu Beginn des Experiments kann durch die jeweiligen pH-Werte erklärt werden. Im Fall der Milliporelösung lag der pH-Wert lediglich bei 5,8, verglichen mit 8,1 im Falle des Porenwassers. Ab Tag vier lagen die pH-Werte zwischen 7,4 und 7,8. Der Versuch zeigt weiterhin, dass das im Porenwasser vorhandene Sulfat keinen Einfluss auf das Redoxpotential hat. Somit scheint der Anstieg des Redoxpotentials auf eine Wechselwirkung des  $\text{Fe}^{2+}$ -Ions mit dem Opalinuston

hinzuweisen. Bestätigt wird diese Annahme durch die Tatsache, dass das Potential der Proben mit der höchsten Tonkonzentration am positivsten ist (siehe Abbildung V-14).

Nachdem diese inaktiven Versuche alle darauf hindeuten, dass das eingesetzte Fe(II) am Ton sorbiert und nicht durch den geringen Sauerstoffgehalt in der Inertgasbox oxidiert wird, stellt sich nun die Frage, in wie weit das am Ton sorbierte Fe(II) zugesetztes Tc(VII) reduzieren kann. Hierzu wurden die Proben mit 10, 15 und 20 g/l Ton mit 0,1 mM FeSO<sub>4</sub> nach 14 Tagen mit 3,4 μM TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> versetzt. Die Zugabe des Radionuklides selbst bewirkte keine Änderung des Potentials (Abbildung V-14, gefüllte Symbole).

Abbildung V-16 zeigt die Abnahme der Technetiumkonzentration in Lösung nach sieben Tagen Kontaktzeit. Es zeigt sich, dass noch 79 bis 86% des eingesetzten Technetiums in Lösung verblieben sind. Flüssig-Flüssig-Extraktionen des Überstandes zeigten lediglich TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> und kein vierwertiges Technetium. Anhand des E<sub>h</sub>-pH-Diagramms ist dieses Ergebnis wenig überraschend, da die experimentell bestimmten Redoxpotentiale alle im Stabilitätsbereich des Pertechnetatanions liegen (blauer Kreis in Abbildung V-16 links).

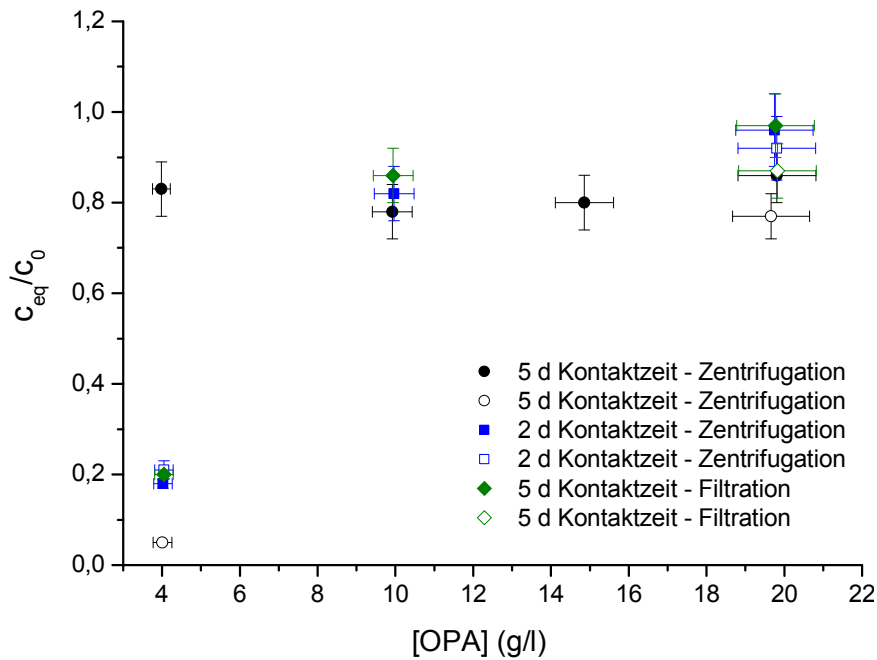


**Abbildung V-16:** Änderung der Technetiumkonzentration (fünf μM) in Lösung nach 7 d Kontaktzeit in Porenwasser bei pH 7,8 unter anaeroben Bedingungen (links), [Fe(II)] = 0,1 mM; E<sub>h</sub>-pH-Diagramm für 5 μM TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> in Porenwasser [13] (rechts)

Anhand Abbildung V-16 zeigt sich, dass zugesetzte Fe(II) nach der Reaktion mit Opalinuston nur in einem geringen Ausmaß in der Lage ist, das eingesetzte Tc(VII) zu reduzieren, da nach Versuchsende noch 79 bis 86% des Technetiums im Überstand nachgewiesen werden konnten. Die erhöhte Abnahme der Technetiumkonzentration

könnte auf eine Reduktion und auf Grund der geringen Löslichkeit des vierwertigen Technetiums auf eine Ausfällung von  $\text{TcO}_2$  hindeuten. Eine andere Erklärung für die erhöhte Sorption des Technetiums wäre, dass das eingesetzte Fe(II) durch den Ton selbst zu Fe(III) oxidiert wurde und dann, in Folge der geringen Löslichkeit, als Hydroxid ausgefallen ist. Der  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  der Eisenoxide liegt über 7,5 [110]. Daher wäre auch eine Sorption des Pertechnetatanions an einer solchen Eisenphase möglich, wie es bereits für Iodid gezeigt wurde. Ohne spektroskopische Untersuchungen ist es jedoch nicht möglich, eine Aussage zu treffen. Allerdings zeigten Peretyazhko et al. in ihrer Studie von 2009, dass weniger als drei Prozent des eingesetzten Technetiums bei pH sieben an Hämatit oder Goethit sorbieren [63]. Daher ist es wahrscheinlicher, dass die verstärkte Abnahme der Technetiumkonzentration auf eine Reduktion zu Tc(IV) zurückzuführen ist.

Da das Redoxpotential bereits bei der Zugabe des Technetiums über 200 mV lag, wurde der Versuch mit 0,1 mM Fe(II) erneut durchgeführt, wobei in diesem Fall erst eine Vorkonditionierung des Tons mit Porenwasser erfolgte und dann zeitgleich die Eisen(II)- und Technetium(VII)-Lösung zugesetzt wurden. Für diese Versuchsreihe wurde neben der Tonkonzentration (4 bis 20 g/l) auch die Kontaktzeit (2 & 5 d) und die Phasentrennung (Zentrifugation und Filtration) variiert.



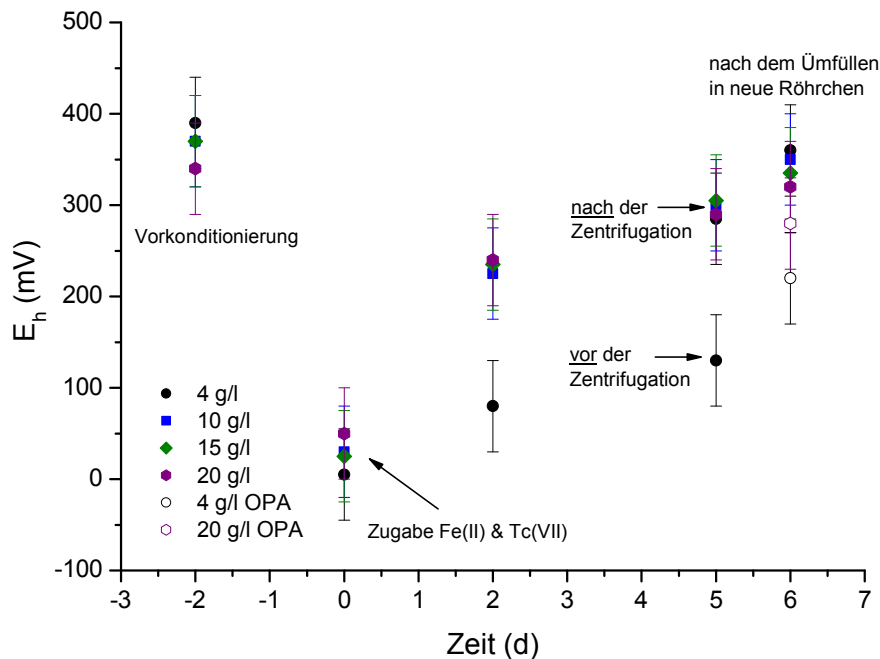
**Abbildung V-17:** Verlauf der Gleichgewichtskonzentration von  $4 \mu\text{M TcO}_4^-$  als Funktion der Tonmenge in Porenwasser unter anaeroben Bedingungen bei pH 7,6 - 7,7 für unterschiedliche Kontaktzeiten und Phasentrennung; gefüllte Symbole repräsentieren die Proben der VWR-Röhrchen, die offenen Symbole die der Beckman-Röhrchen,  $[\text{Fe(II)}] = 0,1 \text{ mM}$

Betrachtet man den in Abbildung V-17 gezeigten Verlauf der Gleichgewichtskonzentration des Technetiums, so zeigt sich lediglich bei den Proben mit vier g/l Opalinuston eine Abnahme des Technetiumgehalts in Lösung. Bei den Proben von 10 bis 20 g/l hingegen ist die Abnahme nur sehr gering. Einzig eine Probe bei vier g/l und fünf Tagen Kontaktzeit und Phasentrennung mittels Zentrifugation zeigt sich ebenfalls eine hohe Technetiumkonzentration im VWR-Röhrchen, im Beckman-Röhrchen hingegen war nur wenig Technetium nachzuweisen. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich präparativ bedingt. Ansonsten zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Proben der VWR- und Beckman-Röhrchen, was zeigt, dass die Drehzahl während der Zentrifugation keinen Einfluss auf das Ergebnis hat.

Dieses Ergebnis bestätigt, dass bei höheren Tonkonzentrationen der Großteil des eingesetzten Technetiums ( $4 \mu\text{M}$ ) in Lösung verbleibt. Weiterhin zeigt der Versuch auch, dass weder die Kontaktzeit noch die Art der Phasentrennung einen Einfluss auf das Ergebnis hat. Somit kann eine Reoxidation während der Zentrifugation, welche außerhalb der Inertgasbox stattfindet, ausgeschlossen werden, da die Filtration, welche in der Inertgasbox durchgeführt wurde, denselben Konzentrationsverlauf zeigt.



Wie in den beiden vorhergehenden Experimenten, steigt auch in diesem Fall das Potential mit der Zeit an. Dieser Anstieg ist bei den Proben mit 10, 15 und 20 g/l stärker ausgeprägt, als bei den Proben mit vier g/l.



**Abbildung V-18:** Zeitlicher Verlauf des Redoxpotentials von unterschiedlichen Tonkonzentrationen, von der Vorkonditionierung bis zur Phasentrennung; gefüllte Symbole zeigen die Werte der VWR-Proben, offene Symbole zeigen die der Beckmann-Proben; pH = 7,6 – 7,7, [Fe(II)] = 0,1 mM

Anhand Abbildung V-18 zeigt sich deutlich der reduzierende Einfluss des Eisen(II) durch Abnahme des Potentials um ca. 300 mV auf +50 mV. Bereits nach zwei Tagen ist bei den Proben mit 10, 15 und 20 g/l Opalinuston ein deutlicher Anstieg des Potential auf ~ 250 mV zu verzeichnen. Einzig bei der Probe mit vier g/l Ton fällt der Anstieg geringer aus (~ 100 mV). Für die anderen beiden Versuchsreihen zeigt sich ein analoger Verlauf des Redoxpotentials. Die einzelnen Werte nach der Eisenzugabe und Phasentrennung sind in Tabelle V-1 zusammengefasst.

**Tabelle V-1:** Auflistung der Redoxpotentiale aller Proben zu Beginn (nach der Zugabe von 0,1 mM Fe(II) sowie 4  $\mu$ M Tc(VII)) und am Ende des Experiments (vor bzw. nach der Phasentrennung); pH = 7,6 – 7,7

[OPA] (g/l)	$E_h$ (mV) nach der Zugabe	$E_h$ (mV) am Versuchsende	Probendetails
4	5	130* / 285	5 d Kontaktzeit, Zentrifugation
10	30	300	
15	25	305	
20	50	290	
4	-30	80* / 165	2 d Kontaktzeit, Zentrifugation
10	-10	295	
20	20	305	
4	25	55*	5 d Kontaktzeit, Filtration
10	45	140*	
20	65	170*	

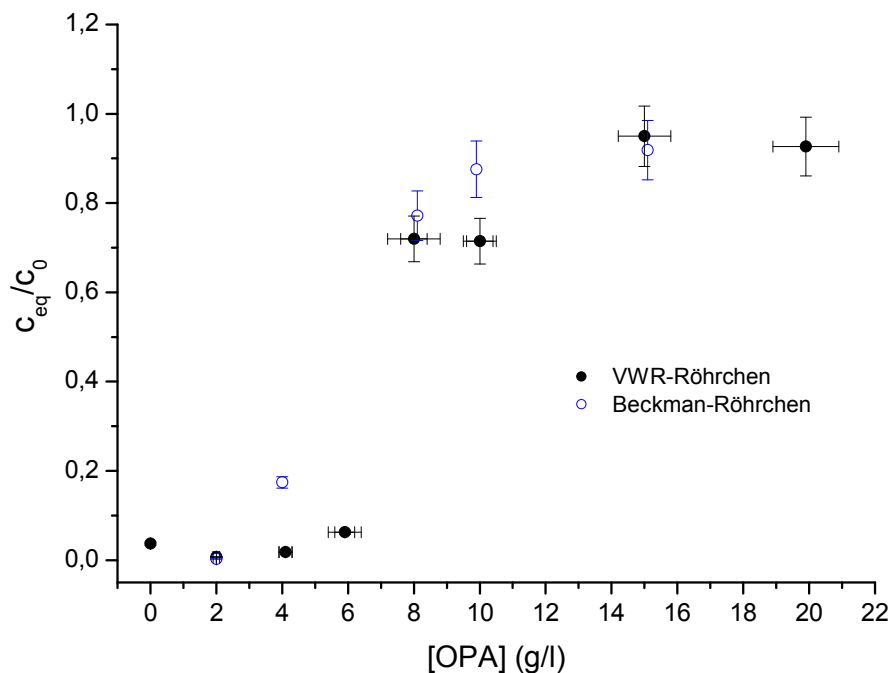
\* $E_h$ -Wert vor der Phasentrennung

Aus den Werten in Tabelle V-1 können mehrere Schlüsse gezogen werden. Die Proben mit vier g/l Opalinuston weisen grundsätzlich die niedrigsten  $E_h$ -Werte auf, die Proben mit 20 g/l hingegen meist die Positivsten. In allen Fällen steigt das Potential mit der Zeit an, was auf eine Reaktion des Eisens mit dem Ton hindeutet. Die Werte des Redoxpotentials sind in den Suspensionen vor der Phasentrennung stets deutlich reduzierender, die Differenz beträgt ungefähr 100 mV. Die  $E_h$ -Werte der letzten Versuchsreihe (Phasentrennung mittels Filtration in der Inertgasbox) wurden nach der Phasentrennung nicht erneut bestimmt, da die Lösungen in neue Probengefäße umgefüllt wurden, was den Messwert deutlich verändert (Differenzen von bis zu 300 mV). Entsprechend zeigt sich, dass die Redoxpotentiale der Proben mit vier g/l am Versuchsende im Allgemeinen unter 200 mV liegen, wohingegen die Proben mit 10, 15 und 20 g/l  $E_h$ -Werte über 200 mV (nach Addition von 100 mV) aufweisen.

Da bereits gezeigt wurde, dass  $\text{TcO}_4^-$  nicht an Opalinuston sorbiert, ist die starke Abnahme auf eine Reduktion zu vierwertigem Technetium zurückzuführen. Als Grenzpotential für die Reduktion des Perotechnetanions ergibt sich aus Tabelle V-1 ein  $E_h$ -Wert von 165 mV.

Um dieses Grenzpotential näher zu untersuchen, wurde erneut ein Versuch mit zwei bis 20 g/l Opalinuston durchgeführt, wobei im Bereich zwischen zwei und 10 g/l die Abstände nur zwei g/l betragen. Außerdem wurde ein Fe(II)/Fe(III)-Redoxpuffer

(Verhältnis 10:1) eingesetzt um das Potential zu stabilisieren [12]. Die Eisensalze wurden beide als Chlorid eingesetzt und die Konzentration an Fe(II) betrug wieder 0,1 mM. In Abbildung V-19 erkennt man, dass bis zu einer Tonkonzentration von sechs g/l eine nahezu vollständige Reduktion des eingesetzten Technetiums (4  $\mu$ M) stattfindet. Wie bereits im vorhergehenden Versuch zeigt sich auch hier kein Einfluss der Drehzahl bei der Phasentrennung.



**Abbildung V-19:** Verlauf der Gleichgewichtskonzentration von Technetium (4  $\mu$ M) als Funktion der Tonmenge in Porenwasser bei Anwesenheit eines Fe-Redoxpuffers (0,1 mM Fe(II)/0,01 mM Fe(III)) unter anaeroben Bedingungen, pH = 7,5 – 7,7, gefüllte Symbole repräsentieren die Proben der VWR-Röhrchen, offene die der Beckman-Röhrchen,

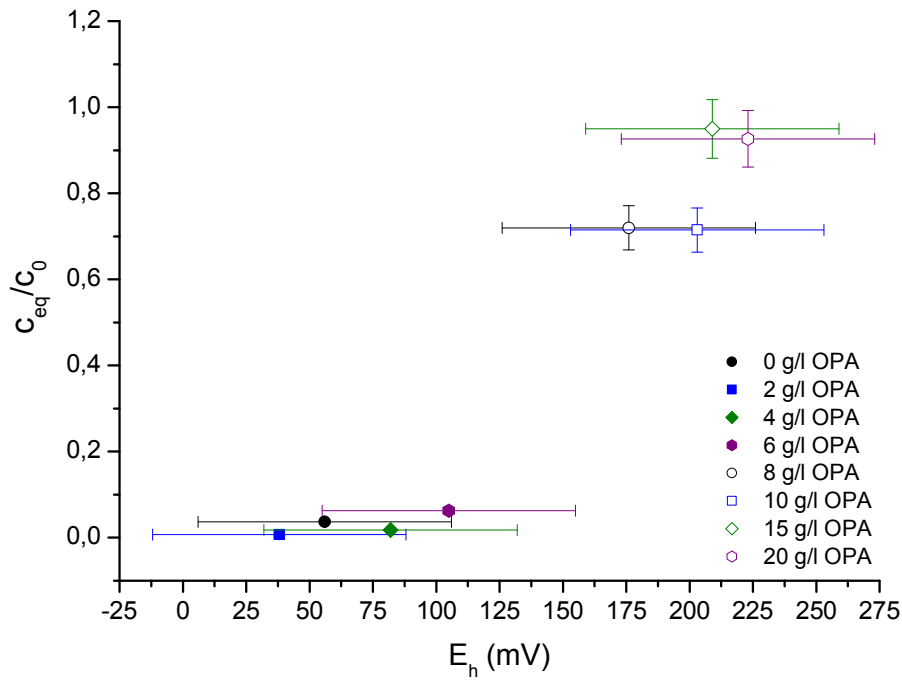
Auch hier steigt das Redoxpotential trotz Einsatz des Redoxpuffers mit der Zeit und Tonmenge an. Dies unterstreicht erneut die starke Wechselwirkung des Reduktionsmittels mit dem verwendeten Opalinuston. Die jeweiligen Potentiale nach Zugabe der Fe(II)- und Tc(VII)-Lösung sowie nach Versuchsende sind in Tabelle V-2 zusammengefasst.

**Tabelle V-2:** Auflistung der Redoxpotentiale für den Zeitpunkt der Technetium- ( $4 \mu\text{M}$ ) und Eisenzugabe ( $[\text{Fe(II)}] = 0,1 \text{ mM}$ ) sowie nach der Phasentrennung

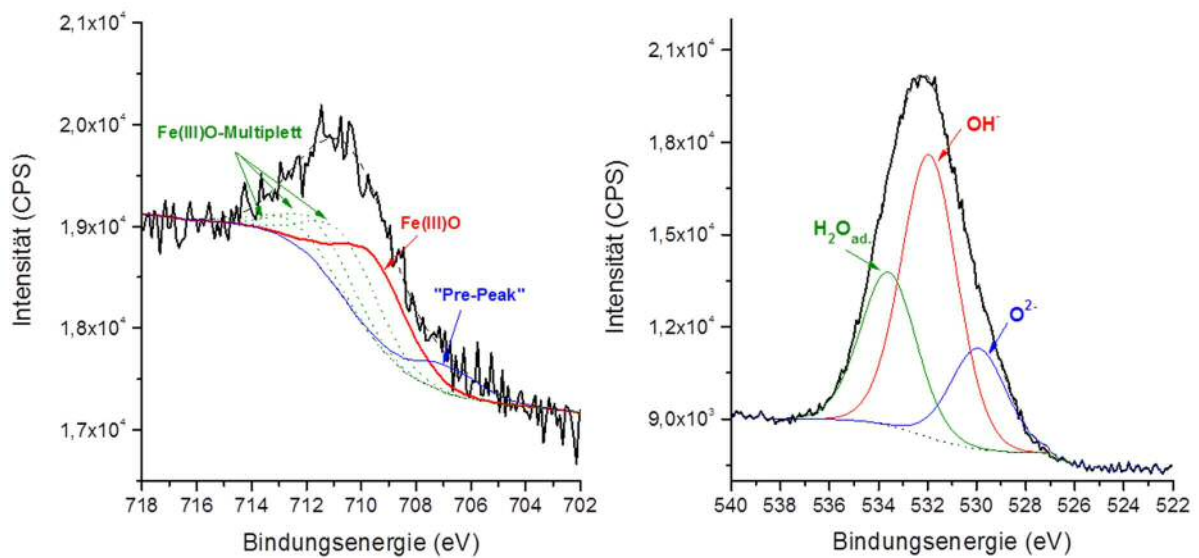
[OPA] (g/l)	$E_h(\text{mV})$ nach der Zugabe	$E_h$ (mV) nach der Phasentrennung
0	-50	56
2	14	38
4	9	82
6	4	105
8	13	176
10	12	203
15	29	209
20	34	223

Wie bereits bei den vorhergehenden Versuchen gezeigt, bestätigt sich auch hier der Trend, dass die Proben mit der größten Tonmenge die positivsten Potentiale aufweisen. Somit bestätigt dieser Versuch das bestimmte Grenzpotential für die Reduktion von  $\leq 165 \text{ mV}$ . Verdeutlicht wird der Einfluss des Redoxpotentials in Abbildung V-20, in welcher die Änderung der Gleichgewichtskonzentration des Technetiums in Abhängigkeit der  $E_h$ -Werte aufgetragen ist.

Bei der Probe ohne Opalinuston fiel am Ende des Versuches ein orangefarbener Feststoff aus, welcher zur weiteren Charakterisierung mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht wurde. Dabei zeigte sich, dass es sich sehr wahrscheinlich um ausgefallenes  $\text{Fe(OH)}_3$  handelt (Abbildung V-21) [121]. Rechnungen mit dem Programm Visual Minteq [122] zeigten eine Übersättigung des  $\text{Fe(III)}$ -Hydroxids und bestätigen somit das Ergebnis. Eine solche Ausfällung wurde in den anderen Proben nicht beobachtet. Da die ausgefallene Menge des Eisen(III)-Hydroxids jedoch nur sehr gering war, ist es möglich, dass sie durch die größere Tonmenge verdeckt wurde. Zusätzlich wurde auch eine Probe mit Ton untersucht. Auf Grund der geringen Beladung des Opalinustons mit Eisen ( $\sim 2700 \text{ ppm}$ ), war das erhaltene Spektrum stark verrauscht. In Folge dessen, war eine Auswertung nicht möglich. Da alle Proben vor der Zentrifugation mehrfach mit Parafilm abgedichtet wurden, kann die Bildung von Eisen(III) durch die Reduktion von  $\text{Tc(VII)}$  erklärt werden.



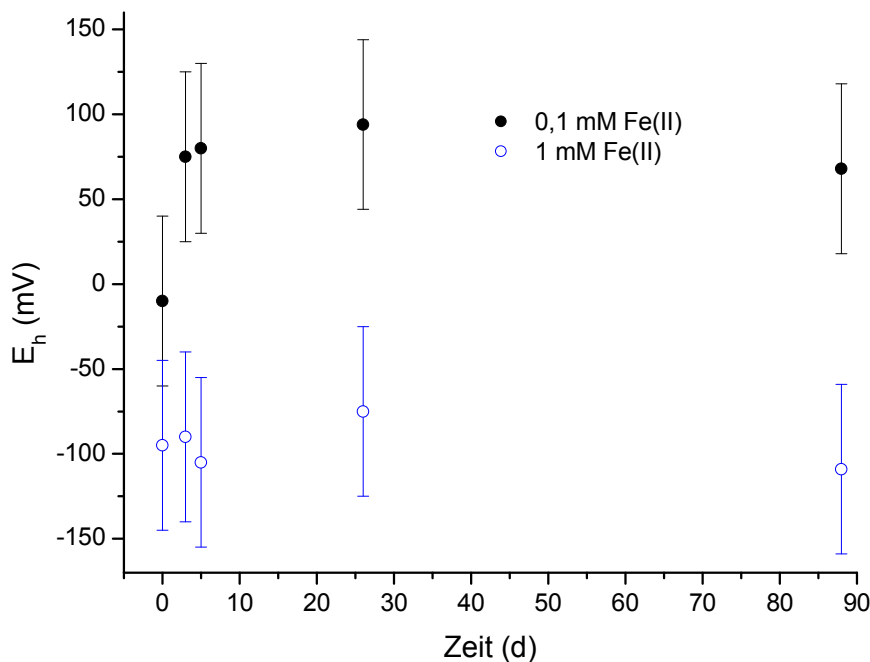
**Abbildung V-20:** Verlauf der Gleichgewichtskonzentration von Technetium (4  $\mu$ M) bei Anwesenheit eines Fe(II)/Fe(III)-Redoxpuffers (0,1 mM/0,01 mM) als Funktion des Redoxpotentials unter anaeroben Bedingungen bei pH 7,5 – 7,7; gefüllte Symbole für die Proben in welchen eine Reduktion beobachtet wurde, offene Symbole für die Proben ohne Reduktion



**Abbildung V-21:** Fe 2p<sub>3/2</sub> XPS-Spektrum (links), O 1s XPS-Spektrum (rechts); 10 Scans, E<sub>p</sub> = 50 eV, Energiekalibration C 1s (285 eV)

Da der Anstieg des Potentials aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine Sorption der Eisen(II)-Ionen an Opalinuston zurückzuführen ist, wurde der Eisengehalt in Lösung nach Versuchsende photometrisch bestimmt [94]. In allen Tonproben lag die Eisenkonzentration unterhalb der Nachweisgrenze ( $\sim 1 \mu\text{M}$ ), was einer Sorption von  $\geq 98\%$  entspricht. Lediglich in der Probe ohne Ton konnte trotz der Ausfällung des Eisen(III)-Hydroxids noch  $4,6 \mu\text{M}$  Eisen nachgewiesen werden, was ungefähr fünf Prozent der eingesetzten Menge entspricht.

In allen hier gezeigten Versuchen stieg das Redoxpotential mit der Zeit an. Weiterhin zeigte sich, dass die Proben mit den größten Tonmengen die positivsten  $E_h$ -Werte am Versuchsende aufwiesen. In einer weiteren Versuchsreihe wurde das Redoxpotential einer Tonsuspension mit vier g/l Opalinuston mit unterschiedlichen Eisen(II)-konzentrationen (0,1 und 1 mM) über einen Zeitraum von 88 Tagen beobachtet (Abbildung V-22).

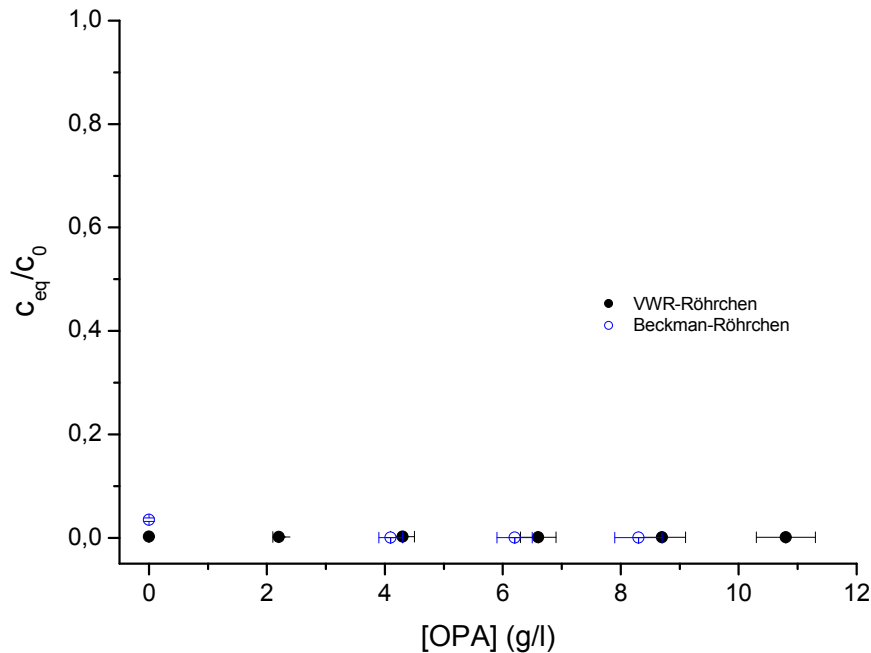


**Abbildung V-22:** Zeitlicher Verlauf des Redoxpotentials für 0,1 mM und 1 mM Fe(II) als  $\text{FeSO}_4$  mit 4 g/l OPA in Porenwasser unter anaeroben Bedingungen, pH = 7,3 bis 7,7

Im Fall der Proben mit einem mM Fe(II) blieben die  $E_h$ -Werte nahezu konstant bei ca. -100 mV. Anders sieht es im Fall der 0,1 mM Eisenkonzentration aus. Hier wird wieder innerhalb kurzer Zeit ein starker Anstieg des Potentials von -25 auf +75 mV beobachtet. Die Sorption von Fe(II) an Opalinuston ist im Fall der Probe mit 0,1 mM Fe(II) offensichtlich sehr viel stärker ausgeprägt, was in positiveren  $E_h$ -Werten resultiert.

Es ist noch wichtig anzumerken, dass das Redoxpotential der Probe mit 1 mM Fe(II) bereits zu Versuchsbeginn negativer, also reduzierender, war als das der Probe mit 0,1 mM Fe(II). Dies liegt an der höheren Menge Eisen(II)-Ionen.

Anschließend an diesen inaktiven Vorversuch wurde die Änderung der Technetiumkonzentration als Funktion der Tonmenge bei Zugabe von einem mM Fe(II) untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung V-23 dargestellt. Auf Grund der geringen Löslichkeit der Eisen(III)-Hydroxide im neutralen pH-Bereich wurde in diesem Fall auf den Einsatz eines Redoxpuffers verzichtet.



**Abbildung V-23:** Verlauf der Gleichgewichtskonzentration von 5 µM Technetium als Funktion der Feststoffmenge bei Anwesenheit von 1 mM Fe(II) in Porenwasser unter anaeroben Bedingungen, pH = 7,1 – 7,8, E<sub>h</sub> ~ 0 mV, gefüllte Symbole repräsentieren die Proben der VWR-Röhrchen, offene die der Beckman-Röhrchen,

Anders als in den vorhergehenden Experimenten mit 0,1 mM Fe(II) konnte in diesem Versuch unabhängig von der Tonmenge nahezu kein Technetium am Ende des Experimentes im Überstand nachgewiesen werden. Auch hier ist ein leichter Anstieg der E<sub>h</sub>-Werte nach fünf Tagen Kontaktzeit von ca. -100 mV auf ca. -35 bis 0 mV nach der Zentrifugation zu verzeichnen. Dies deutet darauf hin, dass auch hier ein Teil des eingesetzten Eisen(II) am Ton sorbiert, jedoch in einem deutlich geringeren Ausmaß verglichen mit den vorhergehenden Versuchen. Die starke Abnahme der Technetiumkonzentration in allen Proben deutet auf eine Ausfällung des vierwertigen Technetiums als TcO<sub>2</sub> in Folge der vollständigen Reduktion hin. Auch die berechnete Gleichgewichtskonzentration des Technetiums von 10<sup>-9</sup> bis 10<sup>-8</sup> M stimmt sehr gut mit

der Löslichkeit von  $\text{TcO}_2$  überein [10, 16, 17] und unterstützt somit die Annahme einer Ausfällung.

Die Ergebnisse zum Einfluss von einem mM Fe(II) zeigen eine gute Übereinstimmung mit bisher veröffentlichten Arbeiten. So zeigten Kobayashi et al. eine Reduktion des Pertechnetatanions bei pH sechs durch ein mM Fe(II) in wässriger Lösung [12]. Auch Zachara et al. zeigten eine Reduktion von 11 mM  $\text{TcO}_4^-$  durch 0,8 mM Fe(II) bei pH sieben und acht [62]. Bezüglich der Reaktivität von an Tonmineralien sorbiertem Fe(II), zeigte sich in einer Studie mit Selen ebenfalls eine Reduktion des eingesetzten Selenits (0,5 mM) zu Se(0)-Nanopartikeln durch fünf mM Fe(II) bei pH sieben. Interessant ist hier, dass das Eisen(II) bereits während der Vorkonditionierung des Montmorillonits zugesetzt wurde. [123]. In einer vorhergehenden Studie zur Sorption von Fe(II) an Montmorillonit zeigten Gehin et al., dass das eingesetzte Fe(II) am Ton partiell zu Fe(III) oxidiert wird. Sie postulierten weiterhin, dass die Elektronen, in Form von an der Tonoberfläche angelagertem  $\text{H}_2$ , für die Reduktion von redoxsensitiven Substanzen, wie beispielsweise Selenit, zur Verfügung stehen [60].

Im Falle der Proben mit 0,1 mM Fe(II) sind die hier gezeigten Ergebnisse unerwartet, da alle Proben die gleiche Menge an Fe(II) enthielten und dennoch nur bei Tonkonzentrationen bis sechs g/l eine nahezu vollständige Reduktion des Pertechnetatanions stattfand. Von acht bis 20 g/l Opalinuston hingegen zeigte sich nur eine geringe Abnahme des Technetiumgehalts in Lösung. Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, um die Abnahme der Technetiumkonzentration zu erklären, die Sorption des Pertechnetatanions an durch das zugesetzte Eisen gebildete Eisen(III)-(Hydr)Oxide (beispielsweise Ferrihydrit) oder eine Reduktion zu vierwertigem Technetium gefolgt von einer Sorption des Kations oder dessen Ausfällung. Wie bereits erläutert, wurde die erste Möglichkeit in diesem Fall, auf Grund der Ergebnisse von Peretyazhko et al. [63], als unwahrscheinlich eingestuft. Somit scheint die Reduktion von  $\text{TcO}_4^-$  als Erklärung plausibler. Außerdem zeigte sich, dass die Reduktion bei geringen Tonmengen (bis 6 g/l) offenbar begünstigt ist. Die Konzentrationsbestimmung des Eisens in Lösung nach Beendigung des Versuches zeigte, dass in allen Proben mehr als 98% des eingesetzten Fe(II) am Ton sorbierten.

Dieses Ergebnis könnte darauf hindeuten, dass das Eisen an unterschiedlichen Plätzen des Tons sorbiert, was sich auch auf die Reaktivität auswirkt. Die Publikation von Hofstetter et al. von 2003 befasst sich sehr ausführlich mit den drei Arten von Fe(II), wie sie in und an Tonmineralien auftreten können:

- strukturell



- an den Kanten komplexiert
- durch Kationenaustausch an den basalen Flächen sorbiertes Fe(II)

In der Studie wurden Nontronit und Hectorit als Tonminerale verwendet, um jeweils den Effekt der verschiedenen Eisenarten auf das Reduktionsvermögen gegenüber zwei Nitroaromaten, welche sich in ihren Sorptionseigenschaften unterscheiden, zu untersuchen. Alle Experimente wurden unter Schutzgas bei pH 7,6 und einer Tonkonzentration von 8,2 g/l durchgeführt. Die Konzentration der Nitroaromaten lag zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-4}$  mol/l. Die Studie ergab, dass hauptsächlich strukturelles, aber teilweise auch kantenkomplexiertes, Fe(II) die Reduktion der Nitroaromaten verursacht. Über Kationenaustausch an den basalen Bindungsflächen sorbiertes Fe(II) bewirkt hingegen keine Reduktion [124]. Entsprechend dieser Ergebnisse würde das, übertragen auf das System Technetium-Opalinuston-Fe(II), bedeuten, dass bei den niedrigen Tonkonzentrationen das Fe(II) hauptsächlich an den Kanten komplexiert vorliegt und somit für die Reduktion des Pertechetats zur Verfügung steht, wohingegen bei den höheren Tonmengen nahezu alles Eisen an den basalen Flächen sorbiert.

Es wäre auch möglich, dass das Fe(II) in Folge der Sorption an Opalinuston partiell zu Fe(III) oxidiert wird, wie es beispielsweise für Montmorillonit und Nontronit berichtet wurde [60, 125]. Es wurde gezeigt, dass  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  in Folge der Sorption an den beiden Mineralien partiell zu Fe(III) oxidiert wird. Im Fall von Montmorillonit postulierten die Autoren, dass die Elektronen in Form von  $\text{H}_2$  assoziiert mit der Tonoberfläche gelagert werden. Im Fall von Nontronit konnte mit Hilfe der Mößbauerspektroskopie gezeigt werden, dass das sorbierte Fe(II) strukturelles Fe(III) in Nontronit reduziert. In wie weit dieser Elektronentransfer die Reaktivität gegenüber redoxsensitiven Stoffen beeinflusst, wurde in der Studie jedoch nicht untersucht. Im Hinblick auf das System Opalinuston-Fe(II) kämen entsprechend der Fluoreszenzanalyse  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ca. 6 Gew.%) oder  $\text{P}_2\text{O}_5$  (ca. 0,2 Gew.%) als Elektronenakzeptoren in Frage. Da der Anteil der Phosphorverbindung sehr gering ist, erscheint eine Übertragung der Elektronen zum Hämatit wahrscheinlicher. Sollte dies der Fall sein, müssten die Proben mit der höheren Tonkonzentration das stärkste Ausmaß der Reduktion von Tc(VII) zeigen und nicht das Geringste. Es wäre jedoch auch möglich, dass die Elektronen des sorbierten Fe(II) an ein Bestandteil des Porenwassers, ev. Sulfat, abgegeben werden.

Eine letzte Möglichkeit, die hier noch diskutiert werden soll, ist der Einfluss niedervalenter Manganverbindungen auf die Reduktion von  $\text{TcO}_4^-$  durch Fe(II). Opalinuston enthält ungefähr 0,6 Gew.% niedervalentes Manganoxid (MnO). Sowohl Jaisi et al. [72] als auch Fredrickson et al. [77] zeigten, dass Manganverbindungen nicht

nur die Reduktion von Tc(VII) stoppen, sondern auch eine Reoxidation verursachen können. Diese Erklärung erscheint in Hinblick auf die hier vorgestellten Ergebnisse plausibel, da mit zunehmender Tonmenge auch der Anteil an Manganverbindungen zunimmt und somit die Reduktion von Tc(VII) möglicherweise behindert.

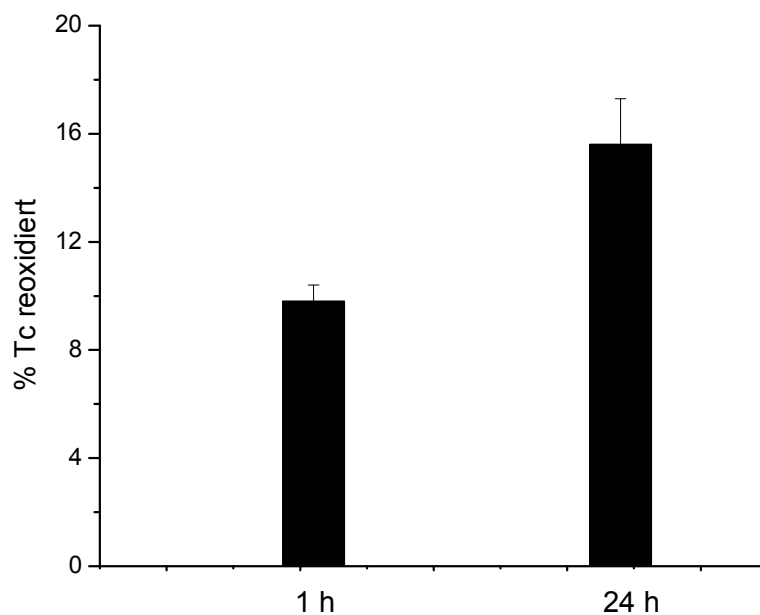
Die hier aufgeführten Interpretationsansätze, vor allem der Erste bezüglich der unterschiedlichen Sorptionsplätze für Fe(II) und der Letzte (Einfluss niedervalenter Manganverbindungen), sind in der Lage, die aufgezeigten Ergebnisse dieser Studie zu erklären. Ohne weitere spektroskopische Untersuchungen zur genauen Wechselwirkung von Fe(II) mit Opalinuston sind jedoch keine genauen Aussagen zum Mechanismus der Reduktion des Pertechnetatanions durch sorbiertes Eisen(II) möglich.

Auch wenn die Ergebnisse bezüglich des Einflusses von 0,1 mM Fe(II) auf die Sorption von Tc(VII) an Opalinuston etwas überraschend sind, so finden sich zumindest für den Konzentrationsbereich von acht bis 20 g/l Opalinuston einige sehr gute Übereinstimmungen mit anderen Studien. So zeigte der Zusatz von ca. 0,1 mM FeSO<sub>4</sub> im Bentonit Porenwasser keine verstärkte Sorption ( $\leq 10\%$ ) von 79  $\mu\text{M}$  Tc(VII) an 10 bis 100 g/l Bentonit bei pH acht [45]. Auch in Fall der reduzierten Phyllosilikate, in welchen das strukturelle Fe(II) zuvor extrahiert wurde, zeigten 0,1 und 0,2 mM sorbiertes Fe<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub> keine Reduktion des Pertechnetatanions (10  $\mu\text{M}$ ) im neutralen pH-Bereich [63]. Auch das von Lieser und Bauscher bestimmte Grenzpotential für die Reduktion von  $170 \pm 60$  mV [11] stimmt sehr gut mit dem in dieser Studie bestimmten Wert von 165 mV überein. Für die Probe ohne Opalinuston, welche eine vollständige Reduktion des eingesetzten Pertechnetatanions sowie eine Ausfällung von Fe(OH)<sub>3</sub> zeigte, findet sich ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Zachara et al. von 2007 [62].

Auf Grund der guten Übereinstimmung mit Literaturdaten für die homogene Reduktion von TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> sowie der Ergebnisse im Bereich von acht bis 10 g/l Opalinuston und der sehr guten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist nicht von einem Fehler während der Präparation oder den Messungen auszugehen. Somit erscheint der starke Unterschied in der Reduktionskapazität von Eisen(II) sorbiert an Opalinuston im Bereich von sechs bis acht g/l ein bisher in der Literatur nicht diskutierter Effekt zu sein, welche weiter untersucht werden sollte. Wie bereits bei der Literaturübersicht in Kapitel II angemerkt, unterstreichen die hier aufgezeigten Ergebnisse noch einmal, dass allgemeine Aussagen zur Reaktivität sowie die Übertragbarkeit von Ergebnissen anderer Studien in einem so komplexen und heterogenen System nur sehr schwer möglich sind.

### V.2.3.2.1 Reoxidation reduzierter Technetiumspezies

Wie ebenfalls in Kapitel II erläutert, ist neben der Reduktion des Per Technetats zu vierwertigen Technetiumspezies auch deren Stabilität gegenüber einer Reoxidation für die Sicherheitsbetrachtungen eines Endlagers von besonderem Interesse. Daher wurde in einem ersten Versuch auch die Reoxidation des reduzierten Technetiums untersucht. Hierfür wurden zwei Proben der Versuchsreihe mit dem Fe(II)/Fe(III)-Redoxpuffer unter aeroben Bedingungen erneut mit Porenwasser aufgeschlämmt (ca. 7 g/l) und der Gehalt an Technetium in der überstehenden Lösung nach einer Stunde und einem Tag bestimmt. Die dabei maximal zu erwartende Menge an Technetium wurde aus der Blindprobe der Versuchsreihe des Redoxpuffers berechnet.



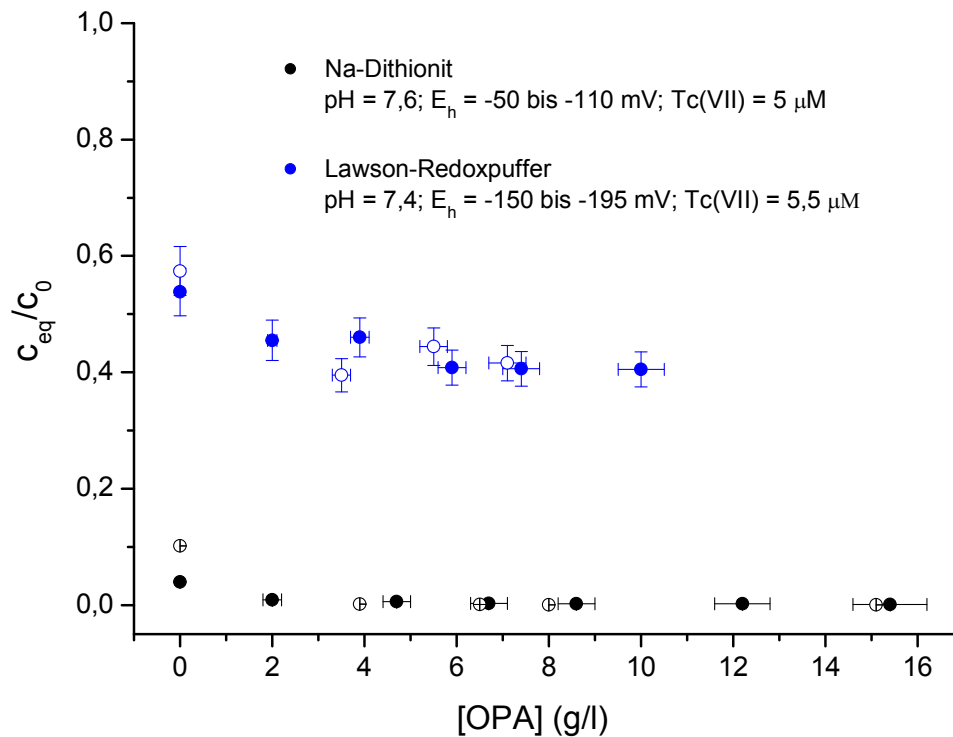
**Abbildung V-24:** Anteil des reoxidierten Technetiums, 7 g/l OPA in Porenwasser nach einer und 24 h bei pH 7,6 unter aeroben Bedingungen

Aus Abbildung V-24 geht deutlich hervor, dass nach einer Stunde bereits 10% des Technetiums reoxidiert wurden. Nach einem Tag wurde nur ein geringer Anstieg auf 16% festgestellt. Die hier gezeigten Ergebnisse könnten darauf hindeuten, dass ein Sorptionskomplex oder der Einbau des vierwertigen Technetiums in die Tonmatrix vorliegt, was eine Oxidation, verglichen mit ausgefallenem  $\text{TcO}_2$ , verhindert oder zumindest verlangsamt [77]. Da die in diesem Vorversuch gewählten Zeiten sehr kurz waren ist eine genaue Aussage nicht möglich. Es wäre daher interessant, die Kinetik über längere Zeiträume (ev. Monaten) zu beobachten, um festzustellen ob die Reoxidation vollständig oder nur partiell abläuft.

#### V.2.4 Einfluss weiterer Reduktionsmittel auf die Sorption von $\text{TcO}_4^-$ an Opalinuston unter anaeroben Bedingungen

Neben dem Einfluss von Fe(II) wurden noch zwei weitere Reduktionsmittel im Hinblick auf die Immobilisierung des Pertechnetatanion untersucht. Zum einen wurde das Reduktionsvermögen von einem mM Natriumdithionit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), zum anderen das eines 1,3 mM Hydrochinon/Chinon-Redoxpuffers (Lawson) untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung V-25 dargestellt. Für den Redoxpuffer wurde das verwendete Lawson (2-Hydroxy-1,4-Naphthochinon,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3$ ) mit Hilfe von äquivalenten Mengen Natriumdithionit reduziert. Der Erfolg der Reduktion wurde durch UV/VIS-Spektroskopie, die Messung des Redoxpotentials und durch die Reduktion von Kaliumpermanganat zu Braunstein durch das hergestellte Hydrochinon bestätigt. Für die Reduktion des Pertechnetatanions wurde dann eine Mischung des reduzierten Lawson (1 mM) und der oxidierten Form (0,3 mM) eingesetzt.

Im Fall des Dithionits (schwarze Punkte in Abbildung V-25) zeigte sich eine vollständige Reduktion von  $\text{Tc(VII)}$ , unabhängig von der eingesetzten Tonmenge. Diese Beobachtung ist wenig überraschend, da das Redoxpotential deutlich im Stabilitätsbereich des vierwertigen Technetiums liegt (siehe Abbildung II-1). Auch aus der Literatur ist der reduzierende Effekt des Dithionits bereits bekannt. So zeigten auch andere Studien eine quantitative Reduktion von  $10 \mu\text{M TcO}_4^-$  im pH-Bereich von 6,6 bis 12,9 in 0,1 und 0,5 M NaCl [12, 126]. Weiterhin wird Dithionit auch zur Herstellung von Technetiumdioxid, beispielsweise als Referenz für spektroskopische Untersuchungen, verwendet [63].



**Abbildung V-25:** Verlauf der Technetiumkonzentration als Funktion der Feststoffmenge in Porenwasser unter anaeroben Bedingungen bei Zusatz von 1 mM Na-Dithionit (●) und 1,3 mM Lawson-Redoxpuffer (●) nach 5 d Kontaktzeit; VWR-Röhrchen: gefüllten Symbole, Beckman-Röhrchen: offenen Symbole

Die Ergebnisse des Experimentes unter Verwendung des Lawson-Redoxpuffers (blaue Punkte in Abb. V-24) sind unerwartet. Trotz der deutlich reduzierenden Bedingungen (-150 bis -195 mV) verbleiben ca. 50 % des eingesetzten Technetiums in Lösung. Durch Flüssig-Flüssig-Extraktion des Überstandes wurde ein Verhältnis von Tc(IV) zu Tc(VII) von 1,5 gezeigt. Inwieweit man dem Ergebnis der Extraktion vertrauen kann, ist jedoch fraglich. Da die Redoxbedingungen deutlich auf eine Reduktion hinweisen, ist davon auszugehen, dass das eingesetzte Pertechnetat zu Tc(IV) reduziert wurde. Denkbar wäre eine Komplexierung des vierwertigen Technetiums durch die Aromaten. In Folge dessen könnte auf Grund der besseren Löslichkeit der organischen Moleküle in Chloroform verglichen mit Wasser komplexiertes Tc(IV) während der Extraktion in die organische Phase eingebracht werden. Somit könnte es sich bei den 40% Technetium in der organischen Phase auch um mobiles Tc(IV) und nicht um Tc(VII) handeln. Geht man davon aus, dass die 40% des Technetiums in der organischen Phase, wie in der Literatur beschrieben, doch in Form des Pertechnetatanions vorliegen, lässt dies auf eine langsame Kinetik schließen, wie es auch von Kobayashi et al. vermutet wurde [12]. Ohne weitere Studien zur Speziation des in Lösung verbliebenden Technetiums sind

jedoch keine weiteren Aussagen möglich. Eine Methode, um dieser Frage weiter nachzugehen, könnte die Kapillarelektrophorese sein.

## V.3 Diffusionsexperimente

### V.3.1 Charakterisierung der Zellen

Wie bereits in Kapitel IV.5 erläutert, wurden die Bohrkern vor den Experimenten zur Diffusion des Pertechnetatans zunächst charakterisiert. Dies dient dazu sicherzustellen, dass die Kerne keine Beschädigungen aufweisen und um sicherzugehen, dass die Eigenschaften, allen voran die Porosität, mit denen für den Opalinuston typischen Werten übereinstimmen. Für die Charakterisierung wurden Tritium, in Form von tritiiertem Wasser (HTO) als nicht sorbierender Tracer und Natrium-22 (als  $\text{Na}^+$ ; sorbierender Tracer) verwendet. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes wurden der effektive Diffusionskoeffizient und die Transportporosität für HTO ( $\epsilon$ ), beziehungsweise der Kapazitätsfaktor für  $\text{Na}^+$  ( $\alpha$ ), wie unter IV.5 beschrieben, mit Hilfe des Mathematica Codes [96] berechnet.

Von den verwendeten sieben Bohrkernen erfolgte bei fünf die Charakterisierung mit HTO, bei zweien zusätzlich noch mit Natrium. Die so bestimmten Parameter sowie die aus der Literatur veröffentlichten Werte sind in Tabelle V-3 zusammengestellt. Für die Bohrkern 17 und 18, welche für spektroskopische Untersuchungen an der Diamond Light Source präpariert wurden, konnte aus Zeitgründen keine Charakterisierung durchgeführt werden. Bis auf den Bohrkern 21 zeigten die Werte aller anderen Bohrkern eine gute Übereinstimmung mit den bereits publizierten Parametern. Folglich wurde der Bohrkern 21 nicht wie die anderen Zellen nach Ausdiffusion der Tracer mit Technetium bestückt.

**Tabelle V-3:** Auflistung der experimentell bestimmten und in der Literatur veröffentlichten Diffusionsparameter für HTO und  $^{22}\text{Na}^+$ , die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder

Bohrkern	Nuklid	$D_e$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) $\cdot 10^{-11}$	$\varepsilon$ bzw. $\alpha$	Orientierung	
5	HTO	1,58 (5)	0,17 (1)	senkrecht	
	$^{22}\text{Na}^+$	1,74 (1)	0,56 (3)		
7	HTO	1,79 (13)	0,20 (1)		
	$^{22}\text{Na}^+$	1,75 (9)	0,64 (3)		
21	HTO	12,6 (7)	0,29 (2)	parallel	
22	HTO	9,99 (53)	0,19 (1)		
23	HTO	7,04 (38)	0,22 (1)		
Van Loon [95]	HTO	1,49 (9)	0,10 (2)	senkrecht	
		1,18 (7)	0,17 (2)		
		1,42 (9)	0,14 (2)		
		1,37 (8)	0,14 (2)		
			5,39 (43)	0,15 (3)	parallel
			5,42 (38)	0,17 (2)	
		$^{22}\text{Na}^+$	1,64 (10)	0,33 (3)	senkrecht
			1,36 (8)	0,34 (2)	
1,52 (8)			0,48 (4)		
7,20 (51)			0,62 (5)	parallel	
Wu [96]	HTO	1,50 (10)	0,15 (1)	senkrecht	
	$^{22}\text{Na}^+$	1,90 (10)	0,50 (2)		

### V.3.2 Diffusion von Technetium

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Diffusionsexperimente durchgeführt, um den Einfluss von Sauerstoff, des Diffusionswege sowie des experimentellen Aufbaus zu untersuchen. Von den verwendeten sieben Bohrkernen konnten jedoch lediglich für drei die Diffusionsparameter bestimmt werden (5, 17, 23). Der Bohrkern 18 (aerob, parallele Schichtung) befand sich am Versuchsende noch nicht im stationären Zustand, weshalb die unter Kapitel IV.5 dargestellte Berechnung der Parameter nicht möglich war. Für den Bohrkern 21, zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Diffusion (aerob, parallele Schichtung), zeigte sich während der Charakterisierung eine zu große Porosität

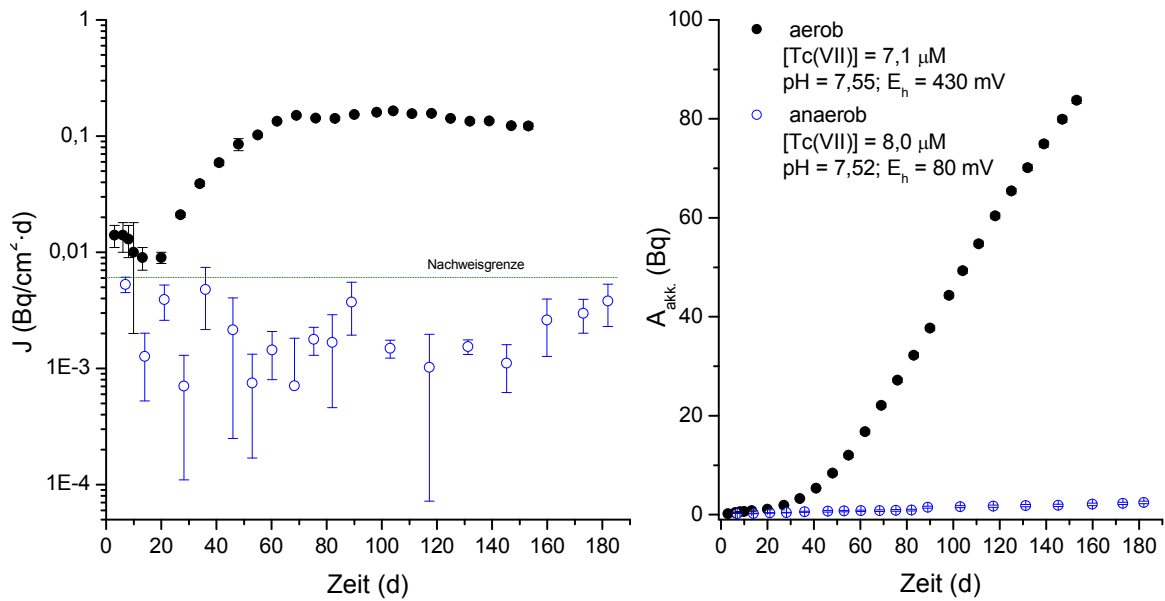
und für den Kern 22 (anaerob, parallele Schichtung) zeigten sich während der Diffusion des Per Technetatanions starke Schwankungen der diffundierten Aktivitäten, was auf ein Problem mit dem Kern selbst und/oder der verwendeten Zelle hindeutet.

Generell zeigte sich, dass nur ein sehr geringer Anteil des eingesetzten Technetiums (1 – 12%) in den jeweiligen Bohrkern hineindiffundierte. Die jeweiligen Änderungen der Technetiumaktivitäten sind im Anhang (Kap. XI.2) dargestellt.

Als erstes soll auf den Einfluss von Sauerstoff eingegangen werden. Die Bohrkern fünf und sieben, in welchen die Diffusion jeweils senkrecht zur Mineralschichtung des Opalinuston erfolgte, wurden wie unter IV.5 beschrieben in die Edelstahlzelle eingebaut. Für den Kern fünf wurden Edelstahlfilter verwendet, im Fall des Kerns sieben Polyethylenfilter. Die Diffusion von  $\text{TcO}_4^-$  wurde dann über einen Zeitraum von 153, beziehungsweise 182 Tagen beobachtet.

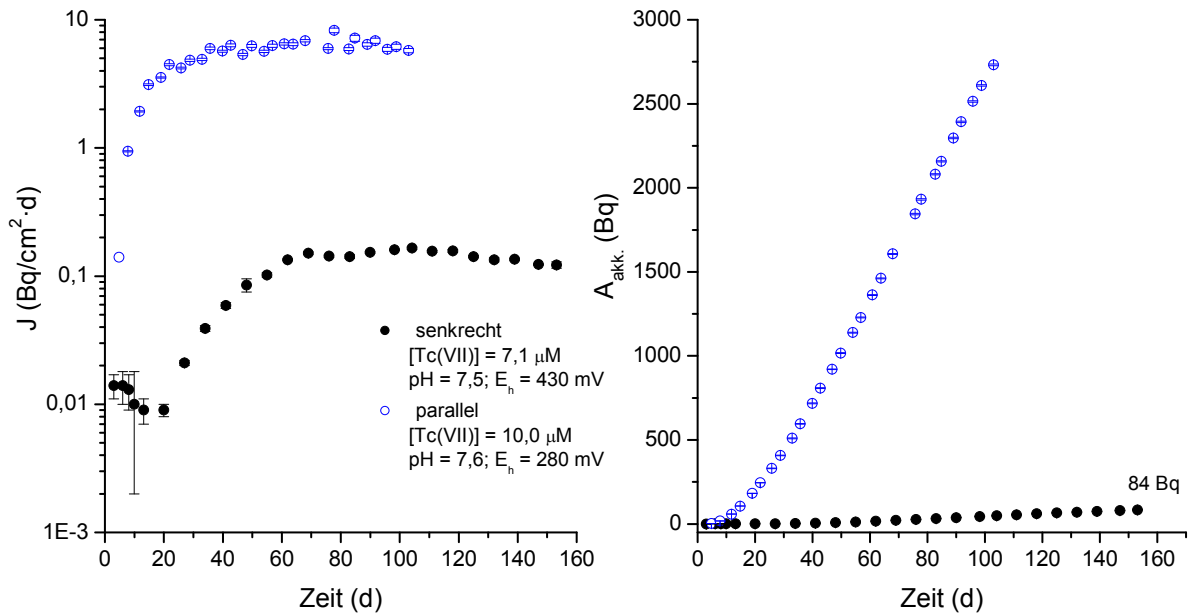
In Abbildung V-26 sind der berechnete Fluss (links) sowie die akkumulierte Aktivität (rechts) für beide Zellen gezeigt. Im Falle der Diffusion unter aeroben Bedingungen (schwarze Punkte) zeigt sich, dass das Per Technetatanion innerhalb eines Monats durch den ca. 11 mm langen Bohrkern hindurchdiffundiert. Nach ungefähr 60 Tagen befindet sich das System im Gleichgewicht (der Fluss  $J$  ist konstant). Anhand der Daten wurde dann der scheinbare Diffusionskoeffizient  $D_a$ ,  $5,48 (22) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  und der Kapazitätsfaktor  $\alpha$ , 0,074 (4), berechnet. Der geringere Wert für  $\alpha$  verglichen mit der Porosität ist auf den Anionenausschlusseffekt zurückzuführen. Die Diffusion in Tonmineralien kann an verschiedenen Orten stattfinden. In den Zwischenschichten der TO- oder TOT-Schichten oder in dem interpartikulärem Raum. Hier wird noch zwischen dem Bereich der diffusen Doppelschicht und dem freien Porenwasser unterschieden. Im Fall von Anionen kann die Diffusion lediglich in dem freien Porenwasser erfolgen. Sowohl in den Zwischenschichten als auch in der diffusen Doppelschicht kommt es zu einer elektrostatischen Abstoßung. Dieser Effekt wird als Anionenausschluss bezeichnet [31, 95]. Im Vergleich dazu zeigte das Experiment unter anaeroben Bedingungen (blaue Kreise) kein Technetium an der Sekundärseite. Dies lässt auf eine vollständige Retardation des Anions im Kern, möglicherweise durch eine Reduktion zu  $\text{Tc(IV)}$ , schließen.





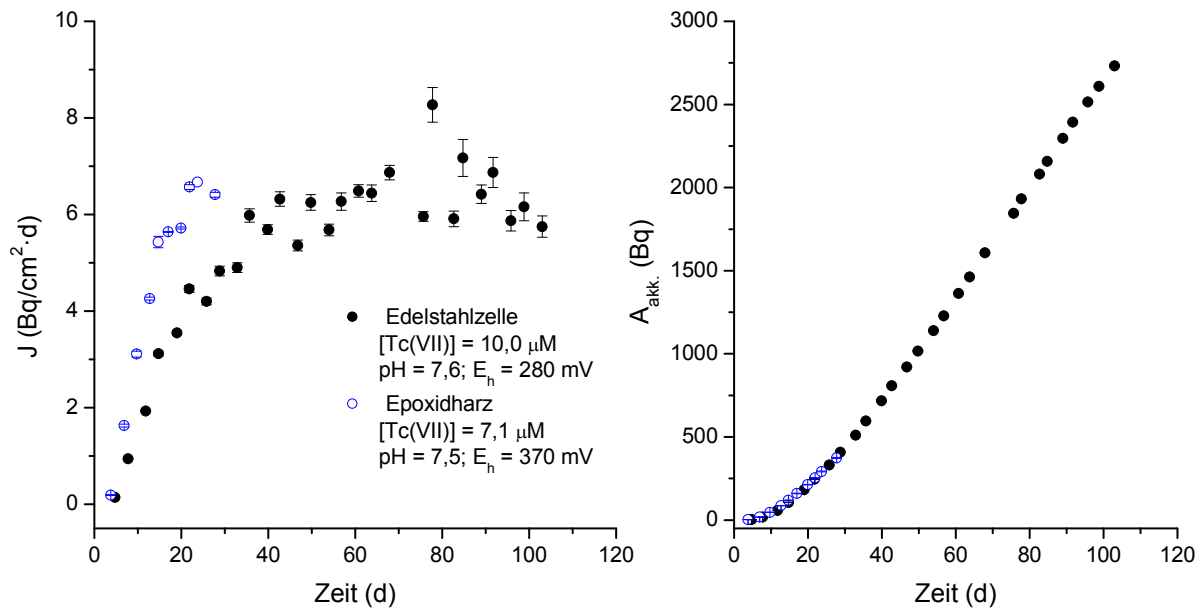
**Abbildung V-26:** Verlauf des Flusses (links) und der akkumulierten Aktivität (rechts) für die Diffusion von Technetium in OPA, die Diffusion erfolgte senkrecht zur Mineralschichtung

Neben dem Einfluss von Sauerstoff wurden die Experimente auch mit zwei verschiedenen Diffusionswegen, senkrecht und parallel zur Mineralschichtung, durchgeführt. Die Versuche erfolgten in diesem Fall an Luft mit Laufzeiten von 153 Tagen (Kern 5) und 103 Tagen (Kern 23). Anhand von Abbildung V-27 kann man deutlich den starken Einfluss des Diffusionsweges erkennen. Erfolgt die Diffusion parallel zur Schichtung des Tons, kann bereits nach einer Woche Technetium auf der Sekundärseite nachgewiesen werden. Verglichen dazu beträgt die Durchbruchzeit im Fall der Diffusion senkrecht zur Schichtung ungefähr einen Monat. Dies spiegelt sich auch in einem deutlich größeren Diffusionskoeffizienten ( $D_a$ ) von  $1,39(11) \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s wieder. Dies ist auf die kürzere Wegstrecke verglichen mit der Diffusion senkrecht zur Mineralschichtung zurückzuführen [127]. Für den Kapazitätsfaktor  $\alpha$  ergibt sich hier ein Wert von 0,929(54). Er ist in diesem Fall größer als die Transportporosität. Daraus kann man schließen, dass in diesem Fall der Anionenausschlusseffekt schwächer ausgeprägt ist, als im Fall der Diffusion senkrecht zur Tonschichtung und es zu einer Sorption des Per technetatanions am Ton kommt.



**Abbildung V-27:** Verlauf des Flusses (links) und der akkumulierten Aktivität (rechts) für die Diffusion von Technetium in OPA für unterschiedliche Diffusionswege unter aeroben Bedingungen

Für die spektroskopischen Untersuchungen zur Speziation des Technetiums wurden neben Dünnschleifen auch Diffusionsproben präpariert. Für eine einfachere Handhabung wurden die Bohrkern in diesem Fall in Epoxidharz eingegossen und nicht wie bei den anderen Proben in eine Edelstahlzelle eingebaut. Außerdem wurden keine Filter verwendet. Auch hier wurden nach Erreichen des stationären Zustandes die Diffusionsparameter bestimmt, um zu prüfen welchen Einfluss der experimentelle Aufbau auf  $D_a$  und  $\alpha$  hat. Aus Abbildung V-28 geht deutlich hervor, dass es für das Ergebnis keinen Unterschied macht, ob der Bohrkern in eine Edelstahlzelle oder in Epoxidharz eingebracht wird. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in den sehr ähnlichen Diffusionsparametern wieder. Der Aufbau in Epoxidharz ergab für  $D_a$  einen Wert von  $3,32 (10) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  und für den Kapazitätsfaktor  $0,696 (18)$ . Im Fall des Kerns 17 betrug die Laufzeit lediglich 28 Tage. Die Edelstahlzelle (Zelle 23) hingegen lief 103 Tage. In Tabelle V-4 sind die für die jeweiligen Bohrkern bestimmten Diffusionsparameter mit den wichtigsten experimentellen Gegebenheiten noch einmal zusammengefasst.



**Abbildung V-28:** Verlauf des Flusses (links) und der akkumulierten Aktivität (rechts) für die Diffusion von Technetium in OPA für zwei experimentelle Aufbauten unter aeroben Bedingungen, die Diffusion erfolgte parallel zur Mineralschichtung

**Tabelle V-4:** Auflistung der bestimmten Diffusionsparameter für die Diffusion von Tc(VII) in OPA unter aeroben Bedingungen bei pH 7,5 – 7,6; die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder

Bohrkern	$D_a$ (m <sup>2</sup> /s)·10 <sup>-11</sup>	$\alpha$	$K_d$ (l/kg)	Bedingung	Orientierung
5	0,548 (42)	0,074 (4)	-0,04 (1)	aerob	senkrecht
17	3,32 (10)	0,696 (18)	-		parallel
23	1,39 (11)	0,929 (54)	0,31 (2)		

Die aus den Diffusionsexperimenten berechneten Verteilungskoeffizienten sind etwas geringer als die in den Batchexperimenten bestimmten  $K_d$ -Werte (ca. 1 l/kg). Somit bestätigen sie die bereits in den Batchexperimenten beobachtete geringe Sorption des Pertechtetatanions an Opalinuston im neutralen pH-Bereich unter aeroben Bedingungen.

Verglichen mit den scheinbaren Diffusionskoeffizienten von HTO ( $\sim 1$  bis  $3 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s) sind die Werte für das Pertechtetatanion im Fall der Diffusion parallel zur Mineralschichtung ungefähr eine Größenordnung kleiner. Dies und der höhere Wert für den Kapazitätsfaktor, deuten auf eine Sorption von Technetium hin. Im Fall der Diffusion senkrecht zur Mineralschichtung ist der Wert für  $D_a$  zwei Größenordnungen kleiner und

auch  $\alpha$  ist kleiner als die Transportporosität. Wie bereits erläutert ist dies auf den Anionenausschlusseffekt zurückzuführen, welcher scheinbar im Fall der Diffusion parallel zur Mineralschichtung des Opalinustons schwächer ausgeprägt ist verglichen mit der Diffusion senkrecht zur Mineralschichtung. Die Ergebnisse der hier gezeigten Diffusionsexperimente unterstreichen nochmals den mobilen Charakter des Pertechnetatanions.

In der Literatur sind bereits Ergebnisse einiger Diffusionsstudien von Anionen in natürlichen Tonen veröffentlicht worden. Eine Übersicht der Ergebnisse ist in Tabelle V-5 zusammengestellt.

**Tabelle V-5:** Auflistung einiger in der Literatur publizierten Diffusionskoeffizienten verschiedener Anionen

Spezies	Ton	$D_a$ (m <sup>2</sup> /s)	$\alpha$	Bedingung	Orientierung	Referenz
TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Bentonit	(0,4 – 8,0)·10 <sup>-11</sup>	-	aerob	-	[36]
		2,7·10 <sup>-11</sup>	-	anaerob	-	[42]
		6,0·10 <sup>-11</sup> 1,0·10 <sup>-13</sup>	0,1 0,46	anaerob	-	[43]
		2,1·10 <sup>-10</sup> 1,6·10 <sup>-10</sup>	0,18 0,26	aerob anaerob	-	[46]
		1,5·10 <sup>-10</sup> – 5,8·10 <sup>-11</sup>	0,1 – 0,06	aerob	-	[52]
		1,3·10 <sup>-10</sup>	-	aerob	-	[53]
		ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	(2,1 – 19)·10 <sup>-11</sup>	0,14 – 0,28	aerob	-
I <sup>-</sup>	OPA	1,2·10 <sup>-10</sup>	0,085	in situ		[129]
		~ 4,4·10 <sup>-11</sup>	~ 0,09	(aerob)*	senkrecht	[95]
		1,1·10 <sup>-10</sup>	0,09	(aerob)*	parallel	[127]
SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Boom Clay	(1,7 – 6,2)·10 <sup>-11</sup>	-	aerob**	-	[130]
	Callovo-Oxfordian	1,3·10 <sup>-11</sup>	0,09	anaerob	-	[131]

\*keine genaue Angabe

\*\*Präparation anaerob, Experiment aerob

Vergleicht man die hier vorgestellten apparenten Diffusionskoeffizienten für Technetium in Opalinuston mit den Literaturwerten, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung der

scheinbaren Diffusionskoeffizienten im Fall der aeroben Versuchsbedingungen sowohl für das Perrhenatatanion als auch für Iodid und Selenat. Für das häufig als inaktives Analogon verwendete Perrhenat findet sich ebenfalls eine gute Übereinstimmung der berechneten Diffusionsparameter. Im Fall des Kapazitätsfaktors zeigen sich, vor allem im Fall der parallelen Orientierung, zum Teil erhebliche Abweichungen von den bisher publizierten Werten. Dies könnte auf eine verstärkte Sorption von  $\text{TcO}_4^-$  an Opalinuston oder auf eine partielle Reduktion hindeuten. Zur genaueren Verifizierung sind weitere Experimente und spektroskopische Untersuchungen zur Speziation des Technetiums im Bohrkern erforderlich. Auch das Ergebnis der Diffusion unter anaeroben Bedingungen zeigt keine Übereinstimmung mit den bisherigen Arbeiten. Für die Diffusion von Technetium in Bentonit konnte kein Unterschied in den Diffusionsparametern beim Vergleich zwischen aeroben und anaeroben Bedingungen festgestellt werden. Für das Selenatanion zeigt sich im französischen Callovo-Oxfordian ein ähnlicher Wert für  $D_a$  verglichen mit denen für Technetium in Bentonit oder Iodid in Opalinuston unter aeroben Versuchsbedingungen. Da Tc(VII) eine andere Redoxchemie aufweist als beispielsweise Selenat, ist ein direkter Vergleich jedoch nicht möglich. Im Fall von Bentonit ist es noch wichtig zu erwähnen, dass nur kompaktes Pulver und kein intakter Tonkern verwendet wurde. Auch dies erschwert einen Vergleich.

## V.4 Spektroskopische Untersuchungen

Wie bereits in der Motivation dieser Arbeit erläutert, geben die aus den Sorptions- und Diffusionsexperimenten berechneten Verteilungs- und Diffusionskoeffizienten keine Auskunft über die Speziation des Technetiums am Opalinuston. Daher wurden ergänzend an Dünnschliffen, Bohrkernen und Pulverproben spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, um die Oxidationsstufe, die lokale Struktur, die Korrelation mit anderen im Opalinuston vorkommenden Elementen sowie die Hauptsorptionsphase zu bestimmen.

### V.4.1 Ortsaufgelöste Studien an Dünnschliffen und Bohrkernen

Für die spektroskopischen Untersuchungen der Speziation des Technetiums nach der Sorption und Diffusion wurden zwei Bohrkern und vier Dünnschliffe wie unter IV.5 und

IV.7 präpariert. Eine Übersicht der Proben mit den jeweiligen Beladungen ist in Tabelle V-6 zusammengestellt.

**Tabelle V-6:** Probendetails der einzelnen Dünnschliffe (Proben 01 – 04) und der Diffusionsproben (Proben 05 & 06), die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder

Probe	[TcO <sub>4</sub> ] <sup>i</sup> (μM)	Beladung (μg/mm <sup>2</sup> )	pH	E <sub>n</sub> (mV)	% Tc an OPA	Zusatz
Jogu-Tc13-01*	35	0,29	9,5	~ +200	16 (6)	-
Jogu-Tc13-02*	2,5	0,07	9,3	~ +200	51 (4)	0,1 mM
Jogu-Tc-13-03*	2,6	0,13	8,6	-215	99 (0)	Fe(II)
Jogu-Tc-13-04*	69	0,11	7,0	-	-	-
Jogu-Tc13-05**	7,0	-	7,5	370	-	-
Jogu-Tc13-06**	4,0	-	7,6	415	-	-

\*Präparation unter anaeroben Bedingungen

\*\* Präparation unter aeroben Bedingungen

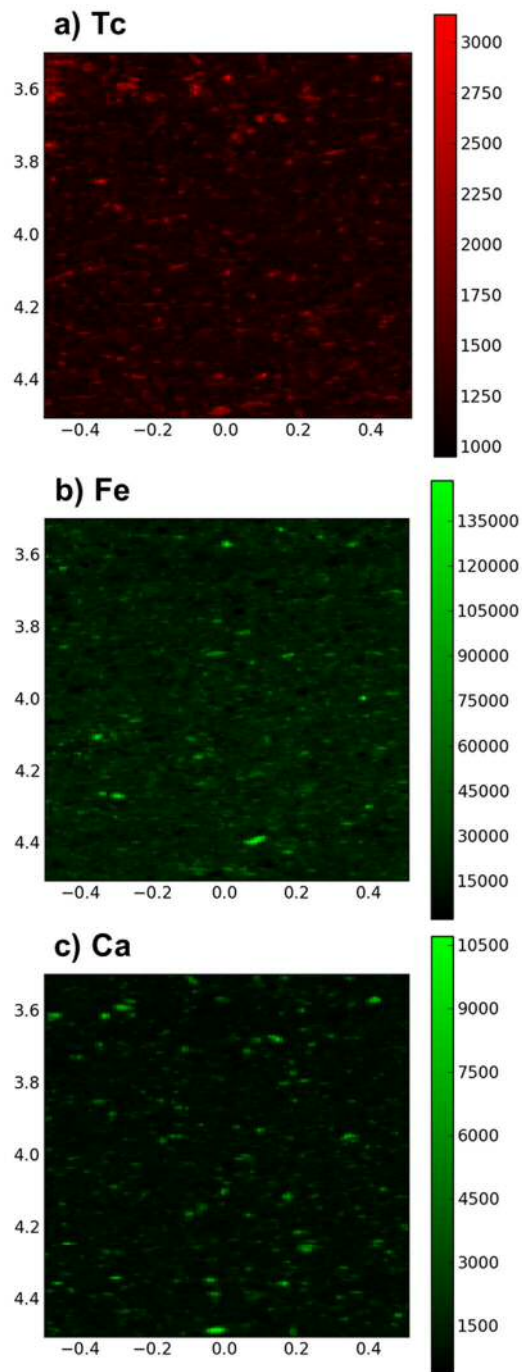
Die Probe Tc13-02, in welcher der Einfluss von gelöstem Eisen(II) auf die Speziation des Technetiums untersucht werden sollte zeigte nach 10 Tagen Kontaktzeit durch einen starken Anstieg des E<sub>n</sub>-Wertes einen Wechsel der Redoxbedingungen (-100 mV nach 1 d auf ~ +200 mV nach 10 d). Daher wurde der Versuch mit einem anderen Dünnschliff wiederholt und die Kontaktzeit auf zwei Tage reduziert.

Da die Datenmenge in Folge der Probenanzahl recht groß ist, wird in den folgenden Abschnitten nur auf die Proben eins, drei und vier (Dünnschliffe) sowie auf die Probe fünf (Diffusion) detailliert eingegangen, da diese Ergebnisse repräsentativ für die anderen beiden Proben sind.

Ziel der μ-XRF-Untersuchungen war es festzustellen, ob sich das Technetium weitgehend homogen auf der Opalinustonoberfläche verteilt oder lokal an bestimmten Stellen anreichert. Zusätzlich sollten so Informationen bezüglich einer möglichen Korrelation zwischen Technetium und den im Ton vorkommenden Hauptelementen, allen voran Eisen und Calcium, erhalten werden. Um dies zu erreichen wurden die Proben zweidimensional abgerastert. Aus diesen Übersichtskarten wurden einige Bereiche dann ergänzend mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (μ-XANES) und Röntgenbeugung (μ-XRD) untersucht, um die Oxidationsstufe des Technetiums und die Hauptsorptionsphase zu bestimmen. Zunächst werden die Ergebnisse der Dünnschliffproben diskutiert, abschließend die der Diffusionsprobe.

Zuerst soll die Sorptionsprobe ohne Zusatz von Eisen(II) (Tc13-01) diskutiert werden. Auffällig bei dieser Probe waren die 16% Sorption, da anhand des Ergebnisses der Mengenisotherme (siehe V.2.2) nur mit einem Wert von 5% gerechnet wurde. Es ist möglich, dass das Technetium in diesem Fall nicht nur an der Tonoberfläche sorbierte, sondern auch in den ca. 50  $\mu\text{m}$  dicken Dünnschliff hineindiffundierte. Abbildung V-29 zeigt die 1 x 1 mm Übersichtskarten der Elementverteilung von Technetium, Eisen und Calcium.

Betrachtet man zuerst die Elementverteilung des Technetiums (Abbildung V-29, a)) so zeigen sich lokale Anreicherungen an der Tonoberfläche, welche über den untersuchten Bereich verteilt sind. Gleiches gilt für die Verteilung von Eisen (Abbildung V-29, b)) und Calcium (Abbildung V-29, c)) im untersuchten Bereich.



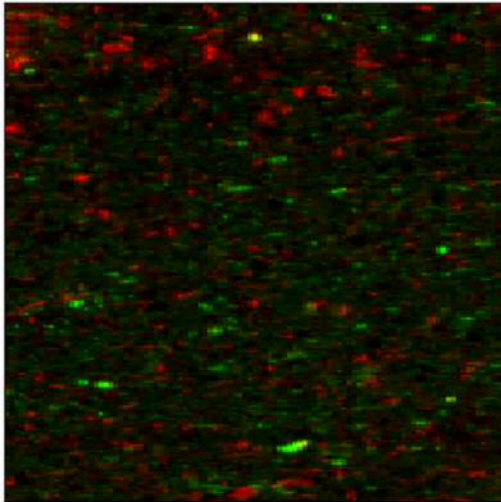
**Abbildung V-29:** 1 x 1 mm  $\mu$ -XRF Übersichtskarten der Probe Tc13-01 mit den Element-verteilungen für a) Technetium, b) Eisen, c) Calcium

Ein Ziel dieser Untersuchungen war es festzustellen, ob Technetium mit einem der im Opalinuston vorkommenden Hauptelemente korreliert. Um dies zu erreichen gibt es verschiedene Möglichkeiten. Für eine qualitative Betrachtung kann man die Elementverteilungen zweier der interessierenden Elemente in einer Übersichtskarte gemeinsam darstellen. Im hier gezeigten Fall würde sich in einer solchen Zwei-Farben-

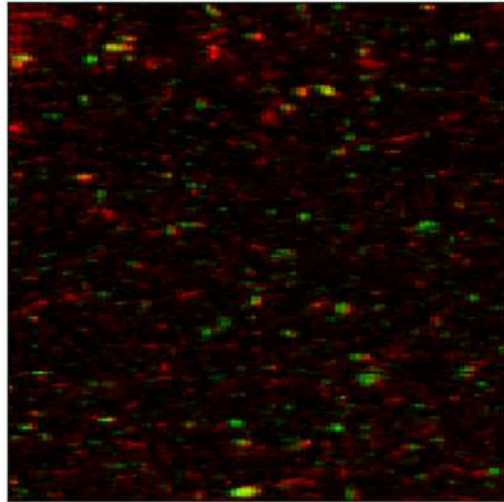


Darstellung eine Korrelation als Gelbfärbung der Anreicherungen zeigen (rot (Tc) und grün (Fe bzw. Ca) ergeben zusammen gelb). Diese Art der Darstellung ist in Abbildung V-30 gezeigt.

**a) Tc und Fe**

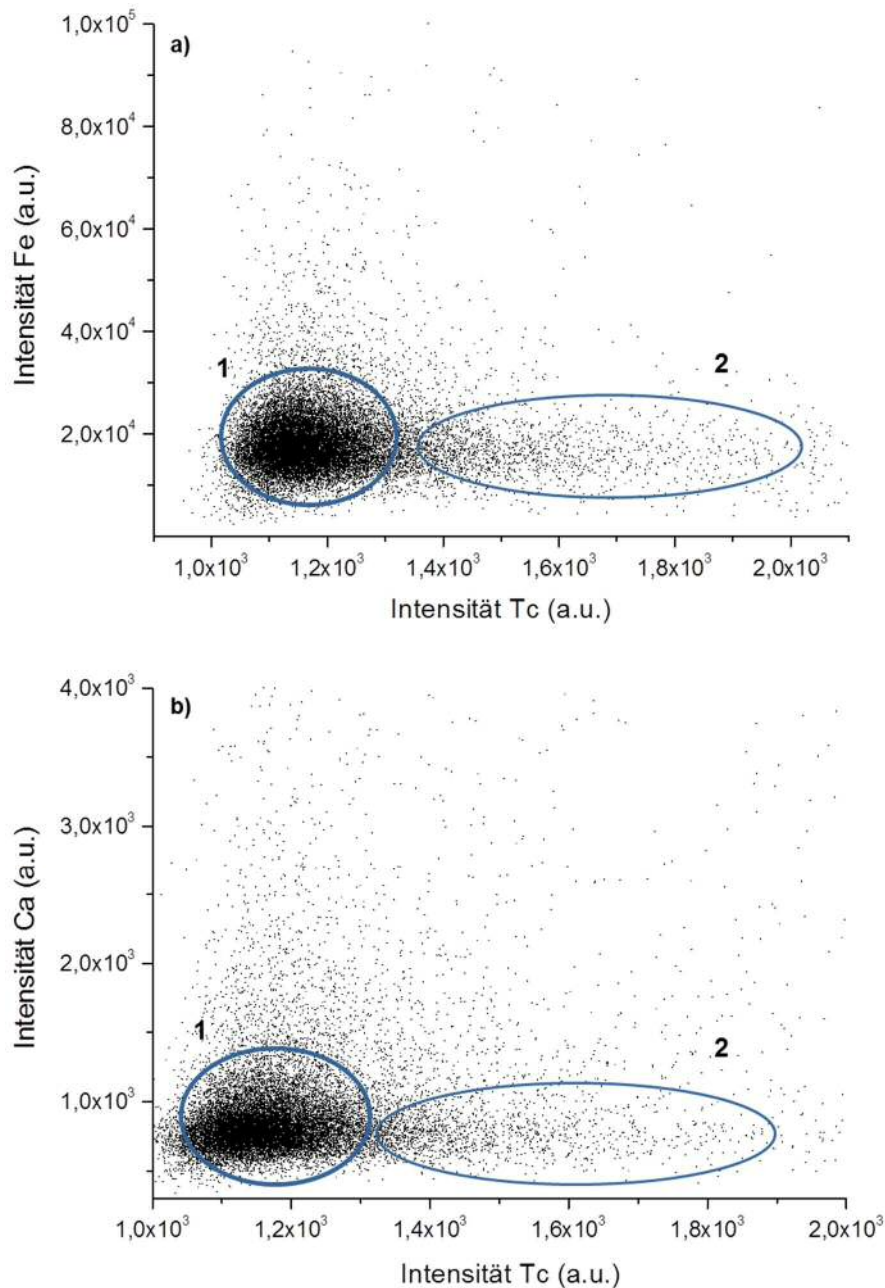


**b) Tc und Ca**



**Abbildung V-30:** 1 x1 mm Übersichtskarten in der Zwei-Farben-Darstellung der Elementverteilungen von (a) Technetium und Eisen sowie (b) Technetium und Calcium der Probe Tc13-01

Vergleicht man die Verteilung des Technetiums nun mit der von Eisen (Abbildung V-30, a)) oder Calcium (Abbildung V-30, b)) ergibt sich keine eindeutige Korrelation des Radionuklides mit einem der beiden Elementen. Im Fall von Calcium ist die Übereinstimmung etwas besser. Für eine genauere und quantitative Bestimmung der Korrelation kann man die Intensitäten der Elemente in sogenannten Streudiagrammen gegeneinander auftragen und zusätzlich noch den Korrelationskoeffizienten  $\rho$  berechnen. In den in Abbildung V-31 gezeigten Streudiagrammen für Technetium und Eisen (a) beziehungsweise Calcium (b) können in beiden Fällen zwei Bereiche unterschieden werden.

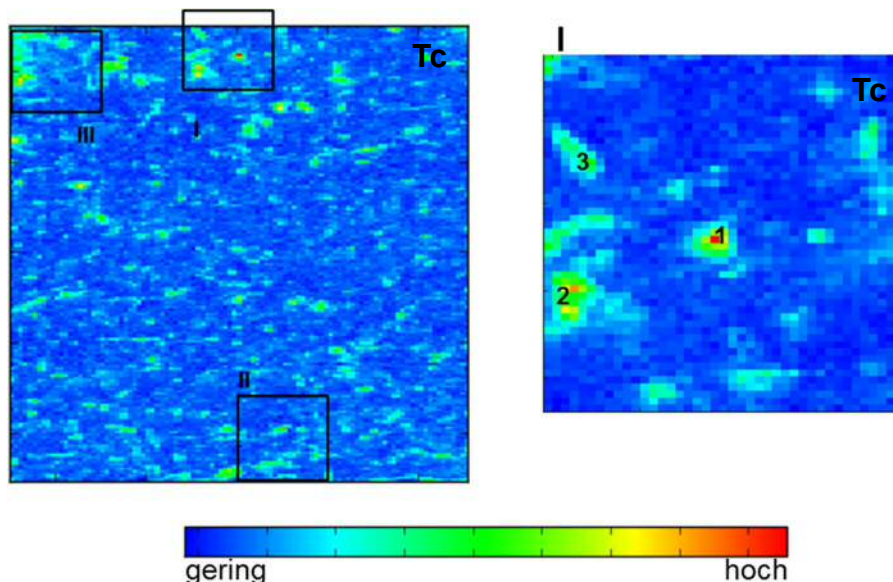


**Abbildung V-31:** Streudiagramme für a) Technetium und Eisen, b) Technetium und Calcium der Probe Tc13-01

Den Bereich eins mit einer hohen Datendichte, in welchem die Punkte relativ gleichmäßig verteilt sind und den Bereich zwei mit deutlich weniger Datenpunkten, in welchem unterschiedliche Technetiumintensitäten mit Bereichen geringer Eisen- beziehungsweise Calciumintensitäten zusammenfallen. Eine eindeutige Korrelation von Technetium mit Eisen oder Calcium konnte somit nicht gezeigt werden. Mit Hilfe der Funktion KORREL wurde in Excel weiterhin auch der Korrelationskoeffizient berechnet. Ein Wert von eins zeigt eine starke Korrelation an, Null bedeutet keine Korrelation und

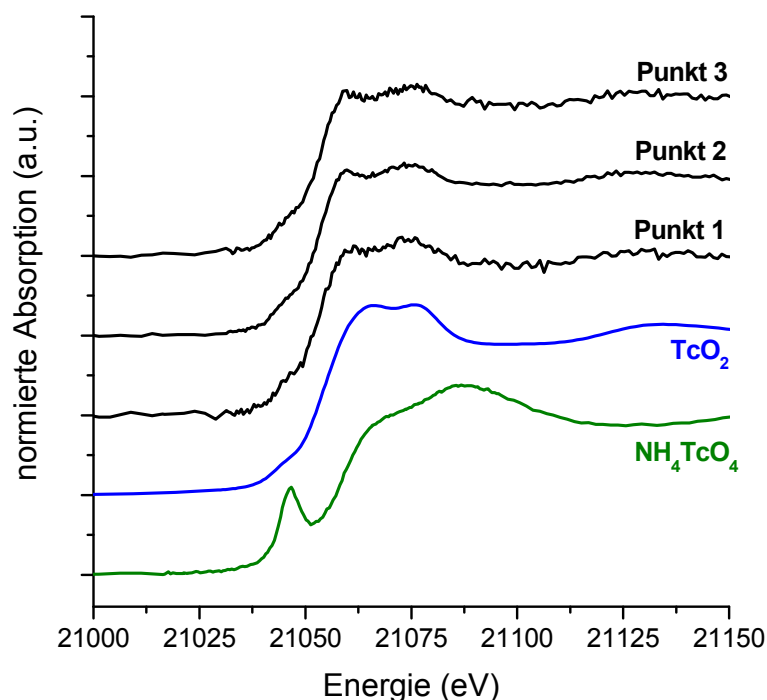
minus eins zeigt eine Antikorrelation [26]. Für die hier diskutierte Probe Tc13-01 ergaben sich Werte von 0,03 für Technetium und Eisen und 0,32 für Technetium und Calcium. In beiden Fällen zeigt sich also nur eine schwache Korrelation. Somit bestätigen die Streudiagramme und die berechneten Korrelationskoeffizienten das Ergebnis der Zwei-Farben-Darstellung (Abbildung V-30). Der Großteil der Datenpunkte liegt nicht korreliert vor, in einigen Bereichen könnte eine schwache Korrelation mit Eisen und Calcium vorliegen. Die etwas bessere Übereinstimmung mit Calcium würde auf eine bevorzugte Sorption am Calcit hindeuten. Wäre dies der Fall, so müsste die Mengenisotherme mit steigender Tonkonzentration eine verstärkte Sorption von  $\text{TcO}_4^-$  zeigen. Ein solcher Verlauf der Sorption konnte in den Batchexperimenten jedoch nicht gezeigt werden. Bei der Interpretation der Korrelation sind jedoch einige Dinge zu berücksichtigen. Zum einen sind die Intensitäten des Technetiums deutlich geringer als die des Eisens oder des Calciums. Diese zum Teil starken Unterschiede könnten eine Korrelation vortäuschen. Zum anderen wurde von der gesamten Kontaktfläche ( $16 \text{ mm}^2$ ) nur ein kleiner Ausschnitt ( $1 \text{ mm}^2$ ) untersucht. Für genauere Aussagen bezüglich einer möglichen Korrelation sollten größere Bereiche untersucht werden.

Für weitere Untersuchungen zur Sorptionsphase und der Speziation wurden aus der bereits in Abbildung V-29 gezeigten  $1 \times 1 \text{ mm}$  Übersichtskarte der Technetium-verteilung drei Bereiche ausgewählt und mit einer besseren Auflösung erneut abgerastert (Abbildung V-32, links).



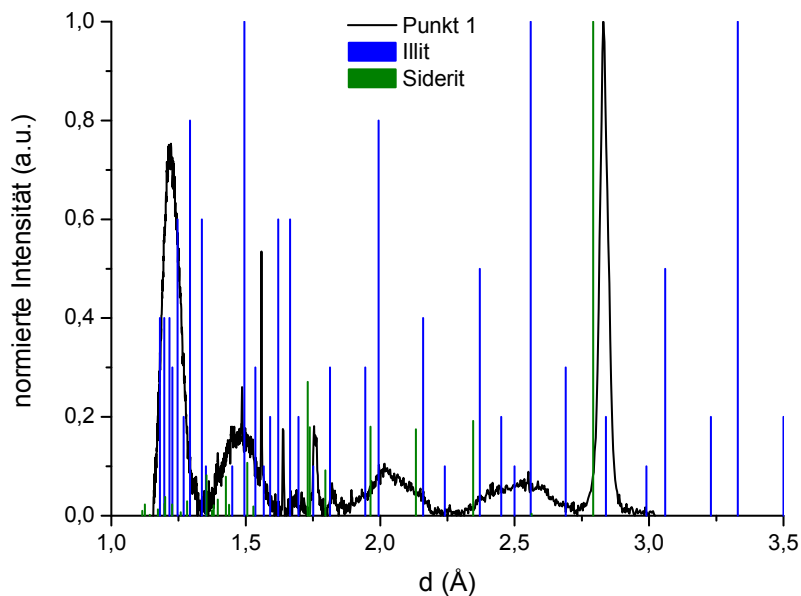
**Abbildung V-32:**  $1 \times 1 \text{ mm}$  Übersichtskarte (links);  $200 \times 200 \mu\text{m}$  Ausschnittskarte (rechts) der Technetiumverteilung der Probe Tc13-01

Aus der Ausschnittskarte I (Abbildung V-32, rechts) wurden drei Punkte lokaler Technetiumanreicherungen für weitere Untersuchungen ausgewählt (Punkte eins bis drei). Zunächst wurden zwei bis vier Absorptionsspektren je Punkt zur Bestimmung der Speziation aufgenommen. Die in Abbildung V-33 dargestellten Spektren zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Referenzspektrum für  $\text{TcO}_2$  [132]. Weiterhin zeigt keines der Spektren den für das Pertechtetat charakteristischen Vorkantenpeak, was ebenfalls auf eine vollständige Reduktion von  $\text{TcO}_4^-$  in den lokalen Anreicherungen hindeutet [133]. An dieser Stelle ist es noch wichtig anzumerken, dass möglicherweise homogen verteiltes  $\text{Tc(VII)}$  an der Tonoberfläche nicht nachgewiesen werden konnte, da in diesem Fall die Anreicherung unterhalb der Nachweisgrenze der verwendeten Methode lag. Eine Analyse der Spektren mittels Linearkombination zeigte zwischen 96 und 100%  $\text{TcO}_2$  und entsprechend null bis vier Prozent  $\text{TcO}_4^-$ , mit einem Fehler von ungefähr drei Prozent. Die Absorptionskante lag bei allen drei Anreicherungen bei 21054 (2) eV. Sowohl die Form der Absorptionsspektren als auch die Lage der Absorptionskante unterstützen das Ergebnis der Linearkombination. Somit konnte in den einzelnen lokalen Anreicherungen nur vierwertiges Technetium nachgewiesen werden [15, 57, 132, 133].



**Abbildung V-33:** Tc K-Kante XANES-Spektren der Abbildung V-32 rechts markierten Punkte sowie die Referenzspektren für  $\text{TcO}_2$  (blau) [132] und  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  (oliv)

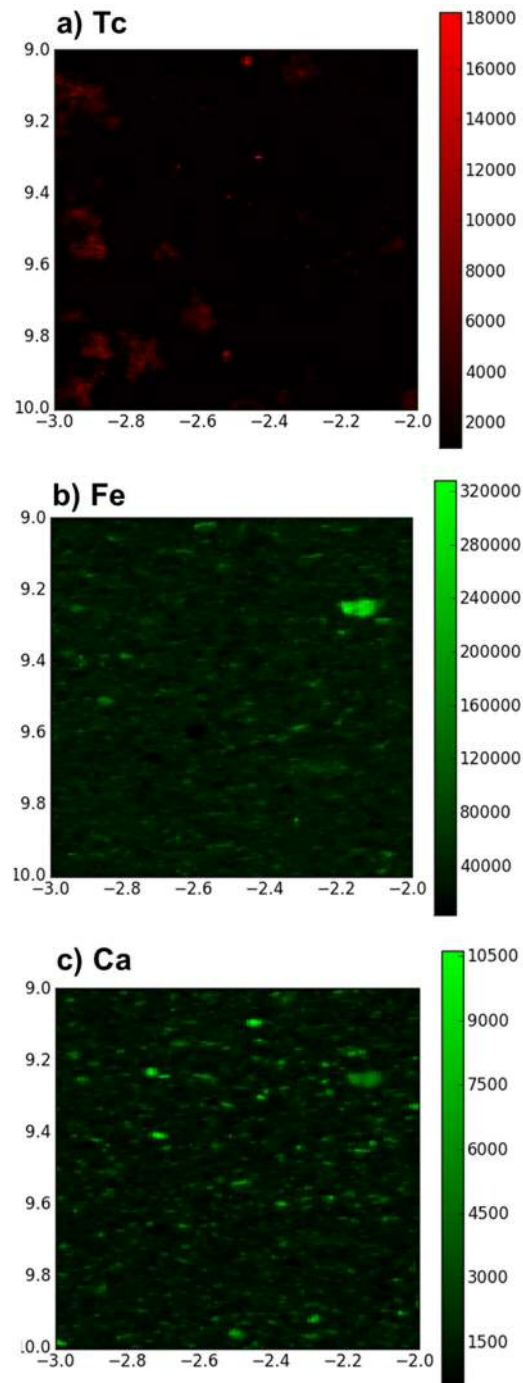
Diese partielle Reduktion könnte durch die im Opalinuston enthaltenen Eisen(II)-Minerale Siderit und/oder Pyrit verursacht werden. Allerdings zeigte die 1 x 1 mm  $\mu$ -XRF Übersichtskarte nur eine sehr schwache Korrelation von Technetium und Eisen. Zusätzlich wurden an den in Abbildung V-32 rechts markierten Punkten Beugungsbilder aufgenommen. In Abbildung V-34 ist exemplarisch das Beugungsbild von Punkt eins der Ausschnittskarte gezeigt (schwarze Kurve). Es zeigte sich dabei für alle Punkten eine Übereinstimmung mit Illit, welcher mit 23 Gew.% im verwendeten Opalinuston enthalten ist. Einige der Reflexe, vor allem der sehr intensive bei 2,83 Å könnte auch durch den Siderit verursacht werden. Allerdings ist er verglichen mit der Referenz um ca. 0,04 Å verschoben (2,79 Å). Es ist jedoch zu beachten, dass die Reflexe generell sehr breit sind. Dies erschwert eine eindeutige Zuordnung. Somit könnte die partielle Reduktion des Pertechnetatanions eventuell auf eine Wechselwirkung mit dem Siderit zurückzuführen sein.



**Abbildung V-34:** Beugungsbild an Punkt eins (schwarz); die Reflexe des Tonminerals Illit (blau) und Siderit (oliv)

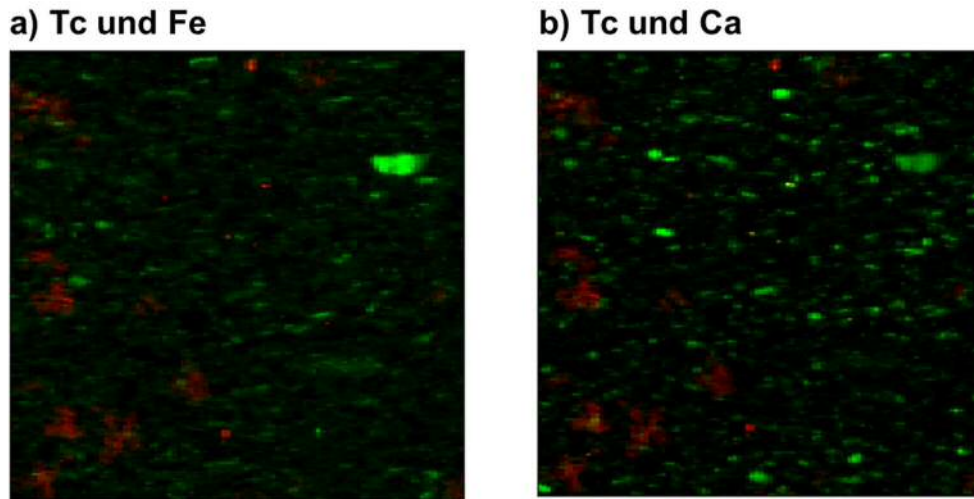
Als nächstes sollen nun die Ergebnisse der Probe Tc13-03 diskutiert werden. Ziel war es, den Einfluss von gelöstem Eisen(II) auf die Speziation des Technetiums zu untersuchen. Wie bereits diskutiert zeigte sich bei der Probe Tc13-02 ein starker Anstieg im Redoxpotential, weshalb ein weiterer Dünnschliff (Tc13-03) präpariert wurde. Abbildung V-35 zeigt die Verteilung von Technetium (a), Eisen (b) und Calcium (c) in

einem 1 x 1 mm Ausschnitt des Dünnschliffes. Im Fall des Technetiums finden sich auch in dieser Probe lokale Anreicherungen. Verglichen mit der Probe Tc13-01 sind diese jedoch weniger über die abgerasterte Fläche verteilt. Dies zeigt sich auch in der höheren Intensität der Anreicherungen. Dies könnte ein Indiz für eine Ausfällung von vierwertigem Technetium in Folge der Reduktion durch das zugesetzte Eisen(II) sein. Bei der Verteilung von Eisen zeigt sich im rechten oberen Teil der Karte eine starke Anreicherung. Dabei könnte es sich um ein Eisenmineral oder um ausgefallenes Eisen(III)-Hydroxid handeln. Verglichen mit der zuvor diskutierten Probe zeigt sich hier eine wesentlich höhere Intensität. Diese Erhöhung resultiert aus der Sorption des zugesetzten Eisen(II) am Dünnschliff, wie es bereits in den Batchexperimenten an Tonpulver gezeigt wurde. Die Anreicherungen von Calcium sind weitgehend homogen über den untersuchten Ausschnitt verteilt und zeigen die gleiche Intensität wie bei der Probe Tc13-01.



**Abbildung V-35:** 1 x 1 mm  $\mu$ -XRF Übersichtskarte der Probe Tc13-03 mit den Elementverteilungen für a) Technetium, b) Eisen und c) Calcium

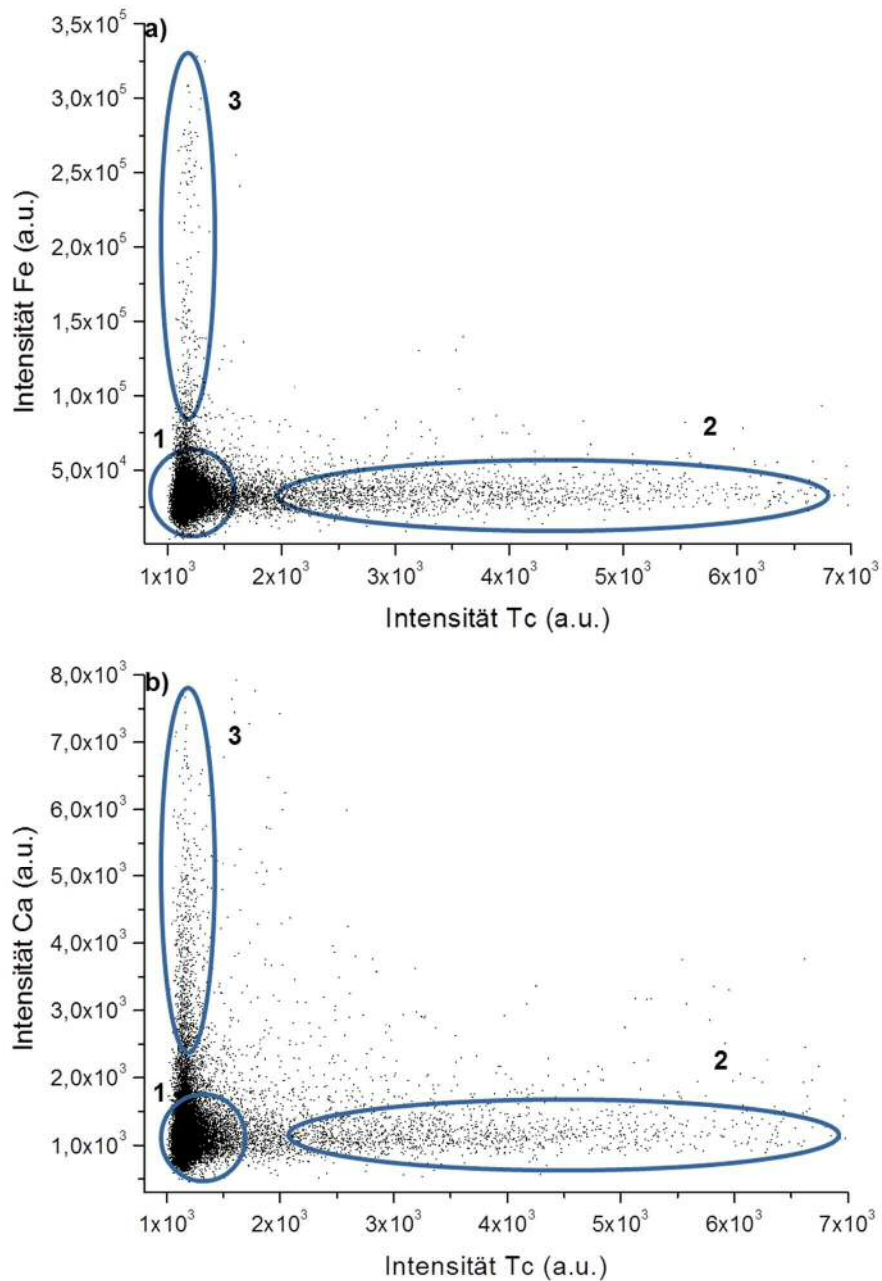
Auch diese Probe wurde hingehend einer Korrelation des Technetiums mit Eisen oder Calcium hin untersucht. In der Zwei-Farben-Darstellung (Abbildung V-36, selber Ausschnitt wie in Abbildung V-35) ist weder mit Eisen (a) noch mit Calcium (b) eine Korrelation zu erkennen.



**Abbildung V-36:** 1 x 1 mm Übersichtskarten in der Zwei-Farben-Darstellung der Elementverteilungen für a) Technetium und Eisen und b) Technetium und Calcium der Probe Tc13-03

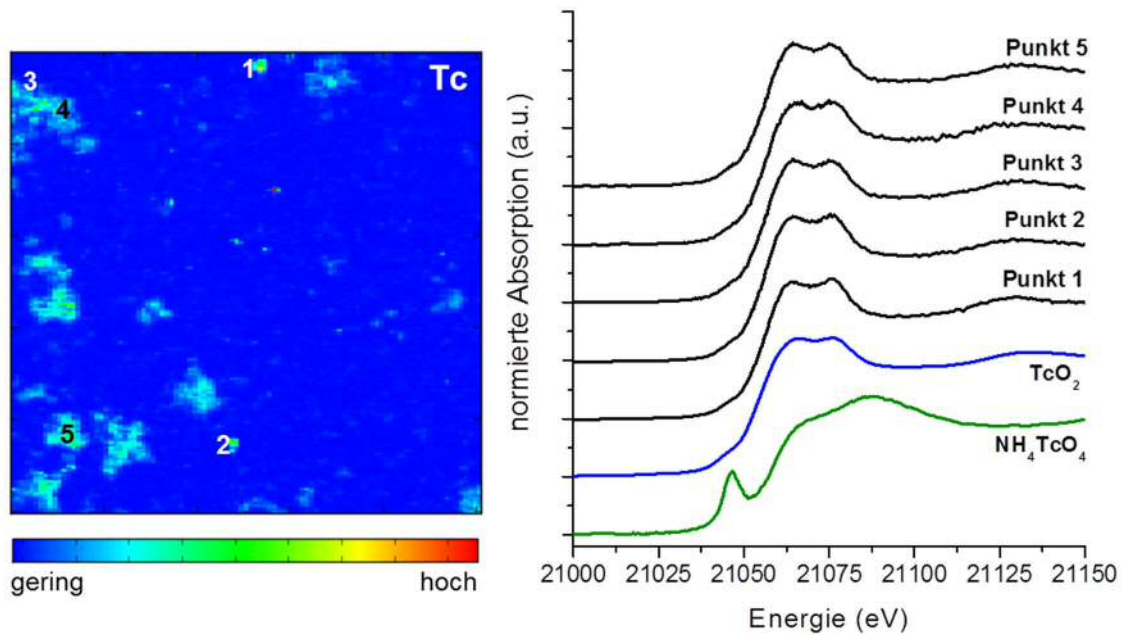
Da sich in dieser qualitativen Darstellung keine Korrelation erkennen ließ, wurden auch hier die Intensitäten von Eisen und Calcium gegen die des Technetiums aufgetragen. Die entsprechenden Streudiagramme sind in Abbildung V-37 dargestellt. In beiden Fällen können drei Bereiche unterschieden werden. Der Bereich eins mit einer hohen Dichte an Punkten, welche gleichmäßig verteilt sind und somit keine Korrelation zeigen. Dann der Bereich zwei, in welchem unterschiedliche Technetiumintensitäten mit geringen Eisen- (a) beziehungsweise Calciumintensitäten (b) korrelieren. Im Bereich drei korrelieren unterschiedliche Intensitäten an Eisen (a) und Calcium (b) mit geringen Technetiumintensitäten. In beiden Fällen ergab sich ein Korrelationskoeffizient von lediglich 0,04. Dies zeigt wenn überhaupt nur eine sehr schwache Korrelation an. Die Bereiche zwei und drei weisen beide deutlich weniger Datenpunkte auf als der Bereich eins. Somit unterstützen die Streudiagramme das Ergebnis der Zwei-Farben-Darstellung der Elementverteilungen in der Hinsicht, dass der Großteil der Datenpunkte nicht korreliert vorliegt. Allerdings könnte es einige wenige Bereiche mit einer schwachen Korrelation zu geben (Bereiche 2 und 3 in Abbildung V-37). Wie jedoch schon bei Probe Tc13-01 diskutiert ist auch hier die hohen Intensitätsunterschiede zu berücksichtigen, welche eine Korrelation vortäuschen könnten. Auch hier wurde von der Kontaktfläche (16 mm<sup>2</sup>) nur ein kleiner Ausschnitt (1 mm<sup>2</sup>) betrachtet. Für genauere Aussagen bezüglich einer Korrelation sollten auch hier größere Bereiche untersucht werden.





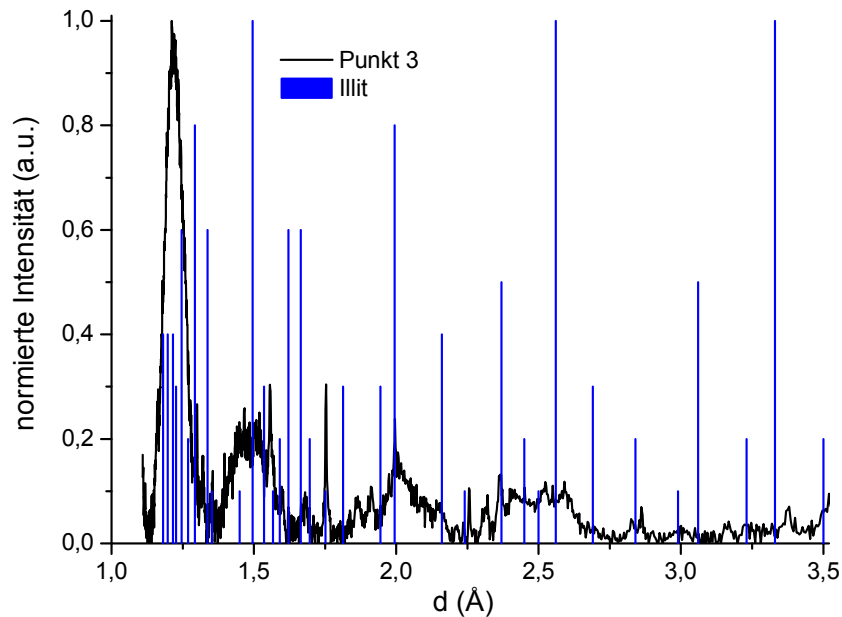
**Abbildung V-37:** Streudiagramme für a) Technetium und Eisen und b) Technetium und Calcium der Probe Tc13-03

Aus der Übersichtskarte der Technetiumverteilung wurden fünf Punkte ausgewählt und die Speziation sowie die Sorptionsphase bestimmt (Abbildung V-38).



**Abbildung V-38:** Tc 1x1 mm Übersichtskarte (links); rechts: die zu den Punkten zugehörigen Tc K-Kante  $\mu$ -XANES Spektren (schwarz) mit den Referenzspektren für  $\text{TcO}_2$  (blau) [132] und  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  (oliv)

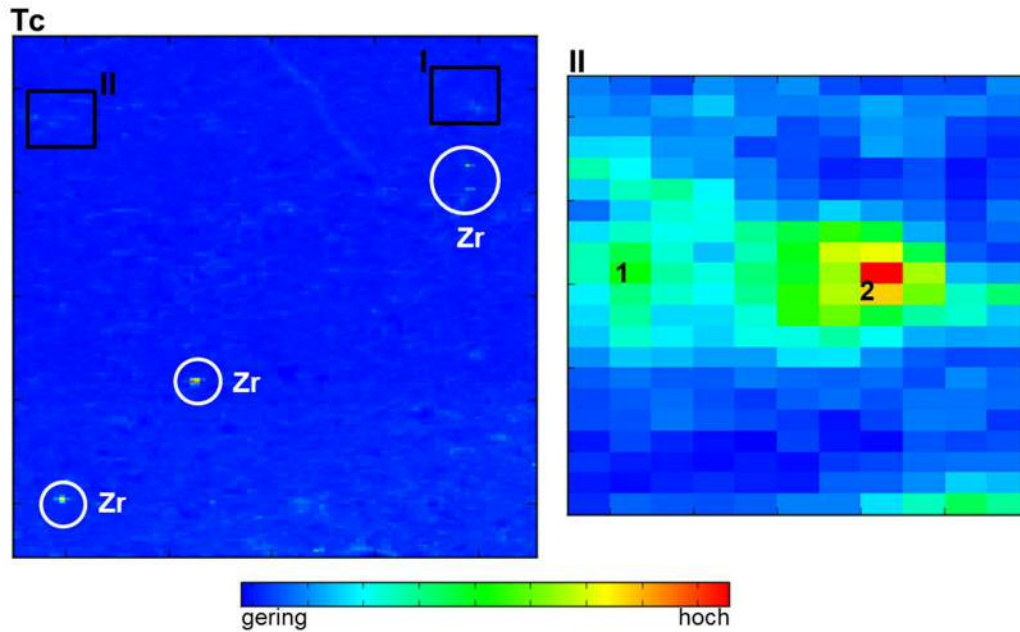
Wie bei der bereits diskutierten Probe Tc13-01, zeigen auch hier alle ausgewählten Punkte einen identischen Spektrenverlauf, welcher dem des Technetiumdioxids stark ähnelt. Ebenfalls ist der für das Perotechnetatanion charakteristische Vorkantenpeak bei 21044 eV nicht zu erkennen. Dies und die Lage der Absorptionskante bei 21057 (2) eV bestätigen die erwartete Reduktion von  $\text{TcO}_4^-$  zu  $\text{Tc(IV)}$  [15, 57, 132, 133]. Auch eine weitere Analyse der Spektren mittels Linearkombination zeigte 100%  $\text{Tc(IV)}$  in allen Spektren. Somit zeigt sich auch in dieser Probe, dass lediglich vierwertiges Technetium in den lokalen Anreicherungen nachgewiesen werden konnte. Wie bei der Probe Tc13-01 zeigten auch hier die Beugungsbilder sehr breite Reflexe, wodurch die Zuordnung der Referenzen erschwert wird, dennoch konnte eine Übereinstimmung mit den Reflexen des Illits gezeigt werden (Abbildung V-39). Alle hier gezeigten Ergebnisse sind repräsentativ für die der Probe Tc13-02.



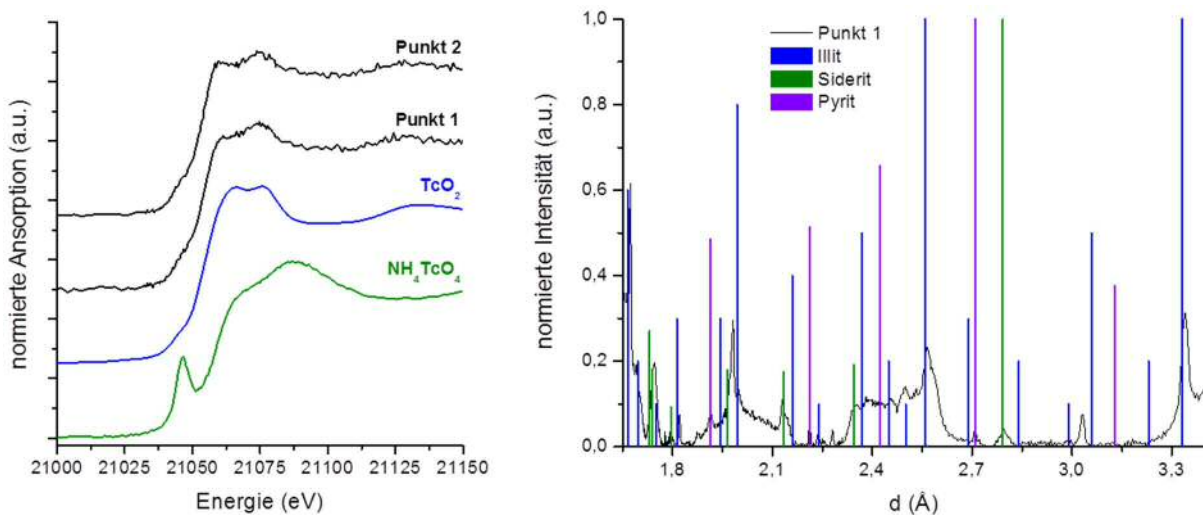
**Abbildung V-39:** Beugungsbild an Punkt drei (schwarz); die Reflexe des Tonminerals Illit (blau)

Die Probe Tc13-04 wurde anders als die bisher vorgestellten Proben nicht durch Sorption des Technetiums, sondern durch Auftropfen der Probenlösung präpariert. Somit sollte eine Pertechetatreferenz an der Opalinustonmatrix für die Analyse der Absorptionsspektren hergestellt werden. Die 1 x 1 mm Übersichtskarte der Technetiumverteilung sowie der kleinere Ausschnitt II sind in Abbildung V-40 dargestellt. Wie bereits bei den anderen Proben zeigen sich einige lokale Anreicherungen des Technetiums an der Tonoberfläche. Die starken Anreicherungen (weiße Kreise) sind das Resultat einer Interferenz mit Zirkonium, welches ebenfalls im Opalinuston enthalten ist. Generell ist festzuhalten, dass das Technetium in diesem Fall scheinbar homogener verteilt ist, verglichen mit den Proben Tc13-01 und -03.

Besonders interessant war das Ergebnis der Röntgenabsorptionsspektroskopie an den in der kleinen Ausschnittskarte II markierten Punkten eins und zwei. Wie bei den bereits diskutierten Proben zeigen die Technetiumanreicherungen auch in dieser Probe nur vierwertiges Technetium und nicht wie erwartet siebenwertiges (Abbildung V-41, links). Bei den Beugungsbildern ergibt sich wieder eine Übereinstimmung mit den Reflexen des Tonminerals Illit, allerdings konnten einige der Reflexe auch den Eisen(II)-Mineralien Siderit und Pyrit angepasst werden (Abbildung V-41, rechts).



**Abbildung V-40:** 1 x 1 mm Übersichtskarte der Technetiumverteilung (links) und die Ausschnittskarte II mit 50 x 50 µm (rechts) der Probe Tc13-04



**Abbildung V-41:** Tc K-Kante µ-XANES-Spektren der Punkte eins und zwei, sowie die Spektren der Referenzverbindungen  $\text{TcO}_2$  (blau) [132] und  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  (oliv); (links); µ-XRD Beugungsbild an Punkt eins und die Reflexe des Tonminerals Illit (blau) (rechts)

Der Tropfen mit der Pertechneatlösung war innerhalb weniger Stunden vollständig getrocknet. Offensichtlich ist diese kurze Zeitspanne jedoch ausreichend, um das Pertechneatanion partiell zu  $\text{Tc(IV)}$  zu reduzieren. Das Ergebnis der Röntgenbeugung deutet darauf hin, dass das nahe den Technetiumanreicherungen Eisen(II)-Minerale zu

finden sind, was die Reduktion des eingesetzten Tc(VII) erklären würde. Die Absorptionskante lag, wie bei der Probe Tc13-01, bei 21054 (2) eV und ist somit neben der Spektrienform charakteristisch für vierwertiges Technetium [15, 57, 132, 133]. Die Ergebnisse der diskutierten Proben sind noch einmal in Tabelle V-7 zusammengefasst.

**Tabelle V-7:** Ergebnisse der  $\mu$ -XRF,  $\mu$ -XANES und  $\mu$ -XRD Ergebnisse der Sorption von  $\text{TcO}_4^-$  an OPA-Dünnschliffen, die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder

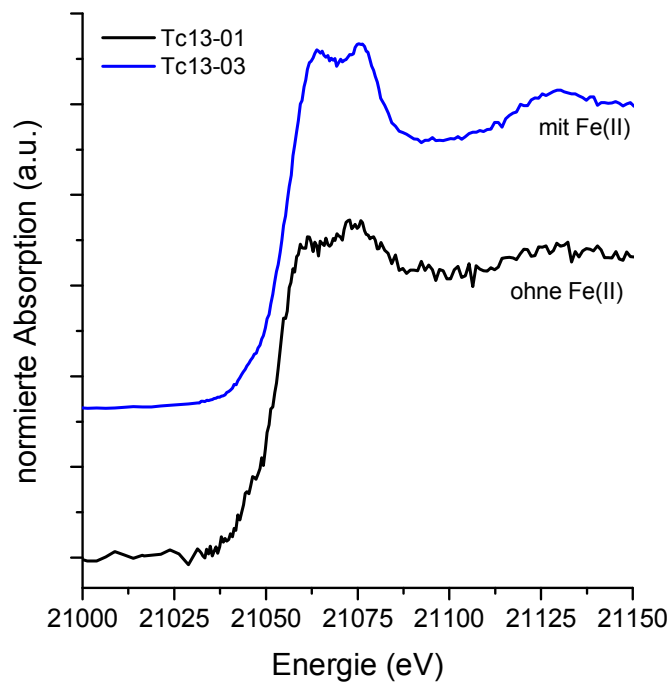
Probe	Korrelation	Spezies*		Absorptionskante (eV)	Sorptionsphase
		Tc(IV)	TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		
Tc13-01	sehr schwache	96 – 100%	0 – 4%	21054 (2)	Illit/Siderit
Tc13-03	Korrelation mit	100%	0%	21057 (2)	Illit
Tc13-04	Fe und Ca	97 – 100%	0 – 3%	21054 (2)	Illit/Siderit/Pyrit

\* Fehler  $\pm$  3%

Die  $\mu$ -XRF-Untersuchungen zeigten für alle Proben in den abgerasterten Bereichen lokale Anreicherungen des Technetiums an der Tonoberfläche. Durch den Vergleich mit der Elementverteilung von Eisen und Calcium konnte lediglich eine sehr schwache Korrelation ( $\rho = 0,03 - 0,32$ ) des Technetiums mit einem der beiden Elemente festgestellt werden. Es ist dabei jedoch zu beachten, dass die Intensitäten der Technetiumanreicherungen verglichen mit denen von Eisen und Calcium deutlich geringer waren, was eine schwache Korrelation vortäuschen könnte. Außerdem wurden von der gesamten Kontaktfläche (16 mm<sup>2</sup>) lediglich 1 x 1 mm Bereiche untersucht. Um eine genaue Aussage über die Korrelation machen zu können, müsste die gesamte Probe abgerastert werden. Da dies sehr viel Zeit in Anspruch nimmt, sollten bei zukünftigen Messungen zumindest an verschiedenen Stellen der Probe größere Ausschnitte auf eine Korrelation hin untersucht werden. Zusätzlich wäre es interessant, auch die Verteilung der leichten Elemente (Silicium und Aluminium) durch Messungen an der Elektronenmikrosonde ergänzend zu bestimmen.

Auch die Ergebnisse der Technetium K-Kante  $\mu$ -XANES-Messungen zeigten für alle Proben ein einheitliches Bild, die Dominanz der Oxidationsstufe +IV in den lokalen Anreicherungen. Mit Hilfe der Linearkombination unter Verwendung von  $\text{TcO}_2$ - [132] und  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ -Referenzspektren zeigte sich, dass 96 – 100 % des Technetiums vierwertig vorliegen. Allerdings unterscheiden sich die Proben sowohl in der Lage der Absorptionskante als auch in der Spektrienform. Bei den Proben Tc13-01 und -04 liegt die Absorptionskante bei 21054 eV, bei denen der Proben Tc13-02 und -03 bei 21057 eV, was auf unterschiedliche Tc(IV)-Spezies an der Tonoberfläche hindeuten

könnte. Ein weiterer sehr interessanter Aspekt der beiden Absorptionsspektren ist der Kurvenverlauf im Bereich des Absorptionsmaximums zwischen 21060 und 21080 eV (Abbildung V-42).



**Abbildung V-42:** Vergleich der Tc K-Kante XANES-Spektren der Proben Tc13-01 (schwarz) und Tc13-03 (blau)

Im Fall der Probe Tc13-02 und -03 zeigen alle Spektren eine deutlich ausgeprägte Doppelhücker-Struktur, welche bei den Proben Tc13-01 und -04 sehr viel schwächer ausgeprägt ist. Heald et al. zeigten in ihrer Publikation von 2012, dass diese Doppelhückerstruktur ein Maß für die Stärke der Technetium-Eisen-Wechselwirkung ist [134]. Entsprechend könnte man davon ausgehen, dass im Falle der Eisenproben ein Tc(IV)-Fe(III)-Hydroxid, welches auch von Zachara et al. nachgewiesen wurde, entsteht [62], wohingegen im Fall der Proben Tc13-01 und -04 möglicherweise ein Sorptionskomplex vorliegt. Um dieser These weiter nachgehen zu können, sind  $\mu$ -EXAFS Untersuchungen notwendig, welche aus technischen Gründen an der Beamline I18 jedoch nicht möglich waren.

Auch bei der Röntgenbeugung zeigt sich für alle Proben eine Übereinstimmung mit den Reflexen des Tonminerals Illit. Die Identifikation des Illits als Hauptsorptionsphase für das Pertechnetatanion, stützt auch die Ergebnisse der unter V.2.2 diskutierten Mengenisotherme. Bei den Proben ohne zugesetztes Eisen(II) wurden nahe der

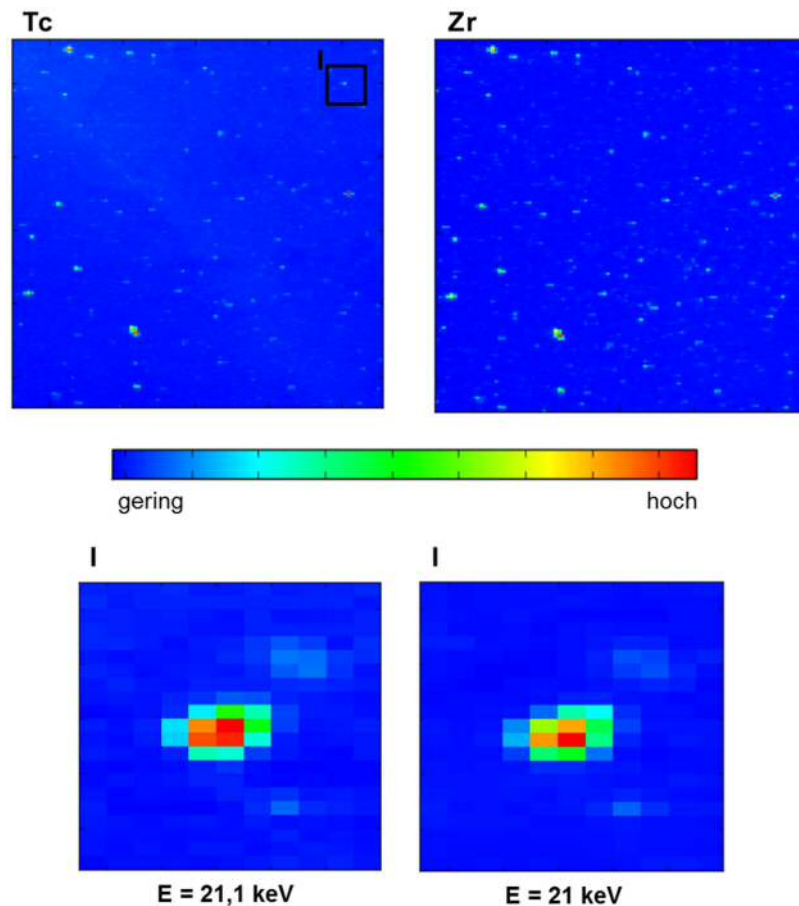
Anreicherungen auch Siderit und Pyrit gefunden, was in diesen Fällen die Reduktion des siebenwertigen Technetiums erklärt.

Die Publikation von Bishop et al. zeigt ebenfalls eine Reduktion von  $\text{TcO}_4^-$  durch in Tonmineralien enthaltenes Fe(II) zu Tc(IV). Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie zeigten die Autoren weiterhin, dass die Technetiumanreicherungen mit der Tonmatrix korrelieren [71]. Auch bei Studien mit dem Tonmineral Nontronit zeigte sich die Reduktion zu vierwertigem Technetium durch das strukturelle Eisen(II). Als Reaktionsprodukt wurde  $\text{TcO}_2$  identifiziert. Die Autoren zeigten weiterhin, dass in diesem Fall nur eine geringe Tc-Fe-Wechselwirkung auftrat [72]. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass die reduzierten Technetiumanreicherungen zwar mit Eisenphasen korrelieren können, jedoch nicht müssen. In ihrer Studie von 2012 postulierten Peretyazhko et al., dass das Pertechetat nahe der Mineraloberfläche zu Tc(IV) reduziert wird, welches anschließend polymerisiert ( $\text{Tc}_n\text{O}_4^{(4n-2)+}$ ) und beim Erreichen einer kritischen Größe präzipitiert [65]. Im Gegensatz dazu zeigten sowohl ihre Studie von 2009 als auch Fredrickson et al., dass Technetium, im Fall der Reduktion mit Phyllosilikaten beziehungsweise verschiedenen Sedimenten eine Korrelation mit dem enthaltenen Eisen aufweist [63, 77]. Für das Oxoanion Selenit wurde in Sorptionsstudien an Illit, Smektit und Montmorillonit der Calcit als wichtige Sorptionsphase bestimmt [112, 113]. Im Fall von Iodid zeigten Studien mit dem französischen Ton Toarcian, dass die oxidierten Fe(II)-Phasen im Ton für die Sorption des Anions verantwortlich sind [111]. Im Gegensatz dazu identifizierten Van Loon et al., in Untersuchungen mit Opalinuston den Illit als Hauptsorptionsphase für Iodid, was die Ergebnisse der hier diskutierten Röntgenbeugungsergebnisse unterstützt [95].

Die hier gezeigten Ergebnisse und die bisher veröffentlichten Publikationen unterstreichen noch einmal die Notwendigkeit individueller Studien mit dem jeweils in Betracht gezogenen Wirtsgestein, da die Ergebnisse von einem System auf ein anderes nicht immer übertragbar sind.

Abschließend sollen nun noch die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen der Diffusionsproben diskutiert werden. Auf Grund der Dicke der Proben waren hier keine Röntgenbeugungsmessungen möglich. Abbildung V-43 (oben) zeigt die Elementverteilung von Technetium und Zirkonium in einem 1 x 1 mm Ausschnitt der Probe. Verglichen mit den bereits diskutierten Dünnschliffen, tritt hier die Interferenz mit Zirkonium besonders stark auf. Aus der Ausschnittskarte (50 x 50  $\mu\text{m}$ ), welche keine Interferenz mit Zirkonium zeigte, wurde dann ein Punkt der lokalen Anreicherung für

XANES-Messungen ausgewählt. Allerdings zeigte sich im Absorptionsspektrum nicht die erwartete Technetium K-Kante. Derselbe Ausschnitt wurde dann bei 21 keV unterhalb der Anregungsenergie für Technetium erneut abgerastert. Wie aus Abbildung V-43 (unten) ersichtlich ist, tritt das Signal dennoch auf. Daher ist davon auszugehen, dass das Signal durch einen anderen Bestandteil der Probe verursacht wird.



**Abbildung V-43:** 1 x 1 mm Übersichtskarten der Technetium und Zirkoniumverteilung in der Probe Tv13-05 im untersuchten Bereich des Bohrkerns (oben); 50 x 50  $\mu\text{m}$  Ausschnittskarte (I) der Technetiumanreicherung oberhalb (links) und unterhalb (rechts) der Anregungsenergie von Technetium (unten)

Der Diffusionsversuch selbst zeigte, dass das Pertechnetatanion durch den Kern diffundiert (V.3.2). Aus der Tatsache, dass dennoch kein Tc K-Kante Absorptionsspektrum aufgenommen werden konnte, lässt sich schlussfolgern, dass Technetium, anders als Plutonium [135] oder Neptunium [136], weniger stark im Bohrkern akkumuliert wird und auf Grund seiner hohen Mobilität homogen im gesamten Tonzylinder verteilt ist. Dazu kommt, dass lediglich ein Prozent des eingesetzten Technetiums in den Bohrkern hineindiffundiert (siehe Anhang XI.2). Verglichen mit den



Dünnschliffen, bei denen sich fünf  $\mu\text{g}$  (Tc13-01) beziehungsweise zwei  $\mu\text{g}$  (Tc13-03) auf einer Fläche von  $16 \text{ mm}^2$  verteilen, waren es im Fall der Diffusion zwei  $\mu\text{g}$  verteilt in dem gesamten Bohrkern ( $20 \times 13 \text{ mm}$ ), was in einer deutlich geringeren Beladung resultierte. Somit ist davon auszugehen, dass durch die bisher nicht identifizierte Interferenz und die geringe Anreicherung des Technetiums im Bohrkern keine spektroskopische Untersuchung zur Speziation in den beiden Proben (Tc13-05 und -06) möglich war.

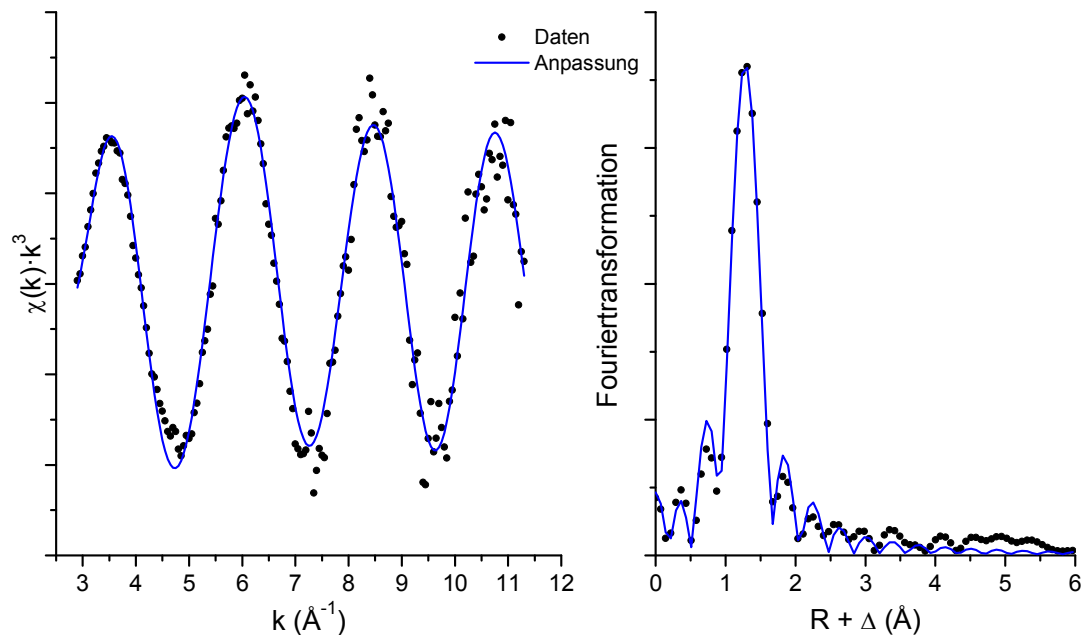
Die hier vorgestellten Ergebnisse, allen voran die der Proben Tc13-01 und -04, sind im Hinblick eines Endlagers in Opalinuston positiv zu bewerten. Mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie wurde gezeigt, dass der Opalinuston selbst eine (partielle) Reduktion des mobilen Pertechnetatanions bewirkt, was entsprechend zu einer Immobilisierung des Radionuklids führt. Für weitere Arbeiten wäre eine Quantifizierung der Fluoreszenzsignale sehr interessant, um so Aussagen zum Ausmaß der Reduktion machen zu können, da homogenverteiltes  $\text{TcO}_4^-$  in den Messungen hier auf Grund der geringen Anreicherung möglicherweise nicht nachgewiesen werden konnte. Ein Schwerpunkt weiterer Arbeiten sollte auf der Bestimmung der Speziation des Technetiums entlang des Diffusionsweges liegen.

## V.4.2 XAFS-Spektroskopie an Pulverproben

### V.4.2.1 Ammoniumpertechnetat

Diese Probe wurde als Referenz für die Linearkombinationsanalyse und für die Energiekalibrierung der übrigen am Synchrotron Soleil gemessenen Proben präpariert. Die Konzentration von  $0,1 \text{ mM}$  entspricht  $10 \text{ ppm}$ .

Für die Energiekalibrierung der Probe wurde das Maximum der ersten Ableitung des charakteristischen Vorkantenpeaks bei  $21044 \text{ eV}$  verwendet [133]. Abbildung V-44 zeigt das  $k^3$ -gewichtete Technetium K-Kante EXAFS-Spektrum (links) und die zugehörige Fouriertransformierte (rechts).



**Abbildung V-44:**  $k^3$ -gewichtetes Tc K-Kante EXAFS-Spektrum (links) und die zugehörige Fouriertransformierte (rechts) von 10 ppm  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ ; (●) Messpunkte, (—) Anpassung

Die Anpassung des EXAFS-Spektrums ergab 3,7 (1) Atome Sauerstoff bei 1,72 (0) Å mit einem Debye-Waller-Faktor von 0,0003 (30) Å<sup>2</sup>. Der Wert für  $\Delta E_0$  betrug 5,9 (5) eV. Verglichen mit den publizierten Werten von Allen et al. stimmen die hier ermittelten Parameter sehr gut mit der Literatur überein [133].

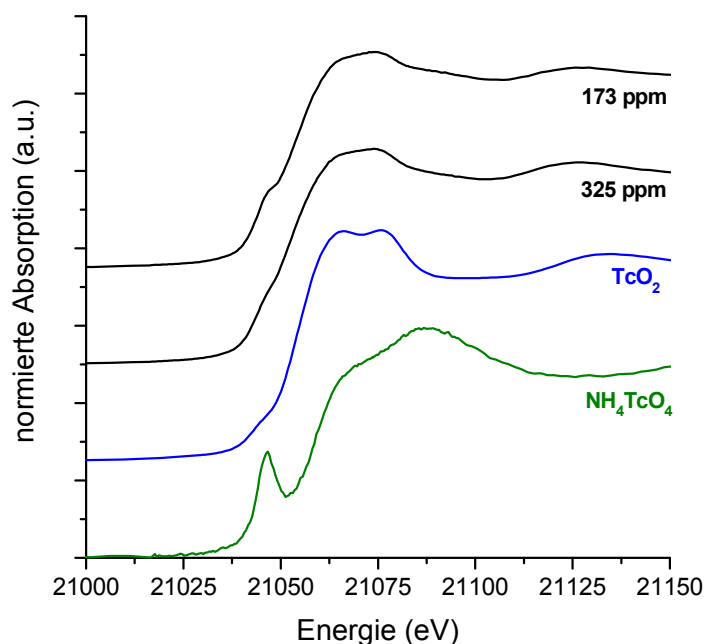
#### V.4.2.2 Einfluss von Natriumdithionit auf die Speziation von Technetium

Wie bereits in Kapitel V.2.4 gezeigt, ist Natriumdithionit ein sehr effektives Reduktionsmittel. Daher wird es auch zur Herstellung von  $\text{TcO}_2$ -Referenzen für die Anpassung von EXAFS-Spektren verwendet [63]. Eine genaue Übersicht der Probandetails ist Tabelle V-8 zu entnehmen.

**Tabelle V-8:** Übersicht der Probandetails; die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder

Probe	$[\text{TcO}_4^-]_i$ (μM)	Beladung (ppm)	[OPA] (g/l)	pH	$E_h$ (mV)	% Tc an OPA
Tc14-06-I	12	324	3,5	8,0	-14	99 (1)
Tc14-06-II		325		7,8	-60	100 (1)
Tc14-07		173	6,5	7,7	-39	100 (1)

Die im Experiment bestimmte Gleichgewichtskonzentration des Technetiums lag bei ca.  $10^{-8}$  M, was sehr gut mit der Löslichkeit von  $\text{TcO}_2 \cdot 1,6 \text{ H}_2\text{O}$  [10, 16, 17] übereinstimmt. Entsprechend ist von einer Ausfällung des Technetiumdioxids auszugehen. Abbildung V-45 zeigt die Technetium K-Kante XANES-Spektren der beiden Proben sowie die der Referenzen für  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  und  $\text{TcO}_2$  [132].



**Abbildung V-45:** Tc K-Kante XANES-Spektren der Proben mit 325 und 173 ppm Technetium (schwarz) sowie der Referenzen  $\text{TcO}_2$  (blau) [132] und  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  (oliv),  $\text{pH} = 7,7 - 8,0$ ;  $E_h = -14$  bis  $-60$  mV

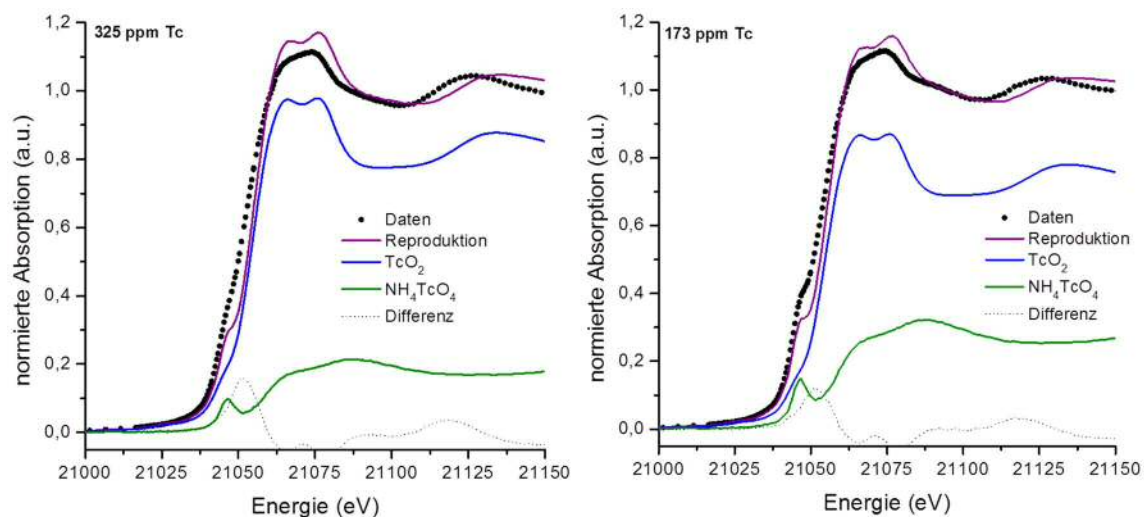
Beim Vergleich der Spektren mit denen der Referenzverbindungen zeigt sich ein Unterschied in der Struktur im Bereich des Absorptionsmaximums. Im Fall der Proben verläuft das Maximum sehr viel glatter verglichen mit der  $\text{TcO}_2$ -Referenz. Bei der Probe mit 325 ppm Technetium ist die Absorptionskante zwei Elektronenvolt kleiner als bei der Probe mit 173 ppm. Diese Unterschiede deuten auf eine andere Spezies als ausgefallenes  $\text{TcO}_2$  hin. Beide Spektren zeigen eine Schulter bei 21044 eV (erstes Maximum der ersten Ableitung), welche durch einen Anteil des Pertechnetatanions verursacht wird. Zur Bestimmung und Quantifizierung der Spezies wurden die Spektren mittels Linearkombination analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle V-9 zusammengefasst.

**Tabelle V-9:** Zusammenstellung der Ergebnisse der XANES-Analysen der Proben mit 325 und 173 ppm Technetium, die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder

Probe	Absorptionskante (eV)*	Spezies	
		Tc(IV) (%)	TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (%)
Tc14-06	21052 (2)	72 (3)	28 (3)
Tc14-07	21054 (2)	64 (2)	36 (2)

\*zweites Maximum der ersten Ableitung

Vor allem im Fall der Probe mit 325 ppm Technetium erscheint ein Anteil von 28% TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> sehr viel, da die Schulter nur schwach ausgeprägt ist. Zusätzlich zeigt sich, dass die Reproduktion der Absorptionsspektren beider Proben die gemessenen Spektren nicht gut wiedergeben (Abbildung V-46).



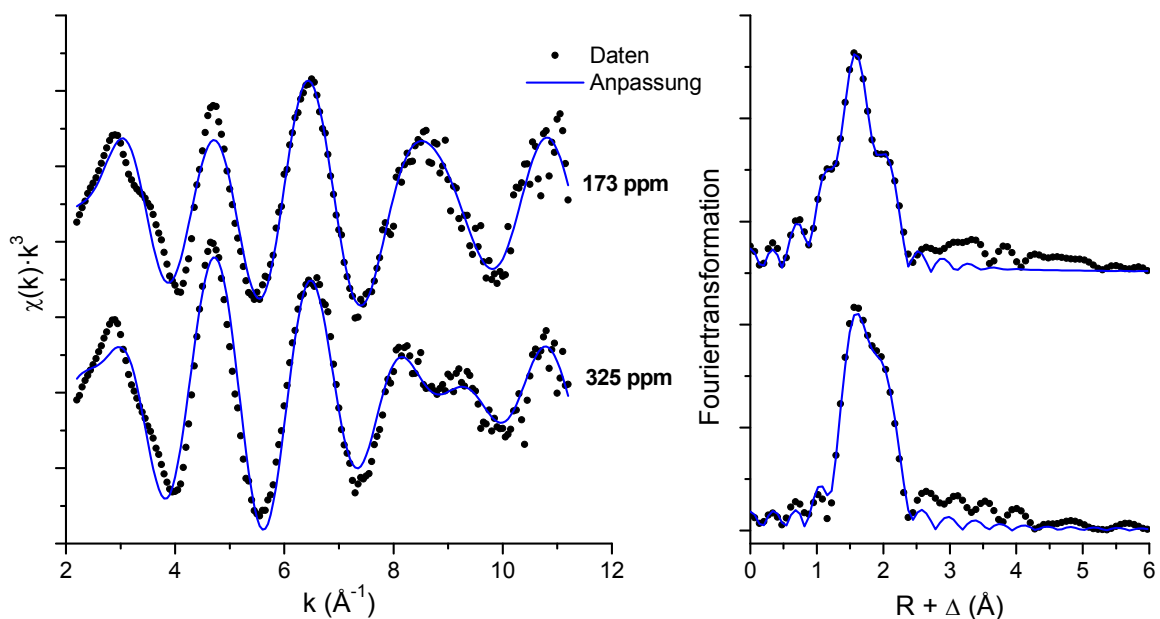
**Abbildung V-46:** Ergebnisse der Linearkombinationsanalyse der Tc K-Kante XANES-Spektren der Proben mit 325 ppm Tc (links) und 173 ppm Tc (rechts)

Die unzureichende Reproduktion der gemessenen Spektren durch die Linearkombinationsanalyse könnte auf eine weitere Technetiumspezies hindeuten. Sowohl von der Lage der Absorptionskante als auch der Struktur im Bereich des Absorptionsmaximums käme eine sulfidische Spezies in Betracht [12, 15, 116, 117]. In Tabelle V-10 sind die Absorptionskanten der beiden Proben sowie die von TcO<sub>2</sub>, TcS<sub>2</sub> und Tc<sub>2</sub>S<sub>7</sub> zum Vergleich aufgelistet.

**Tabelle V-10:** Zusammenstellung der Absorptionskanten der Proben sowie für die Referenzverbindungen von  $\text{TcO}_2$  und  $\text{TcS}_2$  bzw.  $\text{Tc}_2\text{S}_7$ ; die Zahlen in den runden Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder

Spezies	Absorptionskante (eV)
325 ppm Tc	21052 (2)
173 ppm Tc	21054 (2)
$\text{TcO}_2$	21054 [132]
	21055 [57]
	21058 [12, 15]
$\text{TcS}_2 / \text{Tc}_2\text{S}_7$	21051 [116, 117]
	21052 [12]
	21054 [15]

Um zu prüfen, ob eine sulfidische Spezies vorliegt, welche entsprechend dem  $E_h$ -pH-Diagramm aus Kapitel II vierwertig sein sollte, wurden mit dem Programm Feff 8.20 empirische Streuparameter basierend auf der Struktur von  $\text{TcS}_2$  berechnet [107]. Die Anpassung der ersten Koordinationsschale ist in Abbildung V-47 dargestellt.



**Abbildung V-47:**  $k^3$ -gewichtete Tc K-Kante EXAFS-Spektren (links) mit den zugehörigen Fouriertransformationen (rechts) für unterschiedliche Tc Beladungen; (●) Messpunkte; (—) Anpassung

Die beste Anpassung der in Abbildung V-47 dargestellten EXAFS-Spektren ergaben 1,2 beziehungsweise 1,3 Atome Sauerstoff bei zwei Å sowie zwei beziehungsweise 2,1 Atome Schwefel bei 2,4 Å. Für eine vollständige Anpassung musste im Fall der Probe mit 173 ppm noch eine Koordinationsschale mit einem Atom Sauerstoff bei 1,7 Å für den Anteil des Pertechnetats berücksichtigt werden. Alle Parameter der Anpassung sind noch einmal in Tabelle V-11 zusammengefasst.

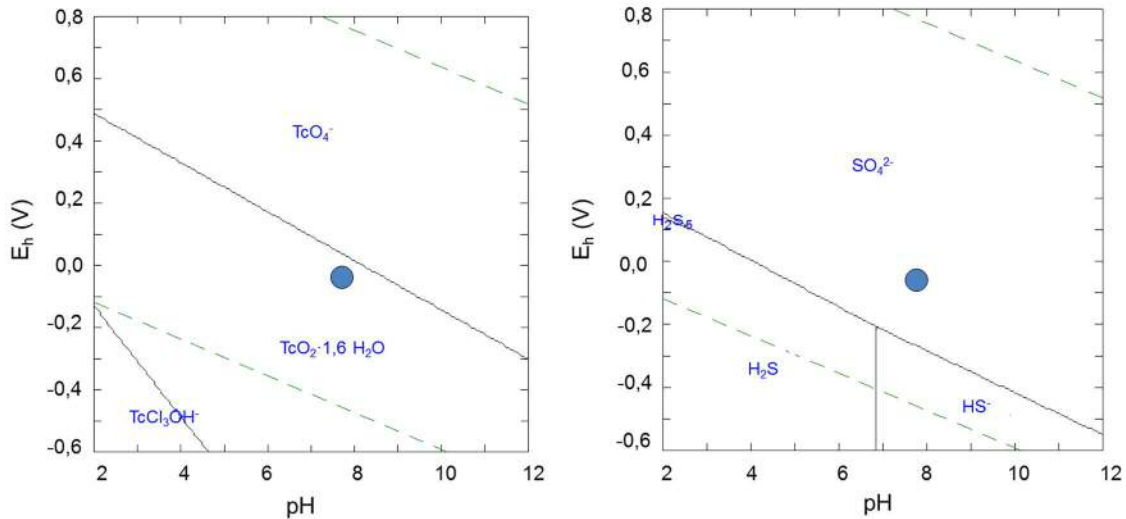
**Tabelle V-11:** Zusammenstellung der Parameter der Anpassungen sowie die der Referenzkomponenten, die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder

Probe	Schale	N	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$ (eV)	red. Fehler	Referenz
325 ppm Tc	O	1,2 (1)	2,035 (4)	0,0013 (3)	0,1 (9)	0,22	-
	S	2,0 (1)	2,398 (5)	0,0082 (4)	7,9 (3)		
173 ppm Tc	O	0,9 (1)	1,693 (8)	0,0044 (7)	-0,9 (8)	0,21	
	O	1,3 (1)	2,009 (7)	0,0016 (4)	-4,2 (7)		
	S	2,1 (1)	2,371 (7)	0,0119 (4)	5,1 (4)		
TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	O	4,2	1,72	0,0015	-	-	
	O	4,0	1,70	-	-	-	[105]
TcO <sub>2</sub>	O	6,0	1,98	-	-	-	[133]
	O	6,0	1,85 – 2,14	-	-	-	[106]
TcS <sub>2</sub>	S	6,0	2,24 – 2,55	-	-	-	[133]
	S	6,0	2,32 – 2,46	-	-	-	[107]

Entsprechend den Ergebnisse aus Tabelle V-11 ergibt sich ein Modell aus TcO<sub>2</sub> : TcS<sub>2</sub> im Verhältnis eins zu zwei. Der Versuch, die Spektren nur mit Sauerstoff anzupassen, resultierte in einer deutlich schlechteren Reproduktion und einem erhöhten reduzierten Fehler (0,9). Somit unterstützt auch die Anpassung der EXAFS-Spektren die Vermutung, dass neben einer oxydischen Tc(IV)-Spezies zusätzlich eine Sulfidische vorliegt. Außer der ersten Koordinationsschale war es nicht möglich, das Spektrum vollständig anzupassen, da sich die einzelnen Peaks in der Fouriertransformierten zu stark überlagern. Da kein Referenzspektrum von TcS<sub>2</sub> vorhanden war beziehungsweise im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurde, war es nicht möglich die Analyse der XANES-Spektren mittels Linearkombination zu wiederholen und so das Ergebnis der EXAFS-Anpassung zu bestätigen.

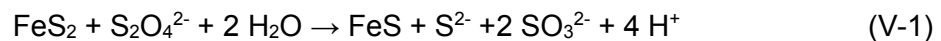
Das Ergebnis ist überraschend, da entsprechend des in Abbildung V-48 gezeigten E<sub>h</sub>-pH-Diagramms für Technetium (links) mit der Bildung von TcO(OH)<sub>2</sub> und einer

anschließenden Ausfällung des  $\text{TcO}_2 \cdot 1,6 \text{ H}_2\text{O}$  auszugehen wäre. Eine Möglichkeit, die Bildung der Sulfidischen Komponenten zu erklären wäre, dass das Dithionit das im Porenwasser vorhandene Sulfat bis zum Sulfid reduziert. Entsprechend des  $E_h$ -pH-Diagramms für Sulfat (Abbildung V-48, rechts) ist jedoch nicht davon auszugehen.



**Abbildung V-48:**  $E_h$ -pH-Diagramm für 12  $\mu\text{M}$  Tc (links) und 14 mM Sulfat (rechts) in Porenwasser bei 25°C, berechnet mit [13]; der blaue Kreis entspricht den im Experiment bestimmten Werten

Die einzige andere Quelle für Schwefel in der Probe ist der im Opalinuston vorhandene Pyrit (1,1 Gew.%). Peretyazhko et al. zeigten in ihrer Studie von 2009, dass Dithionit dazu verwendet werden kann, strukturelles Eisen(III) zu Eisen(II) zu reduzieren. Es wäre denkbar, dass das Dithionit den Schwefel im Pyrit wie in Gleichung V-1 gezeigt zum Sulfid reduziert:



Entsprechend den Einwaagen an Ton beträgt die Menge an Pyrit und somit auch an FeS und Sulfid 13 und 24  $\mu\text{mol}$ . Der Gehalt an Technetium beträgt hingegen lediglich 0,5  $\mu\text{mol}$ . Somit liegen, selbst bei einer partiellen Reaktion des Pyrits, FeS und  $\text{S}^{2-}$  im Überschuss vor. Um eine genaue Aussage machen zu können, ob die Reaktion wie vermutet abläuft, sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig.

### V.4.2.3 Einfluss von gelöstem Eisen(II) auf die Speziation von Technetium

Nachdem die Reduktion von  $\text{TcO}_4^-$  durch gelöstes Eisen(II) zunächst ausführlich in Batchexperimenten untersucht wurde, sollte auch die Speziation des Technetiums an der Tonoberfläche bestimmt werden. Dabei galt es in erster Linie zu klären, ob das unterschiedliche Reduktionsverhalten auf die Bildung unterschiedlicher Reaktionsprodukte zurückzuführen ist. Alle Details zu den untersuchten Proben sind in Tabelle V-12 zusammengestellt.

**Tabelle V-12:** Übersicht der Probendetails, die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder

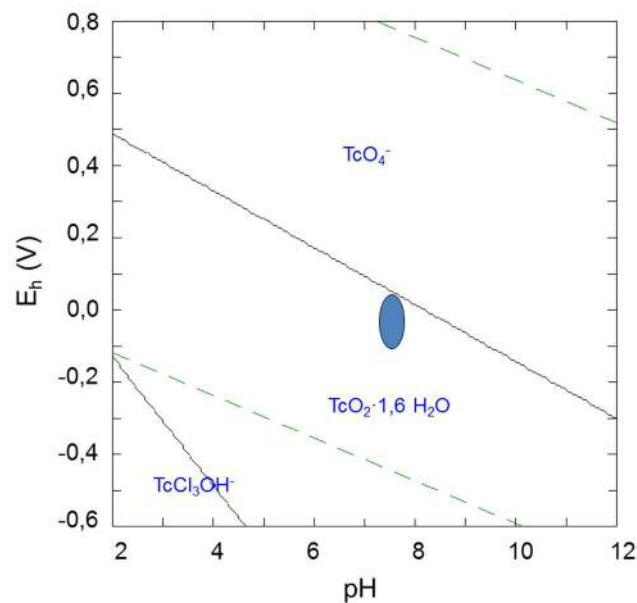
Probe	$[\text{TcO}_4^-]_i$ ( $\mu\text{M}$ )	Kontakt- zeit	Beladung (ppm)	[OPA] (g/l)	pH	$E_h$ (mV)	% Tc an OPA
Tc14-01-I	12	1 h	170	3,5	7,59	-55	52 (4)
Tc14-01-II			149		7,63	-62	45 (4)
Tc14-02-I		1 d	201	3,5	7,62	-56	61 (3)
Tc14-02-II			173		7,60	-46	52 (4)
Tc14-03		1 d	34	8,0	7,62	-46	22 (6)
Tc14-04-I		5 d	226	3,5	7,64	67	68 (2)
Tc14-04-II			220		7,63	58	67 (3)
Tc14-05		1 d	23	8,0	7,63	81	14 (6)

Wie bereits bei den zuvor durchgeführten Versuchen zeigt sich auch hier die geringste Abnahme der Technetiumkonzentration bei den Proben mit acht g/l Opalinuston. Allerdings zeigen die Proben mit 3,5 g/l nicht die erwartete vollständige Reduktion. Je nach Kontaktzeit lagen noch zwischen 55 und 32% des Technetiums in Lösung vor. Mit zunehmender Kontaktzeit nahm die Technetiumkonzentration in Lösung ab.

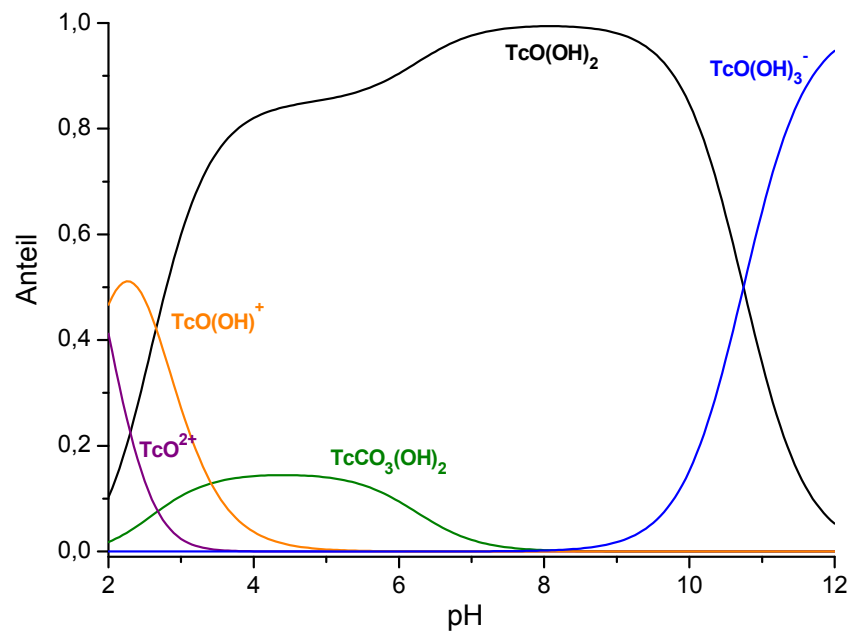
Da alle Redoxpotentiale im Stabilitätsbereich von Tc(IV) und unterhalb des Grenzpotentials von 165 mV liegen, sind die Ergebnisse hier unerwartet, da mit einer Ausfällung oder Sorption gerechnet wurde (Abbildung V-49). Es gibt zwei mögliche Erklärungen für dieses Ergebnis. Erstens, das eingesetzte  $\text{TcO}_4^-$  wurde entsprechend des Diagramms in Abbildung V-49 zu Tc(IV) reduziert. Anstelle einer Ausfällung wird das vierwertige Technetium jedoch durch die im Porenwasser enthaltenen Carbonationen komplexiert und somit in Lösung gehalten. Zweitens, aufgrund der höheren Technetiumkonzentration verläuft die Reduktionskinetik langsamer. Peretyazhko et al. zeigten in ihre Studie von 2012, dass eine Erhöhung der eingesetzten Technetiumkonzentration die Kinetik der Reduktion deutlich verringert [65]. Im Zuge des



Experimentes war es aus Zeitgründen jedoch nicht möglich, den Überstand mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion auf die Oxidationsstufe hin zu untersuchen.



**Abbildung V-49:** Eh-pH-Diagramm von 12 µM Tc in Porenwasser bei 25°C, berechnet mit [13]; der blau gekennzeichnete Bereich entspricht den experimentell bestimmten Eh-Werten der Proben

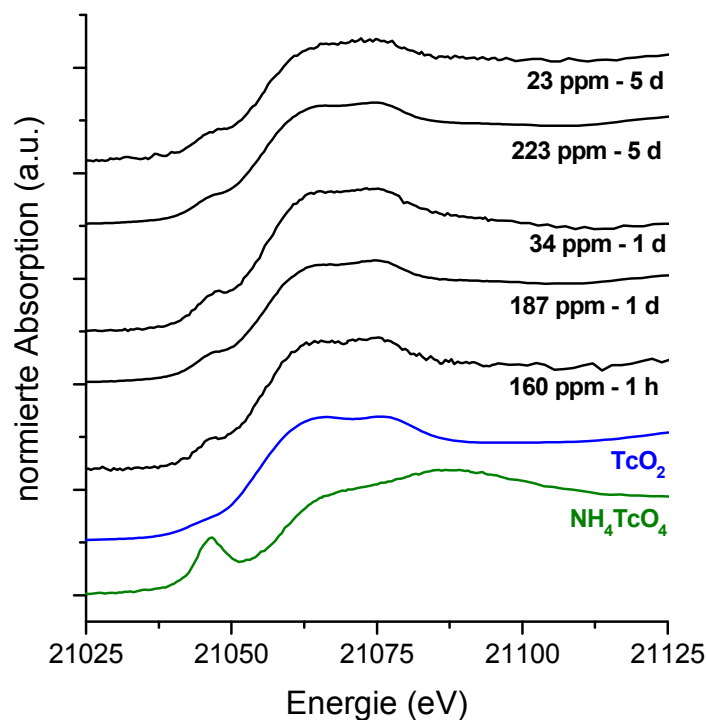


**Abbildung V-50:** Speziation von 12 µM Tc(IV) in Porenwasser bei 25°C, berechnet mit [13]

Aus zwei Gründen erscheint die erste Theorie unwahrscheinlich. Zum einen wurde ein solcher Effekt bei den vorherigen Experimenten nicht gezeigt, zum anderen ergab die

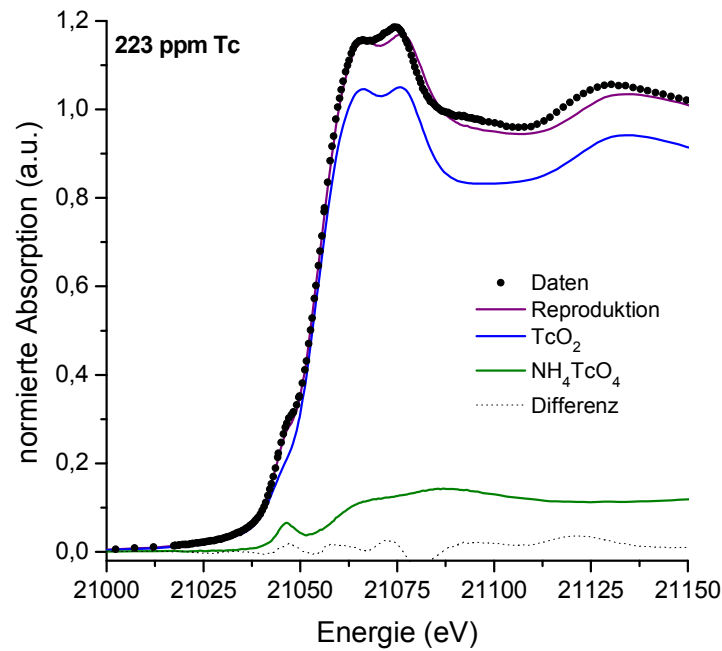
Speziationsrechnung, dass im experimentellen pH-Bereich mit weniger als fünf Prozent Carbonatspezies zu rechnen ist. Der Großteil des Technetiums liegt somit als  $\text{TcO}(\text{OH})_2$  vor und sollte aufgrund der geringen Löslichkeit [10, 16, 17] präzipitieren (Abbildung V-50).

Abbildung V-51 zeigt die Technetium K-Kante XANES-Spektren der fünf Proben und zusätzlich die der Referenzverbindungen für  $\text{TcO}_2$  [132] und  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ . Alle Spektren zeigen den für das Pertechnetat charakteristischen Vorkantenpeak bei 21044 eV. Die Quantifizierung der Anteile von Tc(VII) und Tc(IV) in den Proben erfolgte mittels Linearkombination.



**Abbildung V-51:** Tc K-Kante XANES-Spektren der einzelnen Proben mit Angabe der Beladung und der Kontaktzeit (schwarz) sowie der Referenzen  $\text{TcO}_2$  (blau) [132] und  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  (oliv)

Exemplarisch für alle Proben ist in Abbildung V-52 die Reproduktion des Absorptionsspektrums der Probe mit 223 ppm Technetium (Tc14-04) dargestellt. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum. Somit scheint hier ausschließlich eine oxydische Technetiumspezies vorzuliegen. Die Ergebnisse der Linearkombination sowie die aus der ersten Ableitung der Spektren bestimmten Absorptionskanten sind in Tabelle V-13 aufgelistet.



**Abbildung V-52:** Reproduktion des gemessenen Absorptionsspektrums der Probe mit 223 ppm Tc mit Hilfe der Linearkombination unter Verwendung der Referenzspektren für  $\text{TcO}_2$  [132] und  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$

**Tabelle V-13:** Auflistung der bestimmten Absorptionskanten der Proben sowie die Ergebnisse der Linearkombination zur Quantifizierung der Spezies, die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit wieder

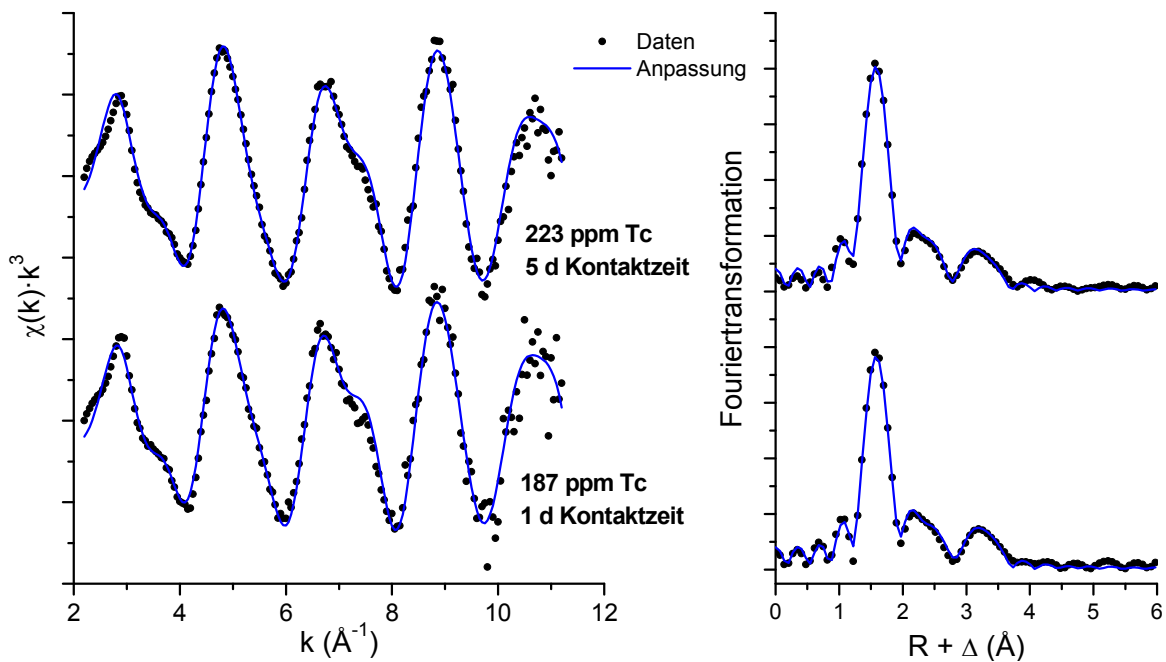
Probe	Kontaktzeit	Absorptionskante (eV)*	Spezies	
			Tc(IV) (%)	$\text{TcO}_4^-$ (%)
160 ppm Tc	1 h	21056 (2)	93 (2)	7 (2)
34 ppm Tc	1 d	21055 (2)	83 (1)	17 (1)
187 ppm Tc		21056 (2)	86 (1)	14 (1)
23 ppm Tc	5 d	21056 (2)	80 (1)	20 (1)
223 ppm Tc			88 (1)	12 (1)

\*zweites Maximum der ersten Ableitung

Wie bereits bei den Dünnschliffen zeigt sich auch hier die erwartete Dominanz des vierwertigen Technetiums in allen Proben. Verglichen mit den in Abschnitt V.4.1 diskutierten Proben ist der Anteil an  $\text{TcO}_4^-$  bei den hier vorgestellten Pulverproben jedoch deutlich höher. Um den Anteil an Tc(VII) zu erklären, gibt es zwei Möglichkeiten. Erstens, reduziertem Technetium wurde während des Transportes partiell zu Tc(VII) oxidiert. Zweitens, in Folge der möglicherweise unvollständigen Reduktion bedingt durch die langsamere Kinetik sorbiert das Perotechnetatanion selbst am Opalinuston oder an

ausgefallenem  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Die Lage der Absorptionskanten (21056 eV) stimmt ebenfalls sehr gut mit bisher publizierten Werten für Tc(IV) überein (21054 – 21058 eV [12, 15, 57, 132]) und bestätigt somit das Ergebnis der Linearkombination. Anders als bei den bereits diskutierten Dünnschliffproben, welche ebenfalls mit Eisen(II) präpariert wurden, deutet sich bei den hier gezeigten Pulverproben keine Doppelhöckerstruktur an, was auf eine deutlich schwächere Wechselwirkung zwischen Technetium und Eisen schließen lässt [134].

Um die lokale Struktur des Technetiums an der Opalinustonoberfläche zu bestimmen und so die vermutete Wechselwirkung mit Eisen zu verifizieren, wurden im Rahmen der Messzeit an dem Synchrotron Soleil auch EXAFS-Messungen durchgeführt. Die  $k^3$ -gewichteten Tc K-Kante EXAFS-Spektren und die zugehörigen Fouriertransformationen sind in Abbildung V-53 gezeigt.



**Abbildung V-53:**  $k^3$ -gewichtete Tc K-Kante EXAFS-Spektren für unterschiedliche Beladungen und Kontaktzeiten mit den zugehörigen Fouriertransformationen; (•) Messdaten, (-) Anpassung; pH = 7,6;  $E_h$  = -56 bis +58 mV

Die Proben mit 34 und 23 ppm Technetium konnten dabei auf Grund der sehr geringen Beladung nicht untersucht werden. Die Probe mit 160 ppm zeigte ebenfalls ein sehr verrauschtes Spektrum. Daher konnten nur von der Probe mit 187 ppm, in welcher die Kontaktzeit einen Tag betrug, und der Probe mit 223 ppm Technetium mit fünf Tagen Kontaktzeit EXAFS-Spektren aufgenommen und angepasst werden.

Wie aus Abbildung V-53 hervorgeht, ist zwischen den beiden Spektren kein Unterschied festzustellen. Daraus kann man schlussfolgern, dass die Kontaktzeit bei den hier gezeigten Proben scheinbar keinen Einfluss auf die lokale Struktur des Technetiums an der Tonoberfläche hat. Die beste Anpassung der Spektren ergab drei Atome Sauerstoff bei zwei Å, jeweils ein Atom Technetium bei 2,5 und 3,2 Å, ein Atom Eisen bei 3,6 Å sowie eine Technetium-Sauerstoff Mehrfachstreuung bei 4,1 Å mit zwei Atomen Sauerstoff. Alle Details der Anpassung sind noch einmal in Tabelle V-14 zusammengefasst.

**Tabelle V-14:** Zusammenstellung der Fitparameter der Tc-EXAFS-Spektren und die Strukturparameter von TcO<sub>2</sub>, die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder

Probenbeschreibung	Schale	N	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$ (eV)	red. Fehler	Referenz	
187 ppm Tc 1 d Kontakt	O	2,7 (1)	2,023 (27)	0,0009 (4)	5,7 (2)	0,30	-	
	Tc	1,1 (1)	2,537 (10)	0,0116 (12)				
	Tc	1,1 (1)	3,274 (7)	0,0043 (8)				
	Fe	1,1, (1)	3,607 (19)	0,0030 (9)				5,4 (7)
	MS*	1,8 (4)	4,170 (22)	0,0012 (38)				5,7 (2)
223 ppm Tc 5 d Kontakt	O	3,2 (1)	2,021 (2)	0,0019 (3)	5,1 (1)	0,16	-	
	Tc	1,5 (4)	2,539 (7)	0,0130 (19)				
	Tc	1,1(1)	3,260 (5)	0,0046 (5)				
	Fe	1,1 (1)	3,592 (6)	0,0039 (7)				5,0 (6)
	MS*	1,6 (3)	4,138 (17)	0,0023 (29)				5,1 (1)
TcO <sub>2</sub>	O	6	1,94 – 2,08	-	-	-	[132]	
	Tc	1	2,48					
	Tc	1	3,08					
	Tc	4	3,65					
	O	6	1,86 – 2,14	-	-	-	[106]	
	Tc	1	2,52					
	Tc	1	3,07					
	O	1	3,25					
	O	4	3,37 – 3,38					
	MS*	4	3,92					

\*MS: Mehrfachstreuung (Tc-O-Tc-O)

Verglichen mit den Literaturwerten für TcO<sub>2</sub> [106, 132] (siehe Tabelle V-14) findet sich eine gute Übereinstimmung der jeweiligen Koordinationsschalen, auch wenn teilweise

die Zahl der Nachbaratome oder die Abstände leicht abweichen. Einzig die zweite Sauerstoffschale bei 3,25 Å [106] konnte bei der Auswertung nicht angepasst werden. Vor allem die geringere Koordinationszahl der ersten Sauerstoffschale könnte auf eine kettenartige Struktur des Reaktionsproduktes hinweisen, wie sie für durch Radiolyse präzipitiertes  $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  von Lukens et al. beschrieben wurde [137].

Die gefundene Struktur des Technetiums lässt sich wie folgt erklären. Das Pertechnetatanion wird zunächst nahe der Tonoberfläche zu  $\text{Tc(IV)}$  reduziert, welches sich anschließend zu mehrkernigen Clustern oder Ketten ( $\text{Tc}_n\text{O}_4^{(4n-2)+}$ ) polymerisiert. Ab einer kritischen Größe können diese Cluster dann an der Oberfläche sorbieren oder ausfallen, wie es in der Studie von Peretyazhko et al. von 2012 beschrieben wurde [65]. Entsprechend der in Tabelle V-14 aufgelisteten Parameter der Anpassung binden diese mehrkernigen Technetiumcluster dann bevorzugt an möglicherweise in Folge der Reduktion ausgefallenem  $\text{Fe(OH)}_3$ . Der mittels Linearkombination bestimmte Anteil des Pertechnetatanions im Absorptionsspektrum brachte keine Verbesserung der Anpassung und wurde daher für eine bessere Übersichtlichkeit nicht weiter berücksichtigt. Alternativ zu der oben gezeigten Anpassung war es auch möglich, die Spektren mit 2,1 Atomen Si/Al bei einem Abstand von 3,8 Å anstelle des Eisenrückstreuers anzupassen, was jedoch in einem größeren reduzierten Fehler (0,34 bzw. 0,18) resultierte. Auch dieses Ergebnis zeigt eine Sorption von mehrkernigen  $\text{Tc(IV)}$ -Clustern/Ketten an der Tonoberfläche und wird zusätzlich auch noch von den Ergebnissen der Röntgenbeugung, welche den Illit als Hauptsorptionsphase für Technetium vermuten lassen, unterstützt. Allerdings ist der Abstand um 0,2 Å länger als beispielsweise für  $\text{Pu(IV)}$  an Kaolinit [138]. Es ist noch wichtig anzumerken, dass für die oben gezeigte und diskutierte Anpassungen die empirischen Streupfade für Eisen und Silicium/Aluminium mit einer anderen Theorie berechnet wurden (McKale Wellentheorie anstelle der Feff-Rechnungen) als die von Sauerstoff und Technetium. Dies könnte vor allem im Fall des Si/Al-Rückstreuers den längeren Abstand erklären.

Für die Reduktion von  $\text{TcO}_4^-$  durch strukturelles Eisen(II) in Phyllosilikaten zeigten Peretyazhko et al. 2009, dass das vierwertige Technetium in den gebildeten Ferrihydrit eingebaut wird, was sich durch eine direkte Technetium-Eisen-Koordination bei 2,58 Å mit 0,17 Atomen Eisen zeigt. Zusätzlich wurde eine weitere Koordinationsschale mit Eisen mit 0,4 Atomen bei 3,49 Å angepasst [63]. Verglichen dazu zeigten Experimente mit Nontronit, welcher ebenfalls strukturelles Fe(II) enthält, die Ausbildung von  $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Ketten mit fünf Atomen Sauerstoff bei zwei Å, 1,5 Atome Technetium bei 2,58 Å sowie drei Atome Sauerstoff bei 3,22 Å [72]. Ein ähnliches Ergebnis zeigte sich

ebenfalls für die Reduktion von Tc(VII) durch verschiedene Sedimente. In diesem Fall zeigten die Spektren lediglich zwei Koordinationsschalen, eine mit fünf Atomen Sauerstoff bei zwei Å und eine bei 2,56 bis 2,58 Å mit Technetium mit einer mittleren Kettenlänge von zwei bis drei. Es wurde außerdem gezeigt, dass die Reduktionskinetik keinen Einfluss auf die Speziation des Technetiums hat [65].

Entsprechend der hier aufgeführten bereits publizierten Arbeiten wurde versucht, die Spektren ohne die Eisenkomponente anzupassen. Der Versuch ergab einen etwas größeren reduzierten Fehler (0,18, 223 ppm Tc). Weiterhin wurde versucht, die Spektren entsprechend der für TcO<sub>2</sub> erwarteten verzerrten Rutil-Struktur anzupassen [106, 132]. Dies führte jedoch zu physikalisch wenig sinnvollen Parametern und war somit nicht möglich.

Die hier gezeigte lokale Struktur des Technetiums in Form eines innersphärischen Sorptionskomplexes von mehrkernigen Tc(IV)-Clustern/Ketten an möglicherweise präzipitiertem oder strukturellem Eisen ist meinem Wissen nach bisher nicht in der Literatur beschrieben und bedarf zur Bestätigung weiterer Untersuchungen. Die kaum erkennbare Doppelhöckerstruktur in den XANES-Spektren (Abbildung V-51) unterstützt die Anpassung mit Eisen. Allerdings ist dieses Strukturmerkmal hier sehr viel schwächer ausgeprägt als bei den Dünnschliffproben, was auf eine andere Struktur schließen lässt. Die Qualität der Spektren lässt keine eindeutige Aussage zur Struktur zu. So könnte neben einem wie oben beschriebenen Sorptionskomplex auch noch ausgefallenes kettenförmiges TcO<sub>2</sub> vorliegen, wie es in der Literatur an verschiedenen Sedimenten und an Nontronit beschrieben wurde [65, 72].

Durch Modifikation des Probenhalters sollte es möglich sein, kleinere Probenmengen zu untersuchen, wodurch die Beladung mit Technetium erhöht werden könnte. Zusätzlich wäre es sinnvoll, die Spektren bei tiefen Temperaturen aufzunehmen. Beides würde in einem besseren Signal-zu-Rausch Verhältnis resultieren und damit möglicherweise zu einer eindeutigeren Interpretation der Daten führen. Zusätzlich wären  $\mu$ -EXAFS Messungen an Dünnschliffen besonders gut geeignet, um zu bestimmen, ob es sich um eine oder mehrere Technetiumspezies an der Tonoberfläche handelt.

## VI. Einfluss von Eisen(II)-haltigen Mineralien auf die Migration von Neptunium

### VI.1 Einleitung

Wie bereits zu Beginn dieser Arbeit erwähnt, sind neben den langlebigen Spaltprodukten auch Plutonium (Pu) und die minoren Actiniden von großer Bedeutung für den zeitlichen Verlauf der Radiotoxizität (Abbildung VI-1). Von den minoren Actiniden ist das langlebige Nuklid Neptunium-237 (Np) mit einer Halbwertszeit von  $2,14 \cdot 10^6$  Jahren von besonderer Bedeutung, da es sowohl während des Abbrandes entsteht als auch durch den Zerfall von  $^{241}\text{Am}$  während der Lagerung nachgebildet wird [3].

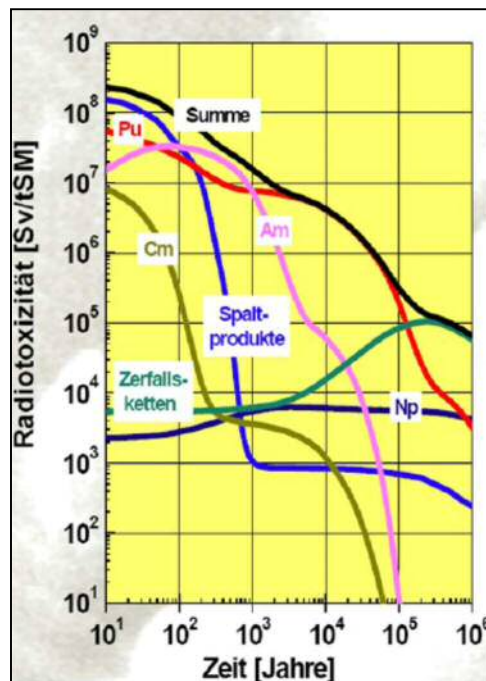
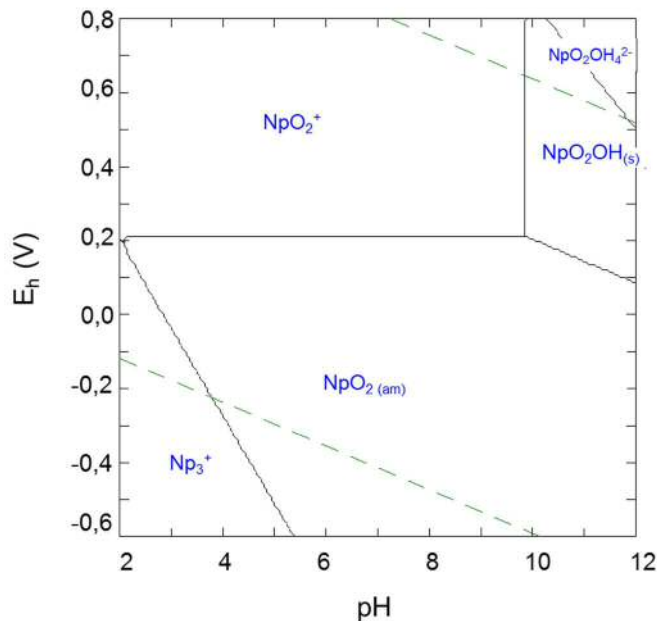


Abbildung VI-1: Zeitlicher Verlauf der Radiotoxizität [3]

Im Falle einer Freisetzung des Radionuklides aus den Lagerbehältern wird dessen Geochemie von der Oxidationsstufe bestimmt, wobei unter endlagerrelevanten Bedingungen lediglich zwei stabil sind, +IV und +V [21]. Abbildung VI-2 zeigt das  $E_h$ -pH Diagramm von  $10 \mu\text{M}$  Neptunium in  $0,1 \text{ M NaClO}_4$  Lösung. Für die Berechnung der Speziation mit den Programmen Hydra und Medusa [13] wurden auch in diesem Fall die thermodynamischen Konstanten der NEA Datenbank verwendet. Deutlich erkennt man die Stabilität der beiden bereits genannten Oxidationsstufen des Neptuniums, +IV unter



reduzierenden Bedingungen ( $E_h < 200$  mV) und +V unter aeroben Bedingungen ( $E_h > 200$  mV).

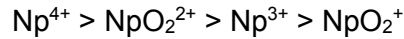


**Abbildung VI-2:**  $E_h$ -pH Diagramm von 10  $\mu$ M Np in 0,1 NaClO<sub>4</sub> bei 25°C, berechnet mit [13]

Auf Grund seiner hohen positiven Ladung liegt das fünfwertige Neptunium nicht als  $Np^{5+}$ , sondern hydrolysiert als Neptunylkation ( $NpO_2^+$ ), vor. Weitere Hydrolysereaktionen von  $Np(V)$  setzten erst ab pH-Werten größer neun ein [21, 139]. Durch seine hohe Löslichkeit von ca.  $4 \cdot 10^{-4}$  M (pH 7) [21], welche durch das  $Np_2O_5$  bestimmt wird [140] und der damit verbundenen Mobilität, ist das Neptunylkation eine der wichtigsten Spezies für die Langzeitsicherheitsanalyse eines potentiellen Endlagers.

Im Fall des vierwertigen Neptuniums liegt das freie  $Np^{4+}$  nur im pH-Bereich von Null bis eins vor. Danach hydrolysiert es schrittweise bis zum  $Np(OH)_{4(aq)}$  [139]. Auf Grund der geringen Löslichkeit des so gebildeten  $Np(OH)_{4(am)}$ , beziehungsweise  $NpO_2(am)$  von  $10^{-8,5}$  bis  $10^{-8,1}$  M sind  $Np(IV)$ -Spezies ähnlich wie bei Technetium immobil. Zusätzlich zeigt  $Np(IV)$  eine hohe Affinität zur Sorption an Mineraloberflächen [21, 139, 140]. Auch bei höheren pH-Werten nimmt die Löslichkeit nicht weiter zu. Somit bildet sich bei Neptunium keine anionische Hydroxo-Spezies ( $Np(OH)_5^-$ ) [140]. Auch bei Neptunium wird die Löslichkeit der jeweiligen Spezies von der Hydrolyse bestimmt. Wie bereits in Kapitel II.1 erläutert, kann diese von vielen Faktoren (Komplexierung, Temperatur, Ionenstärke) beeinflusst werden.

In Grundwässern spielt vor allem die Komplexierung mit Carbonat und Huminsäuren eine wichtige Rolle. Entsprechend der effektiven Ladung nimmt die Affinität zur Komplexbildung für die unterschiedlichen Oxidationsstufen des Neptuniums nach rechts hin ab [21, 139]:



Studien zur Sorption von einem  $\mu\text{M}$  Np(V) an dem Tonmineral Kaolinit zeigten, dass unter Stickstoffatmosphäre die Sorption des Neptuniums im pH-Bereich von sechs bis elf stetig bis auf 96% ansteigt. Unter aeroben Bedingungen mit einem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von  $10^{-3,5}$  atm zeigt sich ein Anstieg der Sorption im Bereich von pH sechs bis neun, mit einem Maximum von 54%. Ab pH-Werten größer neun fällt die Sorption auf 15 bis 20% ab. Dies ist auf die Ausbildung von Di- und Tricarbonatkomplexen ( $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ ,  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ ) des Neptuniums zurück-zuführen. Durch die negative Ladung der Komplexe werden sie von der negativ geladenen Mineraloberfläche bei höheren pH-Werten abgestoßen (siehe dazu auch Abschnitt V.2.1) [141]. Auch für die Sorption an Opalinuston zeigt sich der mobilisierende Effekt durch das Carbonat. So zeigte sich für acht  $\mu\text{M}$  Np(V) unter aeroben Bedingungen eine Sorption von ca. 60% bei pH acht bis 9,5, welche mit zunehmenden pH-Wert dann in Folge der Komplexierung mit Carbonat auf weniger als 40% abnimmt. Bei einem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von  $10^{-2,3}$  atm fällt die Sorption bei pH größer neun sogar bis auf null Prozent ab [142]. Auch Lieser et al. führten die geringe Sorption des fünfwertigen Neptuniums unter aeroben Bedingungen an unterschiedlichen Sedimenten mit  $K_d$ -Werten  $< 10$  g/l auf die Ausbildung des Monocarbonatkomplexes,  $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ , zurück [21].

Studien zum Einfluss von Huminsäuren auf die Sorption von Np(V) an Kaolinit zeigten unter anaeroben Bedingungen (Carbonat-frei), dass im pH-Bereich von sechs bis neun die Sorption des Neptuniums (1  $\mu\text{M}$ ) durch die Anwesenheit von Huminsäure leicht erhöht wird. Die Huminsäure sorbiert selbst an dem Tonmineral. Durch die Sorption des Neptuniums an der sorbierten Huminsäure findet man so eine Erhöhung der Sorption. Ab pH-Werten größer neun nimmt die Sorption durch die Ausbildung von Neptunium-Humatkomplexen ab. Unter aeroben Bedingungen zeigt sich bis pH acht kein Einfluss der Huminsäure. Danach liegt die Sorption lediglich bei 40%, verglichen mit 54% ohne Huminsäure. Auch dies ist auf die Ausbildung von Humatkomplexen zurückzuführen. Besonders stark ist dieser mobilisierende Effekt im Fall von Np(IV) zu sehen. Es wurde gezeigt, dass bei Anwesenheit von Huminsäuren 70 bis 90% des eingesetzten vierwertigen Neptunium (10  $\mu\text{M}$ ) in Lösung verbleiben, wohingegen es ohne diesen Zusatz in Folge der Übersättigung ausfällt [141]. Im Vergleich dazu zeigte sich bei der

Sorption von acht  $\mu\text{M}$  Np(V) an Opalinuston ein starker Einfluss des Hintergrundelektrolyten was den Effekt der Huminsäure betrifft. In synthetischem Porenwasser zeigte sich kein Unterschied in den Verteilungskoeffizienten. Bei Verwendung einer gesättigten Calcit-Lösung hingegen, zeigte sich, ähnlich wie bei den Experimenten mit Kaolinit, zunächst eine verstärkte Sorption (bis pH 7) und ab pH acht eine verringerte Sorption durch die Ausbildung ternärer Humat-Carbonatkomplexe [143].

## VI.2 Wechselwirkung von Radionukliden mit Fe(II)-Mineralien

Potentielle Wirtsgesteine eines Endlagers können zum Teil signifikante Mengen an Fe(II)-haltigen Mineralien, wie zum Beispiel Siderit und Pyrit im Fall von Opalinuston, enthalten. Weiterhin können im Verlauf der Lagerung auch Korrosionsphasen wie Grüner Rost und Magnetit auftreten. Diese Minerale können durch Redoxreaktion die Mobilität der Radionuklide im Wirtsgestein stark beeinflussen.

Wie bereits in Abschnitt III.1 gezeigt, enthält Opalinuston selbst Siderit (3,1 Gew.%) und Pyrit (1,0 Gew.%). Ortsaufgelöste Studien zur Speziation von an Opalinuston sorbiertem Neptunium haben gezeigt, dass das mobile  $\text{NpO}_2^+$  durch den im Ton enthaltenen Pyrit partiell zu Np(IV) reduziert wird [144]. Im Vergleich dazu ergaben Untersuchungen mit Pu(V), dass der Siderit für die Reduktion zu Pu(IV) verantwortlich ist [135]. Im Fall von Granit zeigten auch Beall et al., dass die im Granit enthaltenen Fe(II)-Minerale Biotit und Pyrit eine Reduktion von Np(V) zu Np(IV) verursachen [145].

Um ein genaueres Prozessverständnis bezüglich des Einflusses der in natürlich vorkommenden Gesteinsformationen enthaltenen Fe(II)-Mineralien auf die Mobilität von Radionukliden zu erlangen, sind Studien an den Reinphasen notwendig. Die wichtigsten Minerale auf die hier im Folgenden kurz eingegangen werden soll, sind der Grüne Rost (ein gemischt-valentes Eisenhydroxid mit Schichtstruktur), Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) und Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ). Sie sind sowohl als Korrosionsphasen im Nahfeld als auch als natürlich vorkommende Minerale im Fernfeld eines Endlagers für die Immobilisierung mobiler Radionuklide ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{NpO}_2^+$ ,  $\text{PuO}_2^+$ ,  $\text{TcO}_4^-$ ) von besonderer Bedeutung.

Grüner Rost ist ein gemischt-valentes Fe(II)/Fe(III)-Hydroxid, welches verschiedene Anionen in seinen Zwischenschichten einlagern kann [146, 147, 148]. Im Fall von Uran (U) zeigten Edward et al. die Bildung von  $\text{UO}_2$  Nanopartikeln bei der Reaktion des Minerals mit  $\text{UO}_2^{2+}$  [146]. Für Neptunium(V) wurde ebenfalls eine Reduktion zu Np(IV) nachgewiesen und die Bildung von Goethit in Folge der Reaktion gezeigt. Auch nach der

Oxidation mit Sauerstoff verbleibt der Großteil des Neptuniums vierwertig, was auf einen Einbau in das Goethit-Kristallgitter hindeutet [147, 148]. Pepper et al., zeigten dass Tc(VII) zu Tc(IV) reduziert wird. Wie auch im Falle des Neptuniums verbleibt der Großteil des Technetiums nach Oxidation des Reaktionsproduktes vierwertig, was auf einen Einbau in das Reaktionsprodukt hindeutet [149]. Es ist an dieser Stelle noch anzumerken, dass die in den Zwischenschichten eingelagerten Anionen einen großen Einfluss auf die Reaktivität des Minerals ausüben [148].

Studien an Magnetit, ein gemischt-valentes Fe(II)/Fe(III)-Oxid, zeigten für Neptunium, Plutonium und Technetium eine quantitative Reduktion der Radionuklide im neutralen pH-Bereich [150-153]. Im Fall von Neptunium wurde durch Flüssig-Flüssig-Extraktion gezeigt, dass Np(IV) die dominierende Oxidationsstufe nach der Reduktion ist [150, 151]. Für Plutonium und Technetium zeigte die Röntgenabsorptionsspektroskopie die Dominanz von Pu(III) und Tc(IV) sowie die Bildung von Oberflächenkomplexen anstelle einer Ausfällung [152, 153].

Im Vergleich zu den bisher dargestellten Mineralien berichten Thorpe und McBeth et al., dass 25 bis 34% des Technetiums nach der Reaktion mit biogenem Siderit in Lösung verbleiben. Die Autoren führen dies auf die Ausbildung von Tc(IV)-Carbonatkomplexen zurück [153, 154]. Spektroskopisch konnte in beiden Fällen die Bildung von polymerem TcO<sub>2</sub> gezeigt werden. Für Uran zeigte sich an synthetischen Siderit-Dünnschliffen (Dicke 1 µm), dass bei pH sieben ca. 64% des Urans am Mineral sorbieren. Bei den Versuchen bei pH neun zeigte sich dagegen lediglich sechs Prozent Sorption. Der Grund hierfür ist wiederum die Bildung von Carbonatkomplexen, welche die Reaktion mit dem Mineral unterdrücken. Mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurde eine partielle Reduktion von U(VI) zu U(IV) gezeigt [155, 156].

Abschließend sollen noch einige Studien zur Reaktivität des Minerals Pyrit vorgestellt werden. Für Technetium zeigten Studien an Pyritpulver eine vollständige Reduktion des Pertechnetatanions zu Tc(IV) an der Mineraloberfläche. Auch im Überstand konnte nur vierwertiges Technetium nachgewiesen werden [24]. Scott et al. zeigten, dass die Sorption von U(VI) sehr stark von der Pyritoberfläche abhängt. So zeigte gealterter, zum Teil oxidiertes Pyrit nur eine geringe Sorption von Uran, wohingegen „frischer“ Pyrit eine hohe Sorption von U(VI) aufwies. Mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie konnte auch eine partielle Reduktion zu U(IV) gezeigt werden [157]. Descostes et al. zeigten, dass die Sorption an gemörsertem Pyrit bei pH 5,5 100% beträgt und danach wieder auf Grund der Carbonatkomplexierung abnimmt. Die Autoren postulieren weiterhin die

Bildung von  $\text{UO}_2$  Nanopartikeln und zeigten ebenfalls mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie die partielle Reduktion von  $\text{UO}_2^{2+}$  zu  $\text{U(IV)}$  [158].

Im Rahmen dieses Kapitels werden die Ergebnisse der Reaktion von Neptunium(V) mit synthetischem Mackinawit dargestellt. Mackinawit, tetragonales  $\text{FeS}$ , ist ein wichtiger Vorläufer von Pyrit und entsteht in der Natur durch die Reaktion von gelöstem  $\text{Fe}^{2+}$  und Sulfid. Auf Grund seiner hohen Reaktivität und großen spezifischen Oberfläche ist Mackinawit ein interessanter Kandidat für die Immobilisierung von Radionukliden.

### VI.3 Experimentelles

Alle in den Versuchen verwendeten Chemikalien hatten analytischen Standard und wurden von Alfa Aesar, Fluka, Merck, Roth oder Sigma Aldrich erworben. Das in der Inertgasbox verwendete Argon (Westfalen AG) wies eine Reinheit von 99,996% auf. Für alle Versuche wurde entionisiertes Wasser einer Milli-Q-Anlage (Millipore) verwendet.

Alle im Folgenden beschriebenen Experimente wurden in einer Inertgasbox (Unilab, MBraun) unter Argonatmosphäre durchgeführt ( $\text{O}_2$ -Gehalt  $\leq 15$  ppm). Um möglichst allen Sauerstoff aus dem verwendeten Wasser zu entfernen, wurde dieses zunächst für vier bis fünf Stunden gekocht und anschließend für ca. drei Stunden Argon durchgeleitet.

#### VI.3.1 Radionuklidstammlösungen

Eine Beschreibung der verwendeten Technetiumstammlösungen ist Kapitel III.2.1 zu entnehmen.

Zur Herstellung der Neptunium-237-Stammlösung wurde festes Neptuniumoxid zunächst in siedendem Königswasser gelöst. Die Abtrennung von Plutonium (Pu), Americium (Am) und Protactinium (Pa) erfolgte mittels Anionenaustauschchromatographie. Auf einer ersten Glassäule ( $150 \times 4 \text{ mm}^2$ ), gefüllt mit Dowex AG 1-X8 (Bio-Rad Laboratories, Hercules), wurden zunächst  $^{239}\text{Pu}$  und  $^{241}\text{Am}$  durch Zugabe von 0,2 M  $\text{NH}_4\text{I}$  in acht M  $\text{HCl}$  abgetrennt und anschließend selektiv das Neptunium mit 0,05 M  $\text{HF}$  in vier M  $\text{HCl}$  eluiert. Auf einer zweiten Säule (gleiche Abmaße und Säulenmaterial) wurde Neptunium selektiv mit fünf M  $\text{HCl}$  eluiert und so von  $^{233}\text{Pa}$  abgetrennt. Um die gewünschte Oxidationsstufe +V einzustellen, wurde die Neptuniumstammlösung zunächst mehrfach mit ein M  $\text{HClO}_4$  abgeraucht und so alles

Neptunium in die sechswertige Form überführt. Anschließend wurde dann etwas festes Natriumnitrit zugesetzt und so Np(VI) zu Np(V) reduziert [159]. Die Oxidationsstufe wurde mit Hilfe der UV/VIS Spektroskopie (Cary 50 Bio, Varian) überprüft und die Konzentration mittels  $\gamma$ -Spektroskopie unter Verwendung der Linien bei 29,4 und 86,5 keV zu  $\sim 4 \cdot 10^{-2}$  M bestimmt.

### **VI.3.2 Mineralsynthese und Batchexperimente**

Die Mineral Synthese erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von Mullet und Moyes [160, 161] und wurde wie auch die Charakterisierung bereits anderweitig detailliert beschrieben [92, 162]. Alle Proben wurden in Batchexperimenten, wie unter IV.2 beschrieben, präpariert. Eine genaue Auflistung der Probendetails befindet sich in Tabelle VI-1.

Die ersten beiden Proben dienten der Untersuchung, welchen Einfluss der Hintergrundelektrolyt auf die Sorption von Np(V) an Mackinawit hat. Der zweite Probensatz wurde für die spektroskopischen Untersuchungen der Speziation des Neptuniums nach der Reaktion mit Mackinawit präpariert. Die Aktivitätsbestimmung erfolgte mittels  $\gamma$ -Spektroskopie (Linien bei 29,4 und 86,5 keV).

**Tabelle VI-1:** Experimentelle Details zu den durchgeführten Experimenten mit  $^{237}\text{Np}$ 

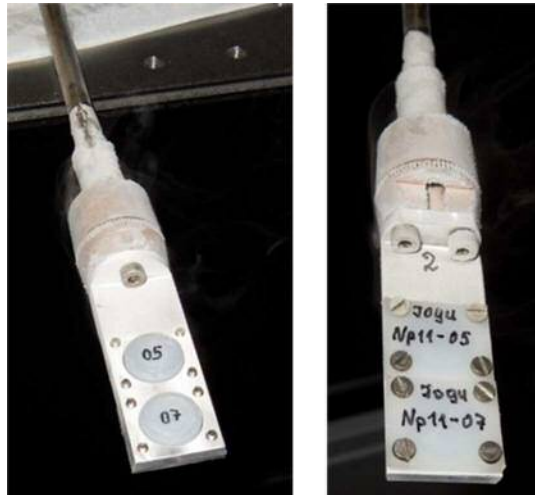
[NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup> ] ( $\mu\text{M}$ )	pH	E <sub>h</sub> (mV)	[FeS] (g/l)	Beladung (ppm)	Kontakt- zeit	Medium
13	7,1	130	3,3	-	4 d	PW*
	6,9	144	3,2	-		0,1 M NaClO <sub>4</sub>
500	5,0	-	4,0	32000	4 d	0,1 M NaClO <sub>4</sub>
	6,0	-				
88	5,2	0		5000		
33	5,2	0	2600			
14	5,1	-	3,0	1000		
	8,1	-				
9	5,2	40	720			
5	5,1	-	4,0	270		
	8,1	-				
20	4,2	-10	-	-		

\*PW = Porenwasser (siehe Kap. III.1)

### VI.3.3 Spektroskopische Untersuchungen

#### VI.3.3.1 Probenpräparation

Ziel der spektroskopischen Untersuchungen war die Bestimmung der Speziation des Neptuniums nach der Reaktion mit synthetischem Mackinawit. Hierfür wurden die Neptuniumkonzentration (5 - 500  $\mu\text{M}$ ) und der pH-Wert (5 und 8) variiert. Die Details sind Tabelle VI-1 zu entnehmen. Nach Abschluss der Batchexperimente wurde der Feststoff in der Inertgasbox unter Ar-Atmosphäre getrocknet und gemörsert. Das Pulver wurde dann in Probenhalter aus Polyethylen gefüllt und diese anschließend versiegelt (Abbildung VI-3). Alle Arbeitsschritte wurden in der Inertgasbox durchgeführt.



**Abbildung VI-3:** Verwendeter Probenhalter

Anschließend wurden die Proben in einem anaeroben Transportbehälter (Anaerobic jar, schuett-biotec GmbH) unter Ar-Atmosphäre an die INE Beamline (INE = Institut für Nukleare Entsorgung) der Synchrotron Radiation Facility ANKA (ANKA = Angströmquelle Karlsruhe) transportiert.

### **VI.3.3.2 Messungen an der Beamline und Datenauswertung**

Die INE-Beamline ist mit einem Doppelkristall-Monochromator mit vier unterschiedlichen Kristallpaaren ausgestattet (Si(111), Si(311), Ge(220), Ge(422)), wobei in unserem Experiment die Ge(422)-Kristalle verwendet wurden. Zwei Rhodium beschichtete Spiegel dienen zur Bündelung und Fokussierung des Strahls. Zur Detektion wird ein Fünf-Pixel LEGe Festkörperdetektor verwendet. Weiterhin ist die Beamline mit einem N<sub>2</sub>-Kryostaten zur Kühlung der Proben auf 77 K ausgestattet [163]. Der Ringstrom betrug während der Messungen zwischen 40 und 180 mA. Alle Messungen erfolgten im Fluoreszenzmodus bei einem Winkel von 45° zwischen Probe und dem eingehenden Strahl. Pro Probe wurden bis zu 11 Absorptionsspektren an der Np L<sub>III</sub>-Kante aufgenommen. Simultan wurde für die Energiekalibrierung ebenfalls das Absorptionsspektrum einer Yttriumfolie (Y) in Transmission gemessen. Für die Energiekalibrierung wurde das Maximum in der ersten Ableitung (17038 eV) des Yttriumspektrums verwendet [88].



Abbildung VI-4 zeigt den einen Ausschnitt des oben beschriebenen Aufbaus. Die Auswertung der Spektren erfolgte in der gleichen Weise, wie es bereits unter III.6, IV.7 und IV.8 für Technetium beschreiben wurde.



**Abbildung VI-4:** Experimenteller Aufbau an der INE-Beamline an ANKA; 1: Kryostat, 2: Fester zum Probenraum, 3: Festkörperdetektor

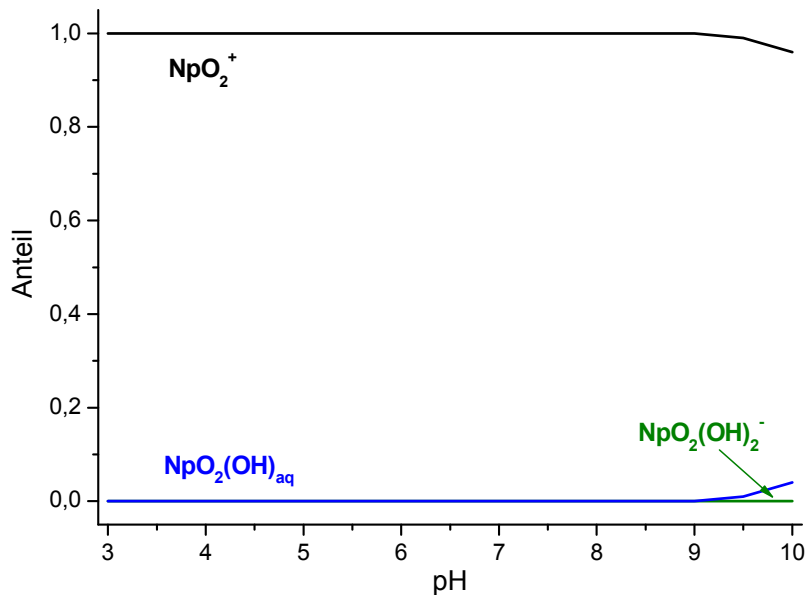
Zur Berechnung der empirische Streuparameter wurde das Programm FEFF 8.20 verwendet [104] und die Erstellung der Feff-Dateien erfolgte hier ebenfalls unter Berechnung selbstkonsistenter Streupotentiale (SCF = self consistent field). Als Modellsubstanzen dienten  $\text{NpO}_2$ ,  $\text{NpOS}$  und  $\text{FeUS}_3$  [164, 165, 166] um zwischen einer Ausfällung von Neptuniumdioxid, einem Oberflächensorptionskomplex oder dem Einbau in die Mineralphase zu unterscheiden.

## VI.4 Ergebnisse und Diskussion

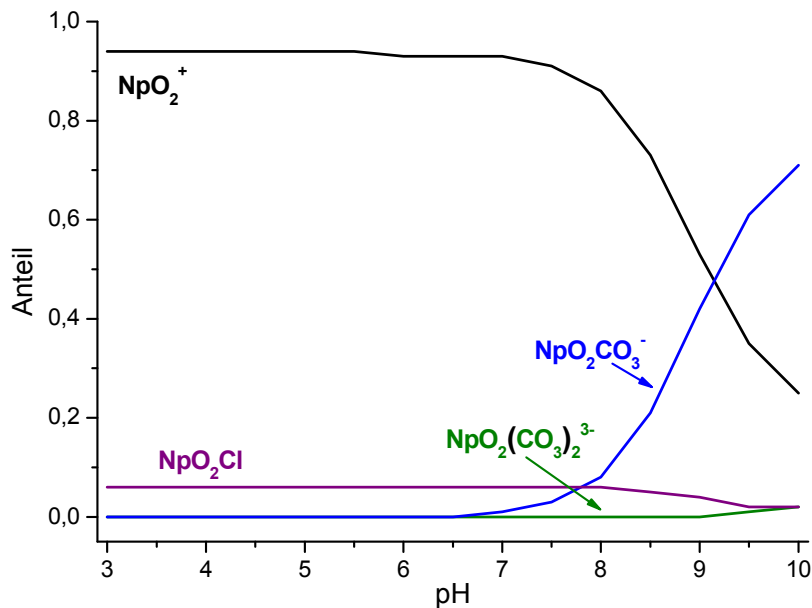
### VI.4.1 Einfluss des Hintergrundelektrolyten

Ein wichtiger Faktor, der zum Teil einen großen Einfluss auf die Sorption nehmen kann, ist die Wahl des Hintergrundelektrolyten. Grund dafür ist die Änderung der Speziation der Radionuklide in Lösung. Im Medium 0,1 M  $\text{NaClO}_4$  dominiert über den gesamten pH-Bereich das Neptunyl-Kation die Speziation in Lösung, da das Perchloratanion nicht komplexierend wirkt (Abbildung VI-5). In Fall von Porenwasser nehmen ab einem pH-Wert größer acht die Carbonatkomplexe stark zu (Abbildung VI-6). Die von Visual

Minteq [122] für die Rechnung verwendeten thermodynamischen Konstanten stammen aus [140] und den NIST Datenbanken (NIST = National Institute of Standards and Technology) 46.6 und 46.7.



**Abbildung VI-5:** Speziation von 10  $\mu\text{M}$  Np in 0,1 M  $\text{NaClO}_4$  Lösung bei 25°C, berechnet mit [122]



**Abbildung VI-6:** Speziation von 10  $\mu\text{M}$  Np in OPA Porenwasser bei 25°C, berechnet mit [122]

Der Versuch zeigte, dass unabhängig von der Wahl der Hintergrundelektrolyten unter den hier gewählten experimentellen Bedingungen in beiden Fällen kein Neptunium mehr in Lösung nachgewiesen werden kann. Vergleicht man die Speziation des Neptuniums in Lösung (Abbildung VI-5, Abbildung VI-6) so erkennt man, dass sowohl im Medium

Natriumperchlorat wie auch in Porenwasser bei pH sieben ausschließlich das  $\text{NpO}_2^+$  in Lösung vorliegt, was die identischen Ergebnisse erklärt.

## VI.4.2 Spektroskopische Untersuchungen

Frühere Arbeiten haben bereits gezeigt, dass sowohl die Neptunium-konzentration (500  $\mu\text{M}$  - 5 pM), der pH-Wert (5 - 10) und die Mineralmenge (1 bis 20 g/l) keinen Einfluss auf die Reaktion von  $\text{NpO}_2^+$  mit Mackinawit hat. Weiterhin wurde auch gezeigt, dass die Reaktion sehr schnell verläuft [92, 162].

Ziel dieser Untersuchung war es, die Reduktion von Np(V) zu Np(IV) auch bei geringen Neptuniumkonzentrationen (5 – 88  $\mu\text{M}$ ) nachzuweisen, wie sie bereits für eine Konzentration von 500  $\mu\text{M}$  gezeigt wurden [92, 162]. Zusätzlich sollte die lokale Struktur des Neptuniums an der Mineraloberfläche bestimmt werden, um zwischen einer Ausfällung und einem Oberflächenkomplex zu unterscheiden.

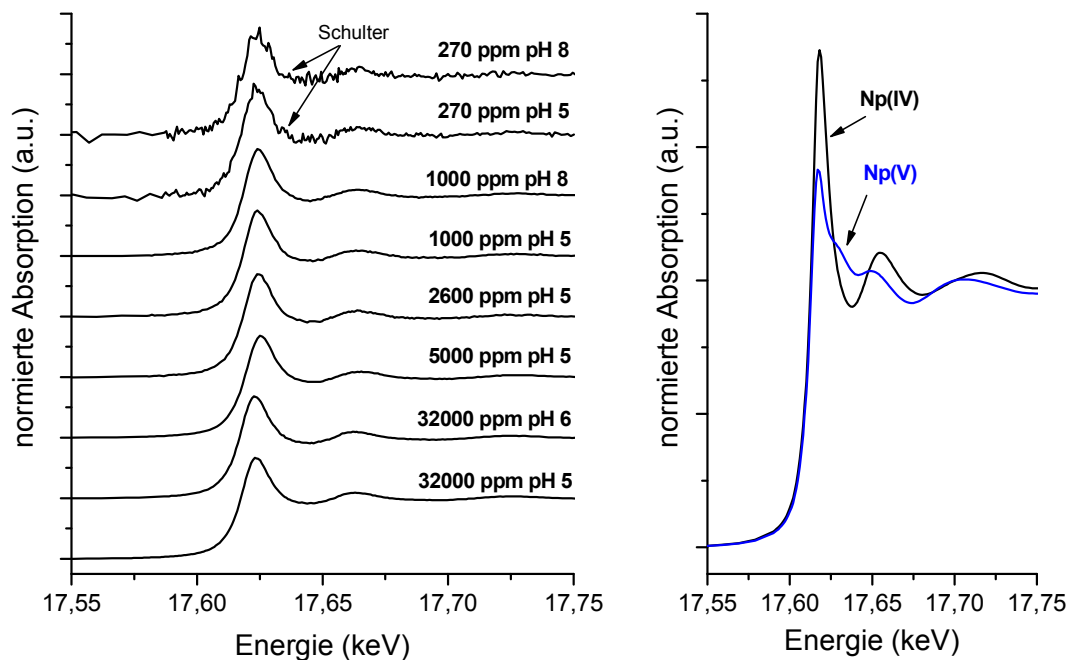
### VI.4.2.1 XANES Untersuchungen

Der Nahkantenbereich des Absorptionsspektrums enthält Informationen über die Oxidationsstufe des Neptuniums. Sowohl die Lage der Absorptionskante, definiert als erstes Maximum der ersten Ableitung als auch die Struktur sind charakteristisch für die jeweiligen Oxidationsstufen [88, 167, 168]. Eine Auflistung der wichtigsten Einzelheiten der Proben ist in Tabelle VI-2 zusammengestellt.

**Tabelle VI-2:** Auflistung der Probendetails, die Kontaktzeit betrug vier Tage und die  $E_h$ -Werte lagen zwischen 0 und 40 mV

Probe	$[\text{NpO}_2^+] \mu\text{M}$	pH	$[\text{FeS}] \text{ (g/l)}$	% Np an FeS
270 ppm	5	5,1	4	99 (0)
		8,1		99 (0)
1000 ppm	14	5,1	3	100 (0)
		8,1		100 (0)
2600 ppm	33	5,2	3	100 (0)
5000 ppm	88	5,2	4	100 (0)
32000 ppm	500	5,0	4	99 (0)
		6,0		100 (0)

In Abbildung VI-7 sind die XANES-Spektren aller Proben gezeigt. Bei den Proben mit einer Neptuniumbeladung von 270 ppm deutet sich eine Schulter an. Allerdings ist zu beachten, dass diese Spektren stark verrauscht sind. Bei den anderen Spektren zeigt sich die Schulter nicht. Vergleicht man die gemessenen Spektren und die daraus bestimmten Absorptionskanten mit Np(V)- und Np(IV)-Referenzspektren [167, 168], zeigt sich, dass des eingesetzten Np(V) vollständig zu Np(IV) reduziert wurde (Abbildung VI-7, Tabelle VI-3). Der Fehler der Absorptionskanten wurde mit zwei eV abgeschätzt. Somit konnte die bisher lediglich vermutete Reduktion auch bei mikromolaren Neptuniumkonzentrationen spektroskopisch nachgewiesen werden [92].



**Abbildung VI-7:** Np  $L_{III}$ -Kante XANES-Spektren der Proben (links) und der Np(V) und Np(IV) Referenzspektren (rechts) [168]

**Tabelle VI-3:** Auflistung der bestimmten Absorptionskanten der Proben sowie der Referenzen [167], die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder

Probe / Spezies	Absorptionskante (eV)
270 ppm Np, pH 8	-
270ppm Np, pH 5	17619 (2)
1000 ppm Np, pH 8	17619 (2)
1000 ppm Np, pH 5	17619 (2)
2600 ppm Np, pH 5	17619 (2)
5000 ppm Np, pH 5	17619 (2)
32000 ppm Np, pH 6	17618 (2)
32000 ppm Np, pH 5	17619 (2)
Np(IV) [167]	17618,2
Np(V) [167]	17616,2

An dieser Stelle ist es noch wichtig anzumerken, dass die Probe mit 720 ppm auf Grund technischer Probleme während der Messzeit nicht gemessen werden konnte. Im Fall der Probe mit 20  $\mu\text{M}$  Np(V) in einem Acetat-Puffer sollte das Neptunium an Mackinawit während dessen Herstellung mitgefällt werden. Durch die hohe Acetatkonzentration blieb die Mitfällung durch die Bildung von Acetatkomplexen jedoch aus. Ein weiterer Versuch mit Hilfe eines nicht-komplexierenden Puffers (MES = 2-Morpholinoethansulfon-säure) anstelle von Acetat schlug ebenfalls fehl, da in diesem Fall kein Mackinawit im Reaktionsprodukt nachgewiesen werden konnte.

Verglichen mit früheren Studien zur Reaktion von Np(V) mit synthetischem FeS von Livens und Moyes et al. bestätigen diese Versuche die bereits gezeigte Reduktion im millimolaren Konzentrationsbereich [116, 161]. Allerdings unterscheidet sich das Sorptionsverhalten gravierend. In den beiden genannten Studien sorbierten nur ca. 10% des eingesetzten Neptuniums an FeS, wohingegen bei den hier gezeigten Experimenten auch bei mM Konzentrationen fast kein Neptunium im Überstand mehr nachgewiesen werden konnte.

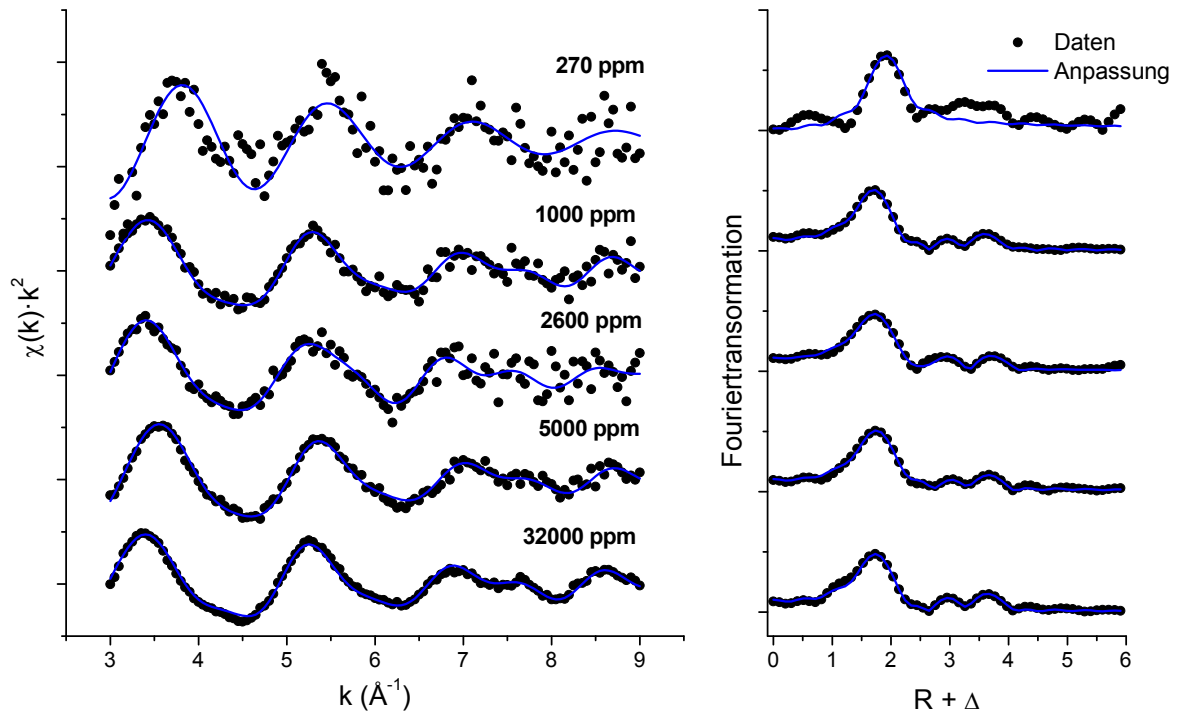
## VI.4.2.2 EXAFS-Untersuchung

### VI.4.2.2.1 Einfluss der Neptuniumkonzentration

Aus EXAFS-Spektren kann die lokale Struktur des Neptuniums an der Mackinawitoberfläche bestimmt werden. So ist es möglich, zwischen einer Ausfällung

von  $\text{NpO}_2$  oder einem inner- oder außersphärischen Sorptionskomplex zu unterscheiden.

Zunächst wurde der Einfluss der Neptuniumkonzentration im Bereich von fünf bis 500  $\mu\text{M}$  bei einem pH-Wert von fünf untersucht (Tabelle VI-1). In Abbildung VI-8 sind die  $k^2$ -gewichteten Np  $L_{III}$ -Kante EXAFS-Spektren und die zugehörigen Fouriertransformierten dargestellt. Mit Ausnahme der Probe mit 270 ppm Neptunium, zeigen alle Proben einen sehr ähnlich Verlauf der Spektren und drei Peaks in den Fouriertransformierten. Auffällig ist die Schulter bei ca.  $7,5 \text{ \AA}^{-1}$ . Bei der Probe mit 270 ppm konnte auf Grund des starken Rauschens nur die erste Koordinationsschale angepasst werden. Die Probe mit 2600 ppm zeigt einen breiteren zweiten Peak bei ca.  $3,5 \text{ \AA}$  in der Fouriertransformierten verglichen mit den übrigen Proben (1000, 5000, 32000 ppm). Dies könnte auf eine andere chemische Umgebung des Neptuniums hinweisen. Allerdings ist hier anzumerken, dass durch technische Probleme der Ringstrom während der Messung nur zwischen 70 und 40 mA betrug, verglichen mit 180 bis 80 mA bei den anderen Proben. Da das Spektrum in Folge dessen stärker verrauscht ist, kann nicht eindeutig gesagt werden, ob in diesem Fall eine andere lokale Struktur vorliegt. Da jedoch die Probe mit 1000 ppm nahezu den gleichen Spektrenverlauf zeigt wie die Proben mit 5000 und 32000 ppm, erscheint die Vermutung einer anderen Struktur unwahrscheinlich.



**Abbildung VI-8:**  $k^2$ -gewichtete Np  $L_{III}$ -Kante EXAFS Spektren (links) und die zugehörigen Fouriertransformierten (rechts) für unterschiedliche Np Beladungen bei pH 5; • Messpunkte; — Anpassung

Mit Hilfe der Fourierfilterung des Peaks bei 3,8 Å konnte gezeigt werden, dass es sich dabei um einen Rückstreuer mit hoher Massenzahl handeln muss und wurde daher mit Neptunium angepasst. Zunächst wurde versucht, die Spektren mit nur einer der verwendeten Modellsubstanzen ( $NpO_2$ ,  $NpOS$ ,  $FeNpS_3$ ) anzupassen. Dies führte jedoch in keinem Fall zu einer adäquaten Wiedergabe der extrahierten Spektren. Daraufhin wurden die Streupfade von Sauerstoff und Neptunium aus der Struktur des  $NpO_2$  sowie der des Schwefels aus der Struktur des  $NpOS$  zur Anpassung verwendet. Die beste Anpassung der Spektren ergaben sieben bis neun Atome Sauerstoff bei 2,28 bis 2,30 Å, vier bis sechs Atome Neptunium bei ca. 3,75 bis 3,83 Å sowie ein bis 3,5 Atome Schwefel bei ca. 3,5 bis 3,6 Å. Auf Grund der sehr geringen Beladung von lediglich 270 ppm konnte für diese Probe nur die erste Schale mit 7,5 Atomen Sauerstoff bei 2,34 Å angepasst werden. Der Abstand ist etwas länger als bei den anderen Proben, allerdings muss auch hier das schlechte Signal-zu-Rausch Verhältnis bei der Interpretation mit berücksichtigt werden und auch der Wert für  $\Delta E_0$  weicht deutlich ab. Eine Auflistung aller Parameter der Anpassung befindet sich in Tabelle VI-4.

**Tabelle VI-4:** Parameter der EXAFS Anpassungen zur Messreihe Konzentrationsabhängigkeit, die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder

Probe	Schale	N	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$ (eV)	red. Fehler
32000 ppm Np pH 5	O	7,5 (3)	2,302 (4)	0,0107 (7)	-3,4 (1)	0,003
	S	1,7 (6)	3,534 (28)	0,0089 (42)	-9,0 (2)	
	Np	5,9 (9)	3,786 (7)	0,0113 (18)	-3,4 (1)	
5000 ppm Np pH 5	O	8,3 (4)	2,285 (4)	0,0125 (9)	-0,6 (2)	0,007
	S	1,1 (4)	3,553 (78)	0,0109 (58)	-2,7 (2)	
	Np	3,9 (9)	3,758 (10)	0,0089 (27)	-0,6 (2)	
2600 ppm Np pH 5	O	9,1 (1,0)	2,302 (13)	0,0143 (20)	-3,2 (4)	0,036
	S	3,5 (7)	3,494 (35)	0,0089 (27)	-8,7 (1,6)	
	Np	4,0 (2,1)	3,840 (26)	0,0085 (61)	-3,2 (4)	
1000 ppm Np pH 5	O	7,8 (5)	2,277 (7)	0,0109 (80)	-4,8 (3)	0,017
	S	1,0 (6)	3,603 (11)	0,0096 (80)	-1,5 (4)	
	Np	4,2 (1,3)	3,734 (13)	0,0080 (34)	-4,8 (3)	
270 ppm Np pH 5	O	7,5 (6)	2,338 (14)	0,0094 (15)	9,2 (5)	0,116
NpO <sub>2</sub> [169]	O	8,0	2,35			
	MS	24,0	3,71	-	-	-
	Np	12,0	3,84			

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Neptuniumkonzentration innerhalb der experimentellen Bedingungen keinen Einfluss auf die Bildung des Reaktionsproduktes hat.

Das hier gezeigte Ergebnis lässt sich wie folgt erklären: Das NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ion wird nahe der Mackinawit-Oberfläche zu Np(IV) reduziert und bildet infolge dessen mehrkernige Np(IV)-Cluster, welche dann über das Sulfid mit der Mineraloberfläche wechselwirken. Unterstützt wird diese Theorie von mehreren Tatsachen. Zum einen ist Mackinawit Sulfid terminiert [170] und zum anderen hat sich bereits in anderen Studien die Affinität von Neptunium zu Sulfid gezeigt [144, 145, 171, 172].

Verglichen mit bereits publizierten Studien zur Reaktion von Neptunium mit Mackinawit weichen die hier gezeigten Resultate deutlich von den Früheren ab. Dort wurde zwar ebenfalls eine vollständige Reduktion des eingesetzten NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Kations gefunden, allerdings verblieben 90% des eingesetzten Neptuniums ( $[Np(V)]_i = 0,27 - 2,74$  mM, neutraler pH) in Lösung. Die EXAFS-Untersuchungen zeigten neben der ersten



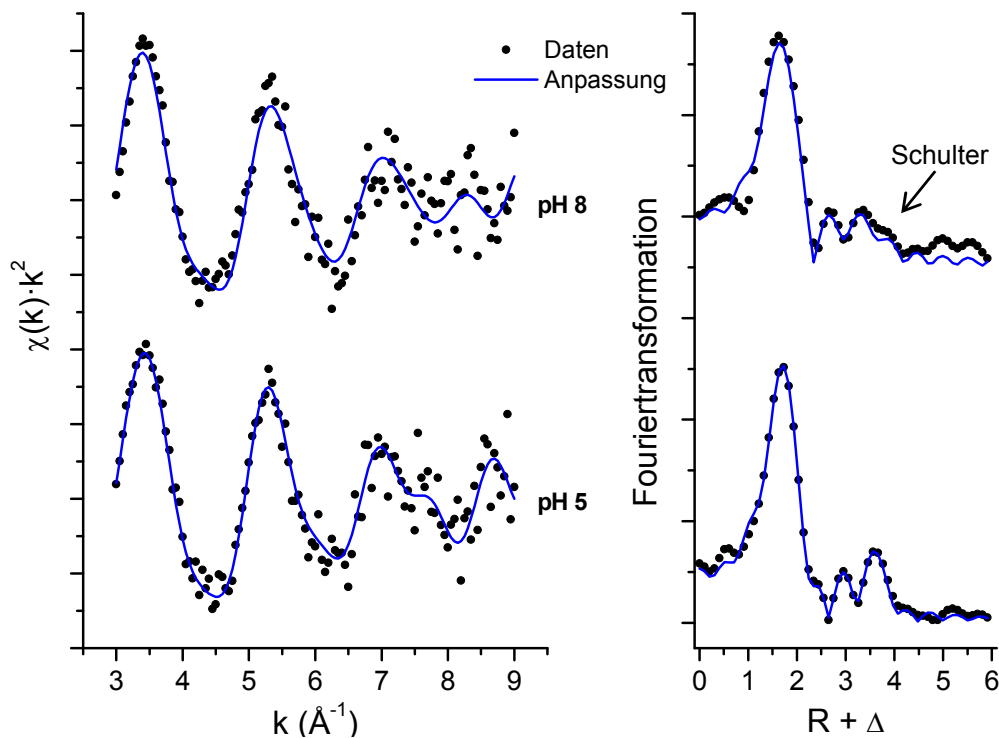
Sauerstoffschale bei 2,25 Å eine direkte Koordination mit Schwefel bei 2,63 Å, welche auf einen innersphärischen Sorptionskomplex schließen lässt [116, 161]. Weiterhin wurden auch noch zwei Koordinationsschalen mit Eisen bei 3,9 und 4,1 Å angepasst [161]. Eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche Verhalten könnte in der Mineralsynthese selbst liegen. In Studien mit Pyrit hat sich gezeigt, dass die Präparation des Minerals einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis der Studie haben kann [157]. Neptunium zeigt ein abweichendes Verhalten gegenüber Mackinawit als beispielsweise Uran oder Plutonium. Beide werden durch das Mineral in ihre vierwertige Oxidationsstufe überführt, bilden jedoch keine Oberflächenkomplexe aus und fallen dann auf Grund ihrer geringen Löslichkeit als  $U_3O_8$  oder  $U_4O_9$ , beziehungsweise  $PuO_2$  aus [152, 173].

Es sei hier noch angemerkt, dass es auch möglich war, die Spektren anstelle des Schwefels mit ein bis zwei Atomen Eisen oder einer Mehrfachstreuung mit 24 Atomen Sauerstoff anzupassen. Die reduzierten Fehler waren in diesen Fällen den hier gezeigten sehr ähnlich. Die Anpassung mit Eisen entspräche einer Struktur wie sich bereits für Technetium in Abschnitt V.4.2.3 diskutiert wurde, die Sorption von mehrkernigen Np(IV)-Clustern an der Mineraloberfläche, welche bevorzugt an Eisen binden. Die Anpassung mit der Mehrfachstreuung entspricht einer Ausfällung von  $NpO_2$ , wie sie bereits für Uran und Plutonium gezeigt wurde. Basierend auf den oben diskutierten Argumenten erscheinen diese beiden Varianten der Anpassung jedoch weniger wahrscheinlich. Es wäre jedoch möglich, dass hier mehrere Strukturen nebeneinander vorliegen, ein Sorptionskomplex und ausgefallenes Neptuniumdioxid.

#### VI.4.2.2.2 Einfluss des pH-Wertes

Wie bereits gezeigt wurde, hat der pH-Wert im Bereich von fünf bis 10 keinen Einfluss auf die Sorption von Neptunium an Mackinawit [92, 162]. Um zu prüfen, ob der pH-Wert einen Einfluss auf die Koordination des Neptunioms an der Mineraloberfläche hat, wurden Proben mit Beladungen von 270, 1000 und 32000 ppm Neptunium bei pH-Werten von fünf und acht präpariert. Im Fall der Probe mit 32000 ppm war dies aus präparativen Gründen nicht möglich, sodass sich der pH dieser Probe lediglich auf sechs einstellen ließ. Da zwischen den Spektren der Proben mit pH fünf und sechs (32000 ppm Np) kein Unterschied festgestellt wurde und bei den Proben mit 270 ppm durch die sehr geringe Beladung das Rauschen zu stark war, um eine Anpassung der Spektren durchzuführen, wird im Folgenden nur auf die beiden Proben mit 1000 ppm bei pH fünf und acht eingegangen.

In Abbildung VI-9 sind die  $k^2$ -gewichteten Neptunium  $L_{III}$ -Kante EXAFS-Spektren mit den zugehörigen Fouriertransformierten dargestellt. Anders als im Falle der verschiedenen Neptuniumkonzentrationen zeigt sich hier eine Änderung im Spektrum. Die charakteristische Schulter-Struktur bei ca.  $7,5 \text{ \AA}^{-1}$ , welche bei allen Proben mit pH fünf auftritt, ist bei der Probe mit pH acht nicht zu erkennen. Jedoch ist das Rauschen in der Probe mit pH acht stärker ausgeprägt. Somit wäre es denkbar, dass die Schulter-Struktur daher nicht so deutlich zu erkennen ist. Vergleicht man die Fouriertransformierten zeigen sich in beiden Fälle jeweils drei Peaks, allerdings ist der zweite Peak bei der Probe mit pH acht zu einem kürzeren Abstand hin verschoben ( $3,1 \text{ \AA}$ , verglichen mit  $3,5 \text{ \AA}$ ) und der dritte Peak zeigt eine Schulter, was auf eine weitere Koordinationsschale schließen lässt. Auch hier war es nicht möglich das Spektrum mit nur einer der Modellsubstanzen anzupassen. Daher wurden die empirischen Streupfade für Sauerstoff und Neptunium aus der Struktur des  $\text{NpO}_2$  und die des Schwefels und des Eisens aus der Struktur des  $\text{FeNpS}_3$  verwendet. Die beste Anpassung ergab 8,6 Atome Sauerstoff bei  $2,27 \text{ \AA}$ , 1,8 Atome Schwefel bei  $3,13 \text{ \AA}$  und vier Atome Neptunium bei  $3,80 \text{ \AA}$ . Zusätzlich wurde noch eine weitere Koordinationsschale mit 2,2 Atomen Eisen bei  $3,71 \text{ \AA}$  angepasst. Eine genaue Auflistung der Parameter findet sich in Tabelle VI-5.



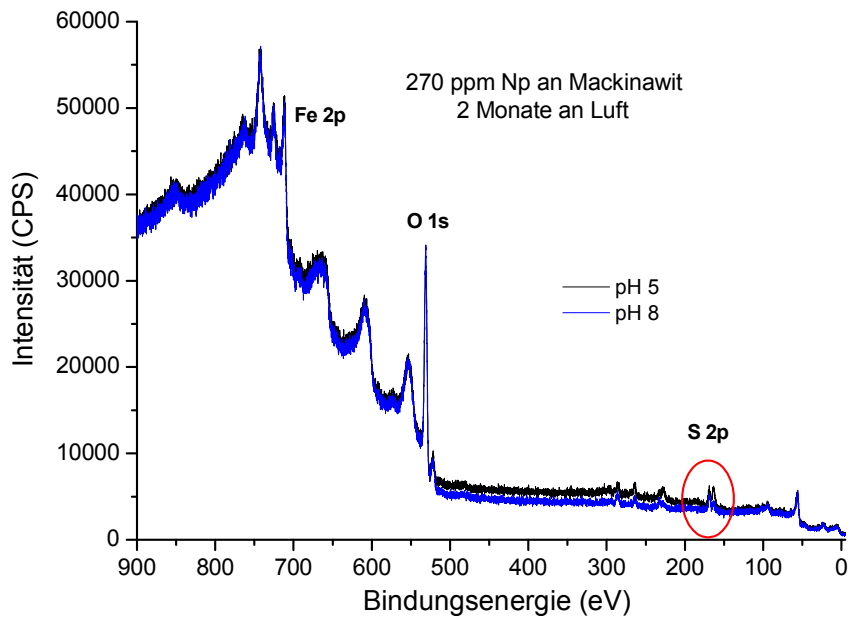
**Abbildung VI-9:**  $k^2$ -gewichteten Np  $L_{III}$ -Kante EXAFS-Spektren (links) und die zugehörigen Fouriertransformierten (rechts) für 1000 ppm Np an FeS bei pH 5 (unten) und pH 8 (oben); (•) Messpunkte; (—) Anpassung

**Tabelle VI-5:** Parameter der EXAFS Anpassungen zur Messreihe pH-Abhängigkeit, die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder

Probe	Schale	N	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$ (eV)	red. Fehler
1000 ppm Np pH 5	O	7,8 (5)	2,277 (7)	0,0109 (80)	-4,8 (3)	0,0169
	S	1,0 (6)	3,603 (11)	0,0096 (80)	-1,5 (3,7)	
	Np	4,2 (1,3)	3,734 (13)	0,0080 (34)	-4,8 (3)	
1000 ppm Np pH 8	O	8,6 (3)	2,267 (13)	0,0140 (10)	-5,6 (4)	0,0227
	S	1,8 (3)	3,135 (21)	0,0057 (19)	-11,2 (8)	
	Fe	2,2 (4)	3,708 (18)	0,0043 (19)		
	Np	4,0 (6)	3,804 (21)	0,0071 (18)	-5,8 (4)	

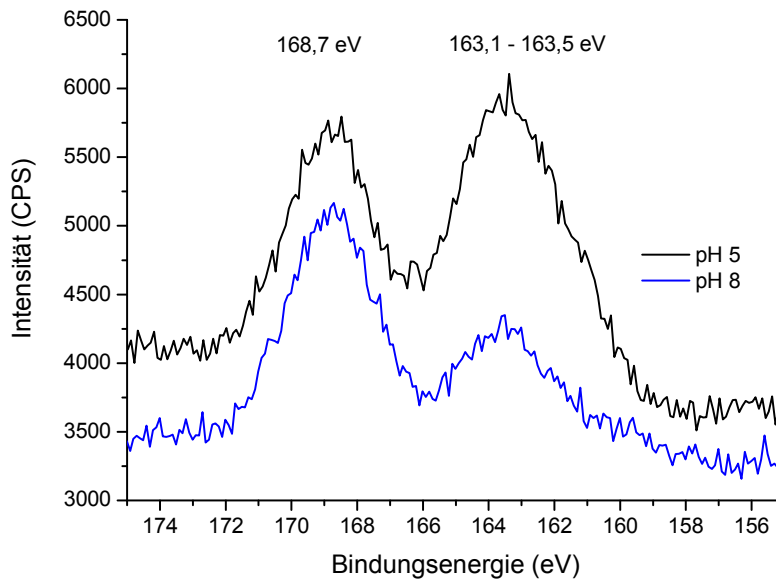
Verglichen mit den bereits zuvor diskutierten Spektren ist der zweiten Peak hier zu kürzeren Abständen hin verschoben, was in einem kürzeren Schwefelabstand resultiert (3,1 verglichen mit 3,6 Å). Es ist hier jedoch zu beachten, dass der Wert  $\Delta E_0$  im Fall der Probe bei pH acht deutlich von dem der Probe bei pH fünf abweicht. Dies könnte eine ebenfalls Erklärung für den kürzeren Abstand sein. Obwohl sich im Sorptionsverhalten keine Abhängigkeit vom pH-Wert zeigt, ergibt sich für das Neptunium eine andere chemische Umgebung.

Die oben gezeigte Anpassung deutet auf die Ausbildung eines Sorptionskomplexes hin. Auch hier ist es denkbar, dass zwei Spezies nebeneinander vorliegen, möglicherweise zwei Sorptionskomplexe mehrkerniger Np(IV)-Cluster, welche an Mackinawit (Koordination mit Schwefel) und an möglicherweise oxidierten Fe(III)-Oxidphasen in Folge der Reduktion des Neptuniums (Koordination an Eisen) [152] gebunden sind. Dieses Ergebnis könnte darauf hinweisen, dass die Oberfläche des Mackinawits mit zunehmendem pH-Wert sensitiver gegenüber Oxidation wird. Ein Hinweis darauf kann ebenfalls aus der Beobachtung gezogen werden, dass die Reaktionsprodukte Np-FeS bei pH fünf über Monate an Luft ihre Farbe nicht ändern. Im Vergleich dazu ändert das Reaktionsprodukt Np-FeS bei pH acht bereits nach einigen Stunden an Luft die Farbe von schwarz nach (rot)braun, welches ein Indiz für die Bildung von Goethit und/oder Magnetit ist. XPS-Messungen der oxidierten Pulver nach zwei Monaten an Luft zeigten lediglich im S 2p Signal einen Unterschied (Abbildung VI-10).



**Abbildung VI-10:** XPS Übersichtsspektrum von 270 ppm Np an Mackinawit nach zwei Monaten an Luft für pH 5 (schwarze Kurve) und pH 8 (blaue Kurve)

Bei näherer Betrachtung des S 2p Signals zeigte sich, dass dieses in zwei Peaks aufspaltet. Einer bei ca. 163 eV und der zweite bei 168,7 eV. Für eine bessere Übersichtlichkeit sind in Abbildung VI-11 lediglich die gemessenen Spektren ohne Anpassungen dargestellt.



**Abbildung VI-11:** S 2p XPS-Spektren für an Luft oxidierten Mackinawit nach der Reaktion mit Np(V) bei verschiedenen pH-Werten, 10 Scans,  $E_P = 50$  eV, Energiekalibration C 1s (285 eV)

Der erste Peak bei ca. 163 eV könnte auf polysulfidische Spezies ( $S_n^{2-}$ ) hinweisen [160], der zweite bei 168,7 eV auf eine Sulfatspezies [174]. Der einzige Unterschied besteht im Verhältnis dieser beiden Peaks zueinander. Im Fall der Probe bei pH fünf ist der Peak bei ca. 163 eV stärker ausgeprägt, bei der Probe bei pH acht der Peak bei 168,7 eV. Dies zusammen mit der raschen Farbänderung deutet darauf hin, dass der Mackinawit mit zunehmendem pH-Wert sensitiver gegenüber einer Oxidation wird. Um eine genaue Aussage über die Änderung des Minerals in Folge des Kontaktes mit Luft zu machen, müssten diese Proben mittels Röntgenbeugung näher untersucht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die quantitative Reduktion von Neptunium(V) durch das synthetische Eisenmineral Mackinawit gezeigt. Neben der Reduktion konnte spektroskopisch auch die Ausbildung eines Oberflächenkomplexes von mehrkernigen Np(IV)-Clustern, welche über Schwefel oder Eisen an die Mineraloberfläche gebunden sind, und eventuell ausgefallenes Neptuniumdioxid nachgewiesen werden. Die in der Literatur beschriebene direkte Koordination von Np(IV) mit Schwefel bei 2,63 Å wiesen die hier gezeigten Daten nicht auf. Dieser Unterscheid ist möglicherweise auf die unterschiedliche Mineralpräparation zurückzuführen.

## VII. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, neue Erkenntnisse bezüglich des Migrationsverhaltens von Technetium in einem natürlichen Tongestein im Hinblick auf die Langzeitsicherheitsanalyse eines potentiellen Endlagers für wärmeentwickelnde radioaktive Abfälle zu erlangen. Hierfür wurden erstmals Sorptions- und Diffusionsstudien mit dem mobilen Perotechnetanion,  $\text{TcO}_4^-$ , in Opalinuston durchgeführt. Mit Hilfe synchrotronbasierter Röntgenstrahlung war es zusätzlich möglich, Einblicke in die Speziation des Technetiums auf molekularer Ebene zu erhalten.

Die Untersuchung der pH-Abhängigkeit der Sorption des Perotechnetanions an Opalinuston im Bereich von drei bis zehn unter aeroben Bedingungen in Kapitel V.2.1 zeigte lediglich im sauren pH-Bereich eine Sorption von bis zu 30%. Ab einem pH-Wert von fünf lag die Sorption unter vier Prozent. Außerdem ergab der Versuch, dass die Auslaugung des Tons während des Experimentes die Ergebnisse der Flüssigszintillationsmessungen beträchtlich stören kann. Die Abtrennung des Technetiums von der Probenmatrix durch Extraktion mit Tetra-phenylarsoniumchlorid erwies sich hier als eine gute Lösung des Problems. Die Aufnahme einer Mengenisotherme unter anaeroben Bedingungen bei pH 7,8 zeigte ebenfalls nur eine sehr geringe Sorption des Technetiums von fünf Prozent, welche über den untersuchten Bereich (1 – 50 g/l Opalinuston) konstant war. Innerhalb der Fehler (7%) konnte somit kein Unterschied zur Sorption unter aeroben Bedingungen im neutralen pH-Bereich festgestellt werden (siehe Kapitel V.2.2).

In Kapitel V.2.3.2 wurde der Einfluss von gelöstem Eisen(II) auf die Sorption des Perotechnetanions in Abhängigkeit der zugesetzten Opalinustonmenge untersucht. Hierbei zeigte sich, dass die Zugabe von 0,1 mM Fe(II) nur bis sechs g/l eine Reduktion des eingesetzten Technetiums bewirkte. Das Grenzpotential für die Reduktion von  $\text{TcO}_4^-$  zu Tc(IV) wurde zu 165 mV bestimmt. Photometrische Untersuchungen des Überstandes zeigten weiterhin, dass lediglich noch zwei Prozent des eingesetzten Eisens in Lösung verblieben. Außerdem zeigte sich, dass weder eine Änderung der Kontaktzeit (2 und 5 d) noch der Phasentrennung (Zentrifugation und Filtration) das Ergebnis beeinflusst. In der Probe ohne Ton fiel am Versuchsende als Folge der Technetiumreduktion ein orangefarbener Feststoff aus, welcher mit Hilfe der Röntgenphoto-elektronenspektroskopie als  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  identifiziert werden konnte. Der Zusatz von einem mM Eisen(II) bewirkte unabhängig von der Tonmenge eine quantitative Reduktion des eingesetzten Technetiums. Weiterhin wurden auch andere Reduktionsmittel untersucht. Bei Zugabe von einem mM Natriumdithionit zeigte sich

ebenfalls unabhängig vom Tongehalt der Proben eine quantitative Reduktion des Pertechnetatanions. Bei der Zugabe eines Hydrochinon/Chinon-Redoxpuffers hingegen verblieben noch 50% des Technetiums in Lösung. (Kapitel V.2.4).

Bei den in Kapitel V.3.2 vorgestellten Diffusionsexperimenten zeigte sich ein starker Einfluss des Diffusionsweges auf das Migrationsverhalten unter aeroben Bedingungen. Erfolgte die Diffusion parallel zur Mineralschichtung des Tons, erhöhte sich der scheinbare Diffusionskoeffizient um den Faktor 2,5 bis sechs verglichen mit dem aus dem Experiment, in welchem die Diffusion senkrecht zur Mineralschichtung erfolgte. In beiden Fällen sind die Werte jedoch geringer als für tritiiertes Wasser, was auf eine Wechselwirkung des Technetiums mit dem Ton schließen lässt. Außerdem zeigte sich, dass der experimentelle Aufbau der Experimente (klassische Edelstahlzelle oder der Einguss in Epoxidharz) keinen Einfluss auf das Ergebnis hat. Für den Kapazitätsfaktor ergibt sich im Fall der Diffusion senkrecht zur Mineralschichtung ein Wert von 0,074, kleiner als die Transportporosität. Im Fall der Diffusion parallel zur Mineralschichtung erhält man deutlich größere Werte für  $\alpha$ , 0,696 und 0,929. Unter anaeroben Bedingungen wurde eine vollständige Retardation des eingesetzten Pertechnetatanions im Kern beobachtet.

Ergänzend zu den Sorptions- und Diffusionsexperimenten wurde die Speziation des Technetiums spektroskopisch bestimmt. Erstmals durchgeführte ortsaufgelöste Untersuchungen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse der Opalinuston-Dünnschliffe zeigten lokale Anreicherungen des Technetiums. Im untersuchten Bereich (1 mm<sup>2</sup>) konnte lediglich eine sehr schwache Korrelation mit Eisen oder Calcium festgestellt werden ( $\rho = 0,03 - 0,32$ ). Unabhängig von der Zugabe von gelöstem Eisen(II) oder der Probenpräparation (Sorption oder Auftropfen) zeigten die XANES-Spektren nahezu ausschließlich vierwertiges Technetium in den lokalen Anreicherungen. Es wurden keine Anreicherungen des Pertechnetatanions gefunden. Die aufgenommenen Beugungsbilder aller Proben zeigten eine Übereinstimmung mit den Reflexen des Tonminerals Illit. Weiterhin konnten in den Proben Tc13-01 und -04 einige Reflexe den Eisen(II)-Mineralien Siderit und Pyrit zugeordnet werden, was die Reduktion des Pertechnetats in den Proben ohne Zusatz von Fe(II) erklärt. Die Identifikation eines Tonminerals als Hauptsorptionsphase erklärt auch die geringe Sorption des Pertechnetatanions an Opalinuston unter aeroben und anaeroben Bedingungen im neutralen pH-Bereich (Kapitel V.4.1). Die Messungen an Pulverproben zeigten bei den Proben mit 0,1 mM Fe(II) sowohl bei 3,5 als auch bei acht g/l Ton die Dominanz von Tc(IV) mit 80 bis 93%, neben Spuren von TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> (7 - 20%). Die Anpassung der EXAFS-Spektren ergab die Bildung eines Oberflächensorptionskomplexes von mehrkernigen

Tc(IV)-Clustern oder Ketten, welche über Eisen an die Tonoberfläche gebunden sind (Kapitel V.4.2.3). Bei der Verwendung von Na-Dithionit als Reduktionsmittel zeigte sich unerwarteterweise neben einer oxydischen auch eine sulfidische Technetiumspezies. Die Anpassung der EXAFS-Spektren ergab eine Mischung von  $\text{TcO}_2$  und  $\text{TcS}_2$  im Verhältnis von eins zu zwei (Kapitel V.4.2.2).

Weiterhin wurde auch der Einfluss Eisen(II)-haltiger Minerale auf das Migrationsverhalten von Technetium und Neptunium untersucht. Der verwendete Mackinawit wurde zuvor frisch synthetisiert und charakterisiert. Sowohl für Technetium als auch für Neptunium zeigte sich eine vollständige Reduktion innerhalb einer Stunde (Kapitel V.2.3.1, VI.4.1 und VI.4.3). Im Fall des Neptuniums konnte spektroskopisch die Bildung eines Sorptionskomplexes nachgewiesen werden. Bei pH fünf ergab die beste Anpassung die Sorption eines mehrkernigen Np(IV)-Clusters, welcher über Schwefel an die Mineraloberfläche bindet. Bei der Probe mit pH acht lagen wahrscheinlich zwei Sorptionskomplexe mehrkerniger Np(IV)-Cluster nebeneinander vor, einer über Schwefel und ein andere über Eisen an den Mackinawit gebunden (Kapitel VI.4.2.2.1 und VI.4.2.2.2).

Abschließend ist festzuhalten, dass die hier vorgestellten Ergebnisse zur Migration von Technetium in Opalinuston im Hinblick auf ein potentielles Endlager positiv zu bewerten sind. Die Ergebnisse der unter anaeroben Bedingungen präparierten Dünnschliffe zeigen selbst ohne Zusatz eines Reduktionsmittels eine partielle Reduktion des Pertechnetatanions durch den Ton selbst. Unter reduzierenden Bedingungen, wie sie für ein Endlager in Ton erwartet werden, wird das eingesetzte Technetium(VII) vollständig zu Tc(IV) reduziert. Auch das unter anaeroben Bedingungen durchgeführte Diffusionsexperiment zeigte eine vollständige Retardation des  $\text{TcO}_4^-$  im Bohrkern, ohne reduzierende Zusätze. Auch die Ausbildung eines Sorptionskomplexes an der Tonoberfläche anstelle einer Ausfällung ist positiv zu beurteilen, da solche Verbindungen meist resistenter gegenüber einer möglichen Reoxidation sind, sollte es wider Erwarten, zu einem Wechsel der Redoxbedingungen kommen (Kapitel II.2.3.2). Die Ergebnisse aus Kapitel VI zeigen den starken Einfluss Eisen(II)-haltiger Minerale auf die Migration von Radionukliden und sind als eine zusätzliche Barriere zur Immobilisierung und Retardation mobiler Spezies besonders wichtig.

Ein Schwerpunkt weiterer Arbeiten sollte auf den Diffusionsexperimenten liegen. Hierbei sollte der Einfluss des Diffusionsweges unter anaeroben Bedingungen untersucht werden. Weiterhin sollten neben Porenwasser auch höher salinare



Hintergrundelektrolyten verwendet werden, um die Porenwässer norddeutscher Tonvorkommen zu simulieren. Da der Anionenausschlusseffekt mit zunehmender Ionenstärke abnimmt, sollten die scheinbaren Diffusionskoeffizienten größer werden. Ein weiterer Aspekt sollte auch der Einfluss der Temperatur sein (bis 80°C), da es um die Lagerung wärmeentwickelnder Abfälle geht. Außerdem sollten nach den Durchdiffusionsexperimenten auch die Ausdiffusion des Technetiums untersucht werden. So könnte zwischen verschiedenen Technetiumspezies im Kern unterschieden werden. Zusätzlich sollten für weitere spektroskopische Untersuchungen die orts aufgelösten Untersuchungen im Vordergrund stehen, um die Speziation des Technetiums entlang des Diffusionsweges zu bestimmen. Durch das Abrastern größerer Bereiche sollte es dann auch möglich sein, eindeutiger Aussagen zur Korrelation des Technetiums mit anderen Elementen im Opalinuston machen zu können. Zur Untersuchung der Elementverteilung der leichteren Elemente sollten die Proben ergänzend mit der Elektronenmikrosonde untersucht werden. Im Zuge dessen wäre es sinnvoll, die gemessene Fluoreszenzstrahlung zu quantifizieren, um so das Ausmaß der Reduktion des Technetiums genau zu bestimmen. Bei der Diffusion unter anaeroben Bedingungen konnte durch Flüssigszintillationsmessungen kein Technetium auf der Sekundärseite nachgewiesen werden. Um dieses Ergebnis zu bestätigen, wäre eine Wiederholung des Experimentes unter Verwendung empfindlicherer Detektionsmethoden, wie der induktiv-gekoppelte Massen-spektrometrie (ICP-MS) oder der Neutronenaktivierungsanalyse (NAA), ratsam.

Ein weiterer Fokus sollte auf den Experimenten zur Reoxidation reduzierter Technetiumspezies liegen. Der hier vorgestellte Vorversuch zeigte nach 24 Stunden eine Reoxidation von 16% (Kapitel V.2.3.2). Eine längere Untersuchung der Kinetik würde zeigen, ob die Reoxidation vollständig verläuft. In diesem Fall sollten die Batchexperimente durch Säulenexperimente ergänzt werden (siehe dazu auch Kapitel II.2.3.2).

Ein weiterer interessanter Punkt stellt die Untersuchung der Sorption von 0,1 mM Fe(II) an Opalinuston dar. Durch die Bestimmung der Oxidationsstufe des sorbierten Eisens mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie und Experimenten mit verschiedenen Nitroaromaten [124] könnte ermittelt werden, wie das Eisen am Ton bindet, um so ein Verständnis für den Reduktionsprozess des Technetiums zu erhalten. Im Zuge dessen wäre eine Modifikation des unter IV.8.1 beschriebenen Probenhalters sinnvoll, um kleinere Probenmengen zu vermessen, um die Beladung zu erhöhen. Die Messungen sollten zudem bei tiefen Temperaturen erfolgen. Beides resultiert in einem besseren Signal-zu-Rausch Verhältnis und ermöglicht es, eine eindeutige Aussage zur lokalen

Struktur des Technetiums am Ton treffen zu können. In Anlehnung an die Studie von Banik et al. [59] wäre es interessant, eine Konzentrationsisotherme von Technetium an Opalinuston unter aeroben und anaeroben Bedingungen aufzunehmen.

Zum Einfluss Eisen(II)-haltiger Minerale sollten verstärkt Studien mit in dem Wirtsgestein vorkommenden natürlichen Mineralien durchgeführt werden, da sich bereits gezeigt hat, dass die Mineralpräparation das Ergebnis signifikant beeinflussen kann. Dies könnte in einer Überschätzung der immobilisierenden Wirkung resultieren. Solche Studien sind vor allem für ein Fernfeld eines Endlagers von besonderem Interesse. Zusätzlich sollten auch hier Remobilisierungs- beziehungsweise Reoxidationsexperimente durchgeführt werden um festzustellen, in wie weit die Minerale reduzierte Spezies im Falle eines Wechsels der Redoxbedingungen zurückhalten können.

## VIII. Literaturverzeichnis

- [1] T. Brasser, J. Droese, I. Müller-Lyda, J. Neles, M. Sailer, G. Schmidt und M. Steinhoff, „Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in Deutschland,“ GRS - 247, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, 2008.
- [2] „Die Bundesregierung,“ [Online]. Available: <http://www.bundesregierung.de/Content/DE/StatischeSeiten/Breg/Energiekonzept/05-kernenergie.html>. [Zugriff am 4 Oktober 2014].
- [3] K. Gompper, „Zur Abtrennung langlebiger Radionuklide,“ In: *Radioaktivität und Kernenergie Forschungszentrum Karlsruhe*, p. 153, 2000.
- [4] M. Benedict, T. H. Pigford und H. W. Levi, Properties of irradiated fuel and other reactor materials, In: *Nuclear Chemical Engineering, Second Edition*, New York [u.a]: McGraw-Hill Series in Nuclear Engineering, 1981.
- [5] „Sicherheitsanforderungen an die Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle,“ Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2010.
- [6] „Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben,“ GRS mbH, GRS Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit, 2010.
- [7] R. Kautenburger, „Endstation Tonstein?,“ *Nachrichten aus der Chemie*, 58, pp. 751 - 756, 2010.
- [8] BGR, „Endlagerung radioaktiver Abfälle in Deutschland - Untersuchung und Bewertung von Regionen mit potentiell geeigneten Wirtsgesteinsformationen,“ Hannover/Berlin, 2007.
- [9] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co.KG, 2004.
- [10] J. P. Icenhower, N. P. Qafoku, J. M. Zachara und W. J. Martin, „The biogeochemistry of technetium: A review of the behavior of an artificial element in the natural environment,“ *Am J. Sci.*, 310, pp. 721 - 752, 2010.
- [11] K. H. Lieser und C. Bauscher, „Technetium in the hydrosphere and in the geosphere I. Chemistry of technetium and iron in natural waters and influence of the redox potential on the sorption of technetium,“ *Radiochim. Acta*, 42, pp. 205 - 213, 1987.

- [12] T. Kobayashi, A. C. Scheinost, D. Fellhauer, X. Gaona und M. Altmaier, „Redox behavior of Tc(VII)/Tc(IV) under various reducing conditions in 0.1 M NaCl solutions,“ *Radiochim. Acta*, **101**, pp. 323 - 332, 2013.
- [13] I. Puigdomenech, „Chemical Equilibrium Diagrams,“ KTH Royal Institute of Technology, 2014. [Online]. Available: [www.kth.se/che/medusa](http://www.kth.se/che/medusa).
- [14] L. R. Van Loon, J. M. Soler und M. H. Bradbury, „Diffusion of HTO,  $^{36}\text{Cl}^-$  and  $^{125}\text{I}^-$  in Opalinus Clay samples from Mont Terri: Effect of confining pressure,“ *J. Contam. Hydrol.*, **61**, pp. 73 - 83, 2003.
- [15] Y. Liu, J. Terry und S. Jurisson, „Pertechnetate immobilization in aqueous media with hydrogen sulfide under anaerobic und aerobic environments,“ *Radiochim. Acta*, **95**, pp. 717 - 725, 2007.
- [16] R. E. Meyer, W. D. Arnold, F. I. Case und G. D. O'Kelley, „Solubilities of Tc(IV) oxides,“ *Radiochim. Acta*, **55**, pp. 11 - 18, 1991.
- [17] S. Takeda, „Analysis of americium, plutonium and technetium solubility in groundwater,“ JAERI-Research 99-047, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Ibaraki-ken, 1999.
- [18] P. Warwick, S. Aldridge, N. Evans und S. Vines, „The solubility of technetium(IV) at high pH,“ *Radiochim. Acta*, **95**, pp. 709 - 716, 2007.
- [19] T. E. Eriksen, P. Ndalamba, J. Bruno und M. Caceci, „The solubility of  $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  in neutral to alkaline solutions under constant  $p\text{CO}_2$ ,“ *Radiochim. Acta*, **58/59**, pp. 67 -70, 1992.
- [20] R. J. Lemire und F. Garisto, „The effect of ionic strength, groundwater composition and temperature on calculated radionuclide solubilities,“ *Radiochim. Acta*, **58/59**, pp. 37 - 44, 1992.
- [21] K. H. Lieser und U. Mühlenweg, „Neptunium in the hydrosphere and geosphere I,“ *Radiochim. Acta*, **43**, pp. 27 - 35, 1988.
- [22] I. Alliot, C. Alliot, P. Vitroge und M. Fattahi, „Speciation of technetium(IV) in bicarbonate media,“ *Environ. Sci. Technol.*, **43**, pp. 9174 - 9182, 2009.
- [23] M. A. Boggs, T. Minton, W. Dong, S. Lomasney, M. R. Islam, B. Gu und N. Wall, „Interactions of Tc(IV) with humic substances,“ *Environ. Sci. Technol.*, **45**, pp. 2718 - 2724, 2011.

- [24] K. Geraedts, C. Bruggeman, A. Maes, L. R. Van Loo, A. Rossberg und T. Reich, „Evidence for the existence of Tc(IV)-humic substance species by X-ray absorption near-edge spectroscopy,“ *Radiochim. Acta*, 90, pp. 879 - 884, 2002.
- [25] G. M. N. Baston, P. R. De Cannière, D. J. Ilett, M. M. Cowper, N. J. Pilkington, C. J. Tweed, L. Wang und S. J. Williams, „Technetium behaviour in Boom Clay - a laboratory and field study,“ *Radiochim. Acta*, 90, pp. 735 - 740, 2002.
- [26] M. Manceau, M. A. Marcus und N. Tamura, „Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques,“ *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 49, pp. 341 - 428, 2002.
- [27] S. Y. Lee und R. W. Tank, „Role of clays in the disposal of nuclear waste: A review,“ *Appl. Clay Sci.*, 1, pp. 145 - 162, 1985.
- [28] D. Heim, Tone und Tonminerale - Grundlagen der Sedimentologie und Mineralogie, Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1990.
- [29] NAGRA, „Projekt Opalinuston - Synthese der geowissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse, Entsorgungsnachweis für abgebrannte Brennelemente, verglaste hochaktive sowie langlebige mittelaktive Abfälle,“ Technical Report NTB 02-03, NAGRA Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle, Wettingen / Schweiz, 2002.
- [30] M. J. Keith-Roach, K. Morris und H. Dahlgaard, „An investigation into technetium binding in sediments,“ *Mar. Chem.*, 81, pp. 149 - 162, 2003.
- [31] L. R. Van Loon, M. A. Glaus und W. Müller, „Anion exclusion effects in compacted bentonites: Towards a better understanding of anion diffusion,“ *Appl. Geochem.*, 22, pp. 2536 - 2552, 2007.
- [32] D. A. Palmer und R. E. Meyer, „Adsorption of technetium on selected inorganic ion-exchange materials and on a range of naturally occurring minerals under oxic conditions,“ *J. Inorg. Chem.*, 43, pp. 2979 - 2984, 1981.
- [33] Y. Takahashi, Y. Minai, S. Ambe, Y. Makide und F. Ambe, „Comparison of adsorption behavior of multiple inorganic ions on kaolinite and silica in the presence of humic substances using the multitracer technique,“ *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, pp. 815 - 836, 1999.

- [34] S. Y. Chen, S. Ambe, N. Takematsu und F. Ambe, „Multitracer study on removal mechanisms of metal elements from seawater,“ *Anal. Sci.*, **12**, pp. 1 - 6, 1996.
- [35] K. V. Ticknor, P. Vilks und T. T. Vandergraaf, „The effect of fulvic acid on the sorption of actinides and fission products on granite and selected minerals,“ *Appl. Geochem.*, **11**, pp. 555 - 565, 1996.
- [36] N. G. Sawatsky und D. W. Oscarson, „Diffusion of technetium in dense bentonite,“ *Water, Air, Soil Pollut.*, **57-58**, pp. 449 - 456, 1991.
- [37] N. G. Sawatsky und D. W. Oscarson, „Diffusion of technetium in dense bentonite under oxidizing and reducing conditions,“ *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **55**, pp. 1261 - 1267, 1991.
- [38] M. Kohlickova und V. Jedinakova-Krizova, „Effect of pH and  $E_h$  on the sorption of selected radionuclides,“ *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **229**, pp. 43 - 48, 1998.
- [39] H. Ramebäck, Y. Albinsson, M. Skalberg, U. B. Eklund, L. Kjellberg und L. Werme, „Transport and leaching of technetium and uranium from spent  $UO_2$  fuel in compacted bentonite clay,“ *J. Nucl. Mater.*, **277**, pp. 208 - 214, 2000.
- [40] J. Bors, S. Dultz und B. Riebe, „Retention of radionuclides by organophilic bentonite,“ *Eng. Geol.*, **54**, pp. 195 - 206, 1999.
- [41] B. Riebe, J. Bors und S. Dultz, „Retardation capacity of organophilic bentonite for anionic fission products,“ *J. Contam. Hydrol.*, **47**, pp. 255 - 264, 2001.
- [42] Z. Szántó, É. Svingor, M. Molnár, L. Palcsu, I. Futó und Z. Szücs, „Diffusion of  $^3H$ ,  $^{99}Tc$ ,  $^{125}I$ ,  $^{36}Cl$  and  $^{85}Sr$  in granite, concrete and bentonite,“ *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **252**, pp. 133 - 138, 2002.
- [43] M. Jansson und T. E. Eriksen, „In situ anion diffusion experiments using radiotracers,“ *J. Contam. Hydrol.*, **68**, pp. 183 - 192, 2004.
- [44] H. Vinsová, R. Konirova, M. Koudelkova und V. Jedinaková-Krizová, „Sorption of technetium and rhenium on natural sorbents under aerobic conditions,“ *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **261**, pp. 407 - 413, 2004.
- [45] H. Vinsová, P. Vecernik und V. Jedinaková-Krizová, „Sorption characteristics of  $^{99}Tc$  onto bentonite material with different additives under anaerobic conditions,“ *Radiochim. Acta*, **94**, pp. 435 - 440, 2006.

- [46] P. Vecernik und V. Jedinaková-Krizová, „Diffusion of 99-technetium in compacted bentonite under aerobic and anaerobic conditions,“ *Czechoslovak J. Phys.*, *56*, pp. 665 - 672, 2006.
- [47] B. Grambow, M. Fattahi, G. Montavon, C. Moisan und E. Giffaut, „Sorption of Cs, Ni, Pb, Eu(III), Am(III), Cm, Ac(III), Tc(IV), Th, Zr, and U(IV) on MX 80 bentonite: An experimental approach to assess model uncertainty,“ *Radiochim. Acta*, *94*, pp. 627 - 636, 2006.
- [48] V. Jedinaková-Krizová, J. Zeman, H. Vinsová und E. Hanslik, „Bentonite stability, speciation and migration behaviour of some critical radionuclides,“ *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, *286*, pp. 719 - 727, 2010.
- [49] F. Huber, P. Kunze, H. Geckeis und T. Schaefer, „Sorption/sorptive reduction studies on the interaction of radionuclides with FEBEX bentonite colloids/nanoparticles under Grimsel groundwater conditions in the presence of fracture filling materials,“ *KIT Scientific Report (KIT-SR 7557)*, pp. 91 - 99, 2010.
- [50] H. Vinsová, V. Jedinaková-Krizová und M. Ozanova, „Interaction of <sup>99</sup>Tc onto bentonite and influence of Fe(II) and (Ca, Mg) ion exchange in its interlayers,“ *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, *281*, pp. 75 - 78, 2009.
- [51] F. Huber, P. Kunze, H. Geckeis und T. Schäfer, „Sorption reversibility kinetics in the ternary system radionuclide-bentonite colloids/nanoparticles-granite fracture filling material,“ *Appl. Geochem.*, *26*, pp. 2226 - 2237, 2011.
- [52] J. Y. Li, W. Dai, G. P. Xiao, H. Wang, Z. T. Zhang und T. Wu, „Per technetate diffusion in GMZ bentonite,“ *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, *293*, pp. 763 - 767, 2012.
- [53] Y. Zhao, Z. Guo und J. Xu, „<sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> diffusion and sorption in compacted GMZ bentonite studied by capillary method,“ *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, *298*, pp. 147 - 152, 2013.
- [54] T. Wu, H. Wang, Q. Zheng, Y. L. Zhao und J. Y. Li, „Effect of EDTA on the diffusion behaviour of <sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> and ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> in GMZ bentonite,“ *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, *299*, pp. 2037 - 2041, 2014.
- [55] P. N. Henrion, M. Monsecour, A. Fonteyne, M. Put und P. De Regge, „Migration of radionuclides in Boom clay,“ *Radioactive Waste Management and Nuclear Fuel Cycle*, *6*, pp. 313 - 359, 1985.
- [56] A. Maes, C. Bruggeman, K. Geraedts und J. Vancluysen, „Quantification of the interaction of Tc with dissolved Boom Clay humic substances,“ *Environ. Sci. Technol.*, *37*, pp. 747 - 753, 2003.

- [57] A. Maes, K. Geraedts, C. Bruggeman, J. Vancluysen, A. Rossberg und Hennig, „Evidence for the interaction of technetium colloids with humic substances by X-ray absorption spectroscopy,“ *Environ. Sci. Technol.*, **38**, pp. 2044 - 2051, 2004.
- [58] M. Aertsens, N. Maes, L. Van Ravestyn und S. Brassinnes, „Overview of radionuclide migration experiments in the HADES Underground Research Facility at Mol (Belgium),“ *Clay Minerals*, **48**, pp. 153 - 166, 2013.
- [59] N. L. Banik, C. M. Marquardt, D. Schild, J. Rothe und T. Schäfer, „Sorption and redox behaviour of radionuclides in natural clay rocks,“ in *3rd Annual Workshop Proceedings, 7th EC FP-RecoSy CP*, Balaruc-les-Bains, France, 2011.
- [60] A. Gehin, J.-M. Greneche, C. Tournassat, J. Brendle, D. G. Rancourt und L. Charlet, „Reversible surface-sorption-induced electron-transfer oxidation of Fe(II) at reactive sites on a synthetic clay mineral,“ *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, pp. 863 - 876, 2007.
- [61] D. Cui und T. Eriksen, „Reduction of pertechnetate by ferrous iron in solution: Influence of sorbed and precipitated Fe(II),“ *Environ. Sci. Technol.*, **30**, pp. 2259 - 2262, 1996.
- [62] J. M. Zachara, S. Heald, B.-H. Jeon, R. K. Kukkadapu, C. Liu, J. P. McKinley, A. C. Dohnalkova und D. A. Moore, „Reduction of pertechnetate [Tc(VII)] by aqueous Fe(II) and the nature of solid phase redox products,“ *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, pp. 2137 - 2157, 2007.
- [63] T. Peretyazhko, J. M. Zachara, S. M. Heald, B.-H. Jeon, R. K. Kukkadapu, C. Liu, D. Moore und C. T. Resch, „Heterogeneous reduction of Tc(VII) by Fe(II) at the solid-water interface,“ *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**, pp. 1521 - 1539, 2009.
- [64] W. Um, H.-S. Chang, J. P. Icenhower, W. W. Lukens, R. J. Serne, N. P. Qafoku, J. H. J. Westsik, E. C. Buck und S. C. Smith, „Immobilization of 99-technetium(VII) by Fe(II)-Goethite and limited reoxidation,“ *Environ. Sci. Technol.*, **45**, pp. 4904 - 4913, 2011.
- [65] T. Peretyazhko, J. M. Zachara, R. K. Kukkadapu, S. M. Heald, I. V. Kutnyakov, C. T. Resch, B. W. Arey, C. M. Wang, L. Kovarik, J. L. Phillips und D. A. Moore, „Pertechnetate (TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>) reduction by reactive ferrous forms in naturally anoxic, redox transition zone sediments from the Hanford Site, USA,“ *Geochim. Cosmochim. Acta*, **92**, pp. 48 - 66, 2012.
- [66] N. T. Vandehey, J. P. O'Neil, A. J. S. R. Boutchko, J. L. Druhan, W. W. Moses und P. S. Nico, „Monitoring Tc dynamics in a bioreduced sediment: An investigation with gamma camera imaging of <sup>99m</sup>Tc-pertechnetate and <sup>99m</sup>Tc-DTPA,“ *Environ. Sci. Technol.*, **46**, pp. 12583 - 12590, 2012.



- [67] A. E. Plymale, J. K. Fredrickson, J. M. Zachara, A. C. Dohnalkova, S. M. Heald, D. A. Moore, D. W. Kennedy, M. J. Marshall, C. Wang, C. T. Resch und P. Nachimuthu, „Competitive reduction of pertechnetate ( $^{99}\text{TcO}_4^-$ ) by dissimilatory metal reducing bacteria and biogenic Fe(II),“ *Environ. Sci. Technol.*, **45**, pp. 951 - 957, 2011.
- [68] I. T. Burke, F. R. Livens, J. r. Lloyd, A. P. Brown, G. T. W. Law, J. M. McBeth, B. Ellis, R. S. Lawson und K. Morris, „The fate of technetium in reduced estuarine sediments: Combining direct and indirect analysis,“ *Appl. Geochem.*, **25**, pp. 233 - 241, 2010.
- [69] R. E. Wildung, S. W. Li, C. J. Murray, K. M. Krupka, Y. Xie, N. J. Hess und E. E. Roden, „Technetium reduction in sediments of a shallow aquifer exhibiting dissimilatory iron reduction potential,“ *FEMS Microbiol. Ecol.*, **49**, pp. 151 - 162, 2004.
- [70] J. R. Lloyd, V. A. Sole, C. V. G. Van Praagh und D. R. Lovley, „Direct and Fe(II)-mediated reduction of technetium by Fe(III)-reducing bacteria,“ *Appl. Environ. Microbiol.*, **66**, pp. 3743 - 3749, 2000.
- [71] M. E. Bishop, H. Dong, R. K. Kukkadapu, C. Liu und R. E. Edelmann, „Bioreduction of Fe-bearing clay minerals and their reactivity toward pertechnetate (Tc-99),“ *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, pp. 5229 - 5246, 2011.
- [72] D. P. Jaisi, H. Dong, A. E. Plymale, J. K. Fredrickson, J. M. Zachara, S. Heald und C. Liu, „Reduction and long-term immobilization of technetium by Fe(II) associated with clay mineral nontronite,“ *Chem. Geol.*, **264**, pp. 127 - 138, 2009.
- [73] J. Yang, R. K. Kukkadapu, H. Dong, E. S. Shelobolina, J. Zhang und J. Kim, „Effects of redox cycling of iron in nontronite on reduction of technetium,“ *Chem. Geol.*, **291**, pp. 206 - 216, 2012.
- [74] J. D. C. Begg, I. T. Burke und K. Morris, „The behaviour of technetium during microbial reduction in amended soils from Dounreay, UK,“ *Sci. Total Environ*, **373**, pp. 297 - 304, 2007.
- [75] J. D. C. Begg, I. T. Burke, J. M. Charnock und K. Morris, „Technetium reduction and reoxidation behaviour in Dounreay soils,“ *Radiochim. Acta*, **96**, pp. 631 - 636, 2008.
- [76] J. Eagling, P. J. Worsfold, W. H. Blake und M. J. Keith-Roach, „Mobilization of technetium from reduced sediments under seawater inundation and intrusion scenarios,“ *Environ. Sci. Technol.*, **46**, pp. 11798 - 11803, 2012.

- [77] J. K. Fredrickson, J. M. Zachara, A. E. Plymale, S. M. Heald, J. P. McKinley, D. W. Kennedy, C. Liu und P. Nachimuthu, „Oxidative dissolution potential of biogenic and abiogenic TcO<sub>2</sub> in subsurface sediments,“ *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, pp. 2299 - 2313, 2009.
- [78] I. T. Burke, C. Boothman, J. R. Lloyd, F. R. Livens, J. M. Charnock, J. M. McBeth, R. J. G. Mortimer und K. Morris, „Reoxidation behavior of technetium, iron, and sulfur in estuarine sediments,“ *Environ. Sci. Technol.*, 40, pp. 3529 - 3535, 2006.
- [79] P. Bossart, „Characteristics of the Opalinus Clay at Mont Terri,“ [Online]. Available: [http://www.mont-terri.ch/internet/mont-terri/de/home/geology/key\\_characteristics.html](http://www.mont-terri.ch/internet/mont-terri/de/home/geology/key_characteristics.html). [Zugriff am 26. August 2014].
- [80] C. Joseph, K. Schmeide, S. Sachs und G. Bernhard, „Sorption of uranium(VI) onto Opalinus Clay in the absence and presence of humic acid in Opalinus Clay pore water,“ *Chem. Geol.*, 284, pp. 240 - 250, 2011.
- [81] C. Joseph, *Private Mitteilung*, 2010.
- [82] K. H. Lieser, Einführung in die Kernchemie, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1991.
- [83] A. Thißen, „Grundlagen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy "XPS"),“ Technische Universität Darmstadt, FB Material- und Geowissenschaften Fachgebiet Oberflächenforschung, Darmstadt, 2008/2009.
- [84] P. Hahn-Weinheimer, A. Hirner und K. Weber-Diefenbach, Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden - Grundlagen und praktische Anwendung in den Geo-, Material- und Umweltwissenschaften, Braunschweig / Wiesbaden: Vieweg, 1995.
- [85] B. Beckhoff, B. Kanngießler, N. Lamghoff, R. Wedel und H. Wolff, Handbook of practical X-ray fluorescence analysis, Berlin / Heidelberg: Springer, 2006.
- [86] W. Massa, Kristallstrukturbestimmung, Stuttgart: Teubner, 1996.
- [87] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm und D. Klimm, Einführung in die Kristallographie, München: Oldenburg, 2010.
- [88] D. C. Konigsberger, B. L. Mojet, G. E. van Dorssen und D. E. Ramaker, „XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis,“ *Topics Catal.*, 10, pp. 143 - 155, 2000.

- [89] M. J. Fay, A. Proctor, D. P. Hoffmann und D. M. Hercules, „Unraveling EXAFS spectroscopy,“ *Anal. Chem.*, **60**, pp. 1225 - 1243, 1988.
- [90] J. Haase, „SEXAFS und NEXAFS - Röntgen-Absorptionsspektroskopie an Adsorbatbedeckten Oberflächen,“ *Chem. Unserer Zeit*, pp. 219 - 231, 1992.
- [91] J. J. Rehr und A. L. Ankudinov, „New developments in the theory and interpretation of X-ray spectra based on fast parallel calculations,“ *J. Synchrotron Rad.*, **10**, pp. 43 - 45, 2003.
- [92] M. Lübke, „Sorption von Neptunium(V) an Mackinawit (FeS),“ Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2011.
- [93] C. Ferradini, R. Carlier, M. Genet und J. Pucheault, „Effets chimiques associés à l'émission  $\beta^-$ ,“ *Radiochim. Acta*, **12**, pp. 1 - 4, 1996.
- [94] D. G. Karamanev, L. N. Nikolov und V. Mamatarkova, „Rapid simultaneous quantitative determination of ferric and ferrous ions in drainage waters and similar solutions,“ *Miner. Eng.*, **15**, pp. 341 - 346, 2002.
- [95] L. R. Van Loon und J. M. Soler, „Diffusion of HTO,  $^{36}\text{Cl}^-$ ,  $^{125}\text{I}^-$  and  $^{22}\text{Na}^+$  in Opalinus Clay: Effect of Confining pressure, sample orientation, sample depth and temperature,“ Nuclear Energy and Safety Research Department, Laboratory for Waste Management, Paul Scherer Institut, Villingen, Schweiz, 2004.
- [96] T. Wu, S. Amayri, J. Drebert, L. R. Van Loon und T. Reich, „Neptunium(V) sorption and diffusion in Opalinus Clay,“ *Environ. Sci. Technol.*, **43**, pp. 6567 - 6571, 2009.
- [97] N. Fairley und A. Carrick, *The Casa Cookbook Part 1: Recipes for XPS Data Processing - The CasaXPS User's Manual*, Kinderton Close, High Legh, Knutsford, Cheshire, U.K.: Acolyte Science, 2005.
- [98] „Diamond Light Source,“ Diamond Light Source, [Online]. Available: [www.diamond.ac.uk/Beamlines/Spectroscopy/I18.html](http://www.diamond.ac.uk/Beamlines/Spectroscopy/I18.html). [Zugriff am 14 September 2014].
- [99] V. A. Solé, E. Papillon, M. Cotte, P. Walter und J. Susini, „A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra,“ *Spectrochim. Acta Part B*, **62**, pp. 63 - 68, 2007.
- [100] B. Ravel und M. Newville, „Athena, Artemis, Hephaestus: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT,“ *J. Synchrotron Radiat.*, **12**, pp. 537 - 541, 2005.

- [101] W. De Nolf, F. Vanmeert und K. Janssens, „XRDUA: crystalline phase distribution maps by two-dimensional scanning and tomographic (micro) X-ray powder diffraction,“ *J. Appl. Crystallogr.*, **47**, pp. 1107 - 1117, 2014.
- [102] B. Sitaud, P. L. Solari, S. Schlutig, I. Llorens und H. Hermange, „Characterization of radioactive materials using the MARS beamline at the synchrotron SOLEIL,“ *J. Nucl. Mater.*, **425**, pp. 238 - 243, 2012.
- [103] G. N. George und I. J. Pickering, „EXAFSPAK: A suite of computer programs for analysis of X-ray absorption spectra,“ Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, Stanford, 2000.
- [104] A. L. Ankudinov, C. E. Bouldin, J. J. Rehr, J. Sims und H. Hung, „Parallel calculation of multiple scattering using Lanczos algorithms,“ *Phys. Rev. B*, **65**, pp. 104107 1 - 11, 2002.
- [105] R. Faggiani, C. J. L. Lock und J. Pocé, „The structure of ammonium pertechnetate at 295, 208 and 141 K,“ *Anal. Cryst.*, **B 63**, pp. 231 - 233, 1980.
- [106] D. B. Rogers, R. D. Shannon, A. W. Sleight und J. L. Gillson, „Crystal chemistry of metal dioxides with rutil-related structures,“ *Inorg. Chem.*, **8**, pp. 841 - 849, 1969.
- [107] H.-J. Lamfers, A. Meetsma, G. A. Wiegers und J. L. de Boer, „The crystal structure of some rhenium and technetium dichalcogenides,“ *J. Alloys Compd.*, **241**, pp. 34 - 39, 1996.
- [108] F. Coppin, G. Berger, A. Bauer, S. Castet und M. Loubet, „Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite,“ *Chem. Geol.*, **182**, pp. 57 - 68, 2002.
- [109] Y. Hu, X. Liu und Z. Xu, „Role of crystal structure in flotation separation of diasporite from kaolinite, pyrophyllite and illite,“ *Min. Eng.*, **16**, pp. 219 - 227, 2003.
- [110] M. Kosmulski, „pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach,“ *J. Colloid Interface Sci.*, **337**, pp. 439 - 448, 2009.
- [111] B. Frasca, S. Savoye, C. Wittebroodt, O. X. Leupin, M. Descostes, B. Grenut, J. Etep-Batanken und J.-L. Michelot, „Influence of redox conditions on iodine migration through a deep clay formation (Toarcian argillaceous rock, Tournemire, France),“ *Appl. Geochem.*, **27**, pp. 2453 - 2462, 2012.
- [112] T. Missana, U. Alonso und M. Garcia-Gutierrez, „Experimental study and modelling of selenite sorption onto illite and smectite clays,“ *J. Colloid Interface Sci.*, **334**, pp. 132 - 138, 2009.

- [113] S. Golgber und R. A. Glaubig, „Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil-selenium,“ *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52, pp. 954 - 958, 1988.
- [114] B. Frasca, S. Savoye, C. Wittebroodt, O. X. Leupin und J.-L. Michelot, „Comparative study of Se oxoanions retention on three argillaceous rocks: Upper Toarcian (Tournemire, France), Black Shales (Tournemire, France) and Opalinus Clay (Mont Terri, Switzerland),“ *J. Environ. Radioact.*, 127, pp. 133 - 140, 2014.
- [115] E. Breynaert, A. Scheinost, D. Dom, A. Rossberg, J. Vanclysen, E. Gobechiya, C. Kirschhock und A. Meas, „Reduction of Se(IV) in Boom Clay: XAS solid phase speciation,“ *Environ. Sci. Technol.*, 44, pp. 6649 - 6655, 2010.
- [116] F. R. Livens, M. J. Jones, A. J. Hynes, J. M. Charnock, J. F. W. Mosselmans, C. Henning, H. Steele, D. Collison, D. J. Vaughan, R. A. D. Patrick, W. A. Reed und L. N. Moyes, „X-ray absorption spectroscopy studies of reactions of technetium, uranium, and neptunium with mackinawite,“ *J. Environ. Radioact.*, 74, pp. 211 - 219, 2004.
- [117] M. J. Wharton, B. Atkins, J. M. Charnock, F. R. Livens, R. A. D. Patrick und D. Collison, „An X-ray absorption spectroscopy study of the coprecipitation of Tc and Re with mackinawite (FeS),“ *Appl. Geochem.*, 15, pp. 347 - 354, 2000.
- [118] Y. Liu, J. Terry und S. Jurisson, „Per technetate immobilization with amorphous iron sulfide,“ *Radiochim. Acta*, 96, pp. 823 - 833, 2008.
- [119] A. C. Scheinost, R. Kirsch, D. Banerjee, A. Fernandez-Martinez, H. Zaenker, H. Funke und L. Charlet, „X-ray absorption and photoelectron spectroscopy investigation of selenite reduction by FeII-bearing minerals,“ *J. Contam. Hydrol.*, 102, pp. 228 - 245, 2008.
- [120] A. Diener, T. Neumann, U. Kramar und D. Schild, „Structure of selenium incorporated in pyrite and mackinawite as determined by XAFS analysis,“ *J. Contam. Hydrol.*, 133, pp. 30 - 39, 2012.
- [121] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger und N. S. McIntyre, „Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds,“ *Surf. Interface Anal.*, 26, pp. 1564 - 1574, 2004.
- [122] J. P. Gustafsson, „Visual MINTEQ - A free equilibrium speciation model,“ Department of Land and Water Resources Engineering, KTH, Stockholm, Schweden, [Online]. Available: <http://www2.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vMINTEQ/>. [Zugriff am 2014].

- [123] L. Charlet, A. C. Scheinost, C. Tournassat, J. M. Greneche, A. Gehin, A. Fernandez-Martinez, S. Coudet, D. Tisserand und J. Brendle, „Electron transfer at the mineral/water interface: Selenium reduction by ferrous iron sorbed on clay,“ *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, pp. 5731 - 5749, 2007.
- [124] T. B. Hofstetter, R. P. Schwarzenbach und S. B. Haderlein, „Reactivity of Fe(II) species associated with clay minerals,“ *Environ. Sci. Technol.*, **37**, pp. 519 - 528, 2003.
- [125] M. V. Schaefer, C. A. Gorski und M. M. Scherer, „Spectroscopic evidence for the interfacial Fe(II)-Fe(III) electron transfer in a clay mineral,“ *Environ. Sci. Technol.*, **45**, pp. 540 - 545, 2011.
- [126] E. Yalcintas, X. Gaona, A. C. Scheinost, T. Kobayashi, M. Altmaier und H. Geckeis, „Redox chemistry of Tc(VII)/Tc(IV) in dilute to concentrated NaCl and MgCl<sub>2</sub> solutions,“ *Radiochim. Acta*, DOI: 10.1515/ract-2014-2272 (Online), 2014.
- [127] L. R. Van Loon, J. M. Soler, W. Müller und H. Bradbury, „Anisotropic diffusion in layered argillaceous rocks: A case study with Opalinus Clay,“ *Environ. Sci. Technol.*, **38**, pp. 5721 - 5728, 2004.
- [128] T. Wu, H. Wang, Q. Zheng, Y. L. Zhao und L. R. Van Loon, „Diffusion behaviour of Se(IV) and Re(VII) in GMZ bentonite,“ *Appl. Clay Sci.*, **101**, pp. 136 - 140, 2014.
- [129] L. R. Van Loon, P. Wersin, J. M. Soler, J. Eikenberg, T. Gimmi, P. Hernan, S. Dewonck und S. Savoye, „In-situ diffusion of HTO, <sup>22</sup>Na<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> and I<sup>-</sup> in Opalinusclay at the Mont Terri underground rock laboratory,“ *Radiochim. Acta*, **92**, pp. 757 - 763, 2004.
- [130] T. Beauwens, P. De Canniere, H. Moors, L. Wang und N. Maes, „Studying the migration behaviour of selenate in Boom Clay by electromigration,“ *Eng. Geol.*, **77**, pp. 285 - 293, 2005.
- [131] S. Savoye, B. Frasca, A. Fayette, B. Grenut und J. Radwan, „Study of the diffusive behaviour of selenite and selenate through the Callovo-Oxfordian claystone (France): Effect of the initial selenite concentration,“ in *3rd Annual Workshop Proceedings, 7th EC FP - Recosy CP*, Balaruc-les-Bains, France, 2011.
- [132] I. Almahamid, J. C. Bryan, J. J. Bucher, A. K. Burrell, N. M. Edelstein, E. A. Hudson, N. Kaltsoyannis, W. W. Lukens, D. K. Shuh, H. Nitsche und T. Reich, „Electronic and structural investigations of technetium compounds by X-ray absorption spectroscopy,“ *Inorg. Chem.*, **34**, pp. 193 - 198, 1995.

- [133] P. G. Allen, G. S. Siemering, D. K. Shuh, J. J. Bucher, N. M. Edelstein, C. A. Langton, S. B. Clark, T. Reich und M. A. Denecke, „Technetium speciation in cement waste forms determined by X-ray absorption fine structure spectroscopy,“ *Radiochim. Acta*, 76, pp. 77 - 86, 1997.
- [134] S. M. Heald, K. M. Krupka und C. F. Brown, „Incorporation of pertechnetate and perrhenate into corroded steel surfaces studies by X-ray absorption fine structure spectroscopy,“ *Radiochim. Acta*, 100, pp. 243 - 253, 2012.
- [135] U. Kaplan, „Speziation von Plutonium bei der Sorption und Diffusion in Opalinuston,“ Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, 2013.
- [136] B. J. Börner, „In Arbeit,“ Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz.
- [137] W. W. Lukens, J. J. Bucher, N. M. Edelstein und D. Shuh, „Products of pertechnetate radiolysis in highly alkaline solution: Structure of  $TcO_2 \cdot xH_2O$ ,“ *Environ. Sci. Technol.*, 36, pp. 1124 - 1129, 2002.
- [138] R. A. Buda, N. L. Banik, J. V. Kratz und N. Trautmann, „Studies of the ternary systems humic substances - kaolinite - Pu(III) and Pu(IV),“ *Radiochim. Acta*, 96, pp. 657 - 665, 2008.
- [139] Z. Yoshida, S. G. Johnson, T. Kimura und J. R. Krsul, Neptunium In: The chemistry of the actinides and transactinide elements, Dodrecht, The Netherlands: Springer, 2006, pp. 752 - 770.
- [140] J. P. Kaszuba und W. H. Runde, „The aqueous geochemistry of neptunium: Dynamic control of soluble concentrations with applications to nuclear waste disposal,“ *Environ. Sci. Technol.*, 33, pp. 4427 - 4433, 1999.
- [141] K. Schmeide und G. Bernhard, „Sorption of Np(V) and Np(IV) onto kaolinite: Effects of pH, ionic strength, carbonate and humic acid,“ *Appl. Geochem.*, 25, pp. 1238 - 1247, 2010.
- [142] D. R. Fröhlich, S. Amayri, J. Drebert und T. Reich, „Sorption of neptunium(V) on Opalinus Clay under aerobic/anaerobic conditions,“ *Radiochim. Acta*, 99, pp. 71 - 77, 2011.
- [143] D. R. Fröhlich, S. Amayri, J. Drebert und T. Reich, „Influence of humic acid on neptunium(V) sorption and diffusion in Opalinus Clay,“ *Radiochim. Acta*, 101, pp. 553 - 560, 2013.

- [144] D. R. Fröhlich, S. Amayri, J. Drebert, D. Grolimund, J. Huth, U. Kaplan, J. Krause und T. Reich, „Speciation of Np(V) uptake by Opalinus Clay using synchrotron microbeam techniques,“ *Anal. Bioanal. Chem.*, **404**, pp. 2151 - 2162, 2012.
- [145] G. W. Beall, B. Allard und G. D. O’Kelly, „An autoradiographic study of actinide sorption in climax stock granite,“ Oak Ridge National Laboratory, ORNL-5617, Oak, Ridge, 1980.
- [146] E. J. O’Loughlin, S. D. Kelly, R. E. Cook, R. Csencsits und K. M. Kemner, „Reduction of uranium(VI) by mixed iron(II)/iron(III) hydroxide (Green Rust): Formation of UO<sub>2</sub> nanoparticles,“ *Environ. Sci. Technol.*, **37**, pp. 721 - 727.
- [147] B. C. Christiansen, H. Geckeis, C. M. Marquardt, A. Bauer, J. Römer, T. Wiss, D. Schild und S. L. S. Stripp, „Neptunyl (NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>) interaction with green rust, GRNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,“ *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, pp. 1216- 1226, 2011.
- [148] L. L. Skovbjerg, B. C. Christiansen, S. Nedel, K. Dideriksen und S. L. S. Stipp, „The role of green rust in the migration of radionuclides: An overview of processes that can control mobility of radioactive elements in the environment using as examples Np, Se and Cr,“ *Radiochim. Acta*, **98**, pp. 607 - 612, 2010.
- [149] S. E. Pepper, D. J. Bunker, N. D. Bryan, F. R. Livens, J. M. Charnock, A. D. Patrick und D. Collison, „Treatment of radioactive waste: An X-ray absorption spectroscopy study of the reaction of technetium with green rust,“ *J. Colloid Interface Sci.*, **268**, pp. 408 - 412, 2003.
- [150] K. Nakata, S. Nagasaki, S. Tanaka, Y. Sakamoto, T. Tanaka und H. Ogawa, „Sorption and reduction of neptunium(V) on the surface of iron oxides,“ *Radiochim. Acta*, **90**, pp. 665 - 669, 2002.
- [151] K. Nakata, S. Nagasaki, S. Tanaka, Y. Sakamoto, T. Tanaka und H. Ogawa, „Reduction rate of neptunium(V) in heterogeneous solution with magnetite,“ *Radiochim. Acta*, **92**, pp. 145 - 149, 2004.
- [152] R. Kirsch, D. Fellhauer, M. Altmaier, V. Neck, A. Rossberg, T. Fanghänel, L. Charlet und A. C. Scheinost, „Oxidation state and local structure of plutonium reacted with magnetite, mackinawite, and chukanowite,“ *Environ. Sci. Technol.*, **45**, pp. 7267 - 7274, 2011.
- [153] J. M. McBeth, J. R. Lloyd, G. T. W. Law, F. R. Livens, I. T. Burke und K. Morris, „Redox interactions of technetium with iron-bearing minerals,“ *Mineralogical Magazine*, **75**, pp. 2419 - 2430, 2011.



- [154] C. L. Thorpe, C. Boothman, J. R. Lloyd, G. T. W. Law, N. D. Bryan, N. Atherton, F. R. Livens und K. Morris, „The interactions of strontium and technetium with Fe(II) bearing biominerals: Implications for bioremediation of radioactively contaminated land,“ *Appl. Geochem.*, *40*, pp. 135 - 143, 2014.
- [155] A. Ithurbide, S. Peulon, F. Miserque, C. Beaucaire und A. Chausseé, „Interaction between uranium(VI) and siderite (FeCO<sub>3</sub>) surfaces in carbonate solutions,“ *Radiochim. Acta*, *97*, pp. 177- 180, 2009.
- [156] A. Ithurbide, S. Peulon, F. Miserque, C. Beaucaire und A. Chausseé, „Retention and redox behaviour of uranium(VI) by siderite (FeCO<sub>3</sub>),“ *Radiochim. Acta*, *98*, pp. 563 - 568, 2010.
- [157] T. B. Scott, O. Riba Tort und G. C. Allen, „Aqueous uptake of uranium onto pyrite surfaces; reactivity of fresh versus weathered material,“ *Geochim. Cosmochim. Acta*, *71*, pp. 5044 - 5053, 2007.
- [158] M. Descostes, M. L. Schlegel, N. Eglizaud, F. Descamps, F. Miserque und E. Simoni, „Uptake of uranium and trace elements in pyrite (FeS<sub>2</sub>) suspensions,“ *Geochim. Cosmochim. Acta*, *74*, pp. 1551 - 1562, 2010.
- [159] S. Amayri, A. Jermolajey und T. Reich, „Neptunium(V) sorption on kaolinite,“ *Radiochim. Acta*, *99*, pp. 349 - 357, 2011.
- [160] M. Mullet, S. Boursiquot, M. Abdelmoula, J.-M. Génin und J.-J. Ehrhardt, „Surface chemistry and structural properties of mackinawite prepared by reaction of sulphide ions with metallic iron,“ *Geochim. Cosmochim. Acta*, *66*, pp. 829 - 836, 2002.
- [161] L. N. Moyes, M. J. Jones, W. A. Reed, F. R. Livens, J. M. Charnock, J. F. W. Mosselmans, C. Henning, D. J. Vaughan und R. A. D. Patrick, „An X-ray absorption spectroscopy study of neptunium(V) reactions with Mackinawite (FeS),“ *Environ. Sci. Technol.*, *36*, pp. 179 - 183, 2002.
- [162] M. Lübke, S. Amayri, J. Drebert und T. Reich, „Neptunium(V) sorption on mackinawite (FeS),“ *In Arbeit*, 2015.
- [163] J. Rothe, M. A. Debecke, K. Dardenne und T. Fanghänel, „The INE-Beamline for actinide research at ANKA,“ *Radiochim. Acta.*, *94*, pp. 691 - 696, 2006.
- [164] W. H. Zachariasen, „Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. X. Sulfides and oxy-sulfides,“ *Acta Cryst.* *2*, pp. 291 - 296, 1949.

- [165] G. B. Jin, A. D. Raw, S. Skanthakumar, R. G. Haire, L. Soderholm und A. Ibers, „Single-crystal structures of uranium and neptunium oxychalcogenides AnOQ (An = U, Np; Q = S, Se),“ *J. Solid State Chem.*, **183**, pp. 547 - 550, 2010.
- [166] H. Noel und J. Padiou, „Structure cristalline de FeUS<sub>3</sub>,“ *Acta Cryst.*, **B32**, pp. 1593 - 1595, 1976.
- [167] L. Soderholm, M. R. Antonio, C. Williams und S. R. Wasserman, „XANES Spectroelectrochemistry: A new methode for determining formal potentiols,“ *Anal. Chem.*, **71**, pp. 4622 - 4628, 1999.
- [168] T. Reich, G. Bernhard, G. Geipel, C. Hennig, A. Rossberg, W. Matz, N. Schell und H. Nitsche, „The Rossendorf Beam Line ROBL - a dedicated experimental station for XAFS measurements of actinides and other radionuclides,“ *Radiochim. Acta*, **88**, pp. 633 - 637, 2000.
- [169] B. W. Zachariassen, „Crystal chemical studies of the 5f-series of elements XII. New compounds representing known structure types,“ *Acta Cryst.*, **2**, pp. 388 - 391, 1949.
- [170] A. J. Devey, R. Grau-Crespo und N. H. Leeuw, „Combined density functional theory and interatomic potential study of the bulk and surface structures and properties of the iron sulfide mackinawite (FeS),“ *J. Phys. Chem. C*, **112**, pp. 10960 - 10967, 2008.
- [171] M. A. Denecke, B. Brendebach, W. De Nolf, G. Falkenberg, K. Janssens und R. Simon, „Spatially resolved micro-X-ray fluorescence and micro-X-ray absorption fine structure study of a fractured granite bore core following a radiotracer experiment,“ *Spectrochim. Acta, Part B*, **64**, pp. 791 - 795, 2009.
- [172] K. L. Nash, J. M. Cleveland, J. C. Sullivan und M. Woods, „Kinetics of reduction of plutonium(VI) and neptunium(VI) by sulfide in neutral to alkaline solutions,“ *Inorg. Chem.*, **25**, pp. 1169 - 1173, 1986.
- [173] L. N. Moyes, R. H. Parkman, J. M. Charnock, D. J. Vaughan, F. R. Livens, C. R. Hughes und A. Braithwaite, „Uranium uptake from solution by interaction with goethite, lepidocrocite, muscovite, and mackinawite: An X-ray absorption spectroscopy study,“ *Environ. Sci. Technol.*, **34**, pp. 1062 - 1068, 2000.
- [174] B. J. Lingberg, K. J. G. Hamrin, U. Gelius, A. Fahlman, C. Nordling und K. Siegbahn, „Molecular spectroscopy by means of ESCA,“ *Phys. Scr.*, **1**, pp. 286 - 298, 1970.

## IX. Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung I-1:</b>	Schematische Darstellung eines verschlossenen Endlagerberkwerkes [1].....	2
<b>Abbildung I-2:</b>	Zeitlicher Verlauf der Toxizität im Falle der Ingestion einiger ausgewählter Spaltprodukte eines Leichtwasserreaktors (Abbrand 1 GW) [4].....	3
<b>Abbildung I-3:</b>	In Deutschland für die Endlagerung geeignete Salzstöcke und Tonstein-formationen [8] .....	4
<b>Abbildung II-1:</b>	$E_h$ -pH Diagramm von 5 $\mu\text{M}$ Tc in synthetischem Opalinuston Porenwasser [14] bei 25°C, berechnet mit [13].....	6
<b>Abbildung II-2:</b>	Übersicht über die unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den Metallionen in Lösung und einer Oberfläche, adaptiert nach [26].....	9
<b>Abbildung II-3:</b>	Verlauf der prozentualen Sorption von $\text{TcO}_4^-$ an Bentonit als Funktion des pH-Wertes unter aeroben und anaeroben Bedingungen, adaptiert nach [44, 45].....	12
<b>Abbildung II-4:</b>	Abnahme der Technetiumkonzentration in Lösung in Folge der Reduktion durch; a) strukturelles und sorbiertes Fe(II); b) strukturelles Fe(II); c) sorbiertes Fe(II) [63].....	16
<b>Abbildung III-1:</b>	Mineralogische Zusammensetzung des verwendeten Opalinustons, adaptiert nach [29] .....	20
<b>Abbildung III-2:</b>	Absorptionsspektrum von 10 ppm $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ (Tc K-Kante); in blau dargestellt ist der XANES-Bereich; in grün dargestellt ist der EXAFS-Bereich; zusätzlich ist auch die Absorptionskante und der charakteristische Vorkanten-Peak eingezeichnet; die Probe wurde am Synchrotron Soleil gemessen 26	
<b>Abbildung III-3:</b>	Schematischer Aufbau eines XAFS-Experimentes, adaptiert nach [90] .....	26
<b>Abbildung III-4:</b>	Schematische Darstellung des photoelektrischen Effektes (oben) und die Interferenz der Photoelektronenwellen (unten) [88] .....	28
<b>Abbildung III-5:</b>	Schematische Darstellung der Extraktion von $\chi(k)$ aus den Rohdaten der an Soleil gemessenen Probe mit 10 ppm $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ ; a) Untergrundkorrektur, b) Bestimmung der Absorptionskante, c & d) numerische Bestimmung von $\mu_0$ und Normierung, e) Transformation des extrahierten EXAFS-Spektrums in den k-Raum, f) Fouriertransformation von $\chi(k)$ .....	31
<b>Abbildung IV-1:</b>	Schematischer Aufbau eines Diffusionsexperimentes [95] .....	38
<b>Abbildung IV-2:</b>	Experimenteller Aufbau des Diffusionsexperimentes; a) OPA Bohrkern, b) eine Edelstahlzelle, c) Aufbau mit der peristaltischen Pumpe (1), den Diffusionszellen (2) und den beiden Reservoirs (3 (Primärseite) & 4 (Sekundärseite)).....	39
<b>Abbildung IV-3:</b>	Präparation der Diffusionsproben für die spektroskopischen Untersuchungen an der Diamond Light Source; a) Diffusionszelle und in Epoxidharz eingegossener Bohrkern; b) gespaltener Bohrkern im Probenhalter, c) im Aluminiumhalter montierte Probe.....	40

- Abbildung IV-4:** Fluss von HTO für Kern fünf (links); akkumulierte Aktivität von HTO für Kern fünf .....44
- Abbildung IV-5:** Verwendetes XPS-Spektrometer; 1: Probenkammer, 2: Messkammer, 3: Energieanalysator, 4: Röntgenquelle.....45
- Abbildung IV-6:** Arbeitsschritte zur Präparation der Dünnschliffe: a) links: Glasobjektträger, rechts: OPA; b) auf den Glasobjektträger geklebter OPA; c) Ablängen der Probe auf  $\sim 150 \mu\text{m}$  mit einer Gesteinsäge; d) grobes Schleifen der Probe auf  $\sim 80 \mu\text{m}$  mit einer Topfscheibe; e) Feinschleifen der Probe auf  $\sim 50 \mu\text{m}$  mittels SIC 1200; f) Polieren der Probe .....47
- Abbildung IV-7:** a) Opalinuston-Dünnschliff; b) Sorptionszelle - auseinanderggebaut; c) Sorptionszelle - zusammengebaut .....47
- Abbildung IV-8:** Probenhalter ohne (a) und mit (b) Probe, c) der Transportbehälter .....48
- Abbildung IV-9:** Experimenteller Aufbau an der I18 Beamline der Diamond Light Source; 1: Probenhalter, 2: Festkörperdetektor, 3: CCD-Kamera .....50
- Abbildung IV-10:** a) auseinandergebaute Einzelzelle des Probenhalters, b) zusammengebaute Einzelzelle, c) vollständig zusammengebauter Probenhalter .....52
- Abbildung IV-11:** Experimenteller Aufbau an der MARS Beamline am Synchrotron Soleil; 1: Probenhalter, 2: 13-Element Ge-Detektor .....53
- Abbildung V-1:** Zähleffizienz des verwendeten LSC-Gerätes,  $[\text{TcO}_4^-] = 58,8 \mu\text{M}$  in 10 ml Ultima Gold LLT mit unterschiedlichen Zusätzen an Opalinuston Porenwasser .....55
- Abbildung V-2:** Verlauf der prozentualen Sorption von  $\text{TcO}_4^-$  an OPA in Porenwasser als Funktion des pH-Wertes bei unterschiedlichen Feststoffmengen (aerob) .....56
- Abbildung V-3:** Verlauf der prozentualen Sorption von  $13 \mu\text{M TcO}_4^-$  an 100 g/l OPA in Porenwasser nach 17 d Kontaktzeit als Funktion des pH-Wertes (aerob); ● vor der Extraktion, ○ nach der Extraktion .57
- Abbildung V-4:** Verlauf der prozentualen Sorption von  $4 \mu\text{M TcO}_4^-$  an 15 g/l OPA in Porenwasser nach 7 d Kontaktzeit als Funktion des pH-Wertes (aerob); ● vor der Extraktion, ○ nach der Extraktion.....58
- Abbildung V-5:** Sorption von  $2,7 \text{ pM Tc(VII)}$  an Bentonit als Funktion des pH-Wertes, adaptiert nach [44] .....59
- Abbildung V-6:**  $E_h$ -pH-Diagramm für  $13 \mu\text{M Technetium}$  in OPA Porenwasser bei  $25^\circ\text{C}$ , berechnet mit [13]; blau:  $E_h$ -Werte dieser Studie; grün  $E_h$ -Wert aus [59] .....61
- Abbildung V-7:** Verlauf der prozentualen Sorption von  $13 \mu\text{M TcO}_4^-$  an OPA in Porenwasser bei pH 8,0 unter anaeroben Bedingungen ( $E_h \sim 200 \text{ mV}$ ) nach 4 d Kontaktzeit .....63
- Abbildung V-8:** Verlauf der prozentualen Sorption von  $13 \mu\text{M TcO}_4^-$  an OPA in Porenwasser bei pH 7,8 unter anaeroben Bedingungen ( $E_h \sim 200 \text{ mV}$ ) nach 14 d Kontaktzeit .....63

- Abbildung V-9:**  $E_h$ -pH-Diagramm für  $13 \mu\text{M TcO}_4^-$  Porenwasser bei  $25^\circ\text{C}$ ; berechnet mit [13], blau:  $E_h$ -Werte dieser Studie; grün:  $E_h$ -Werte aus [59]..... 65
- Abbildung V-10:** Verlauf der prozentualen Sorption von  $79 \mu\text{M Tc(VII)}$  an Bentonit als Funktion der Feststoffmenge bei pH 7,8 – 8,1 unter anaeroben Bedingungen ( $E_h = 130$  bis  $+160$  mV) nach 2 d Kontaktzeit, adaptiert nach [45]..... 66
- Abbildung V-11:** Verlauf des Redoxpotentials in verschiedenen OPA-Suspensionen in Porenwasser mit  $0,5$  g/l FeS als Funktion der Zeit unter anaeroben Bedingungen, Tag 15: Zugabe  $8 \mu\text{M TcO}_4^-$ , pH = 7,5 – 8,1 ..... 68
- Abbildung V-12:**  $E_h$ -pH-Diagramm für  $8 \mu\text{M Tc}$  in Porenwasser bei  $25^\circ\text{C}$ ; berechnet mit [13], die experimentell bestimmten  $E_h$ -Werte sind als blaue Ellipse dargestellt ..... 69
- Abbildung V-13:** Verlauf der Tc-Konzentration als Funktion der Feststoffmenge (links) und der Kontaktzeit (rechts) unter anaeroben Bedingungen ..... 70
- Abbildung V-14:** Zeitlicher Verlauf des Redoxpotentials bei verschiedenen Tonmengen für  $0,1$  mM  $\text{FeSO}_4$  (gefüllte Symbole) und  $\text{FeCl}_2$  (offene Symbole) in Porenwasser unter anaeroben Bedingungen, pH = 7,5 – 7,9..... 72
- Abbildung V-15:** Zeitlicher Verlauf des Redoxpotentials von  $0,1$  mM Fe(II) als  $\text{FeCl}_2$  in OPA Porenwasser (schwarz) und Milliporewasser (blau) unter anaeroben Bedingungen ..... 73
- Abbildung V-16:** Änderung der Technetiumkonzentration (fünf  $\mu\text{M}$ ) in Lösung nach 7 d Kontaktzeit in Porenwasser bei pH 7,8 unter anaeroben Bedingungen (links),  $[\text{Fe(II)}] = 0,1$  mM;  $E_h$ -pH-Diagramm für  $5 \mu\text{M TcO}_4^-$  in Porenwasser [13] (rechts) ..... 74
- Abbildung V-17:** Verlauf der Gleichgewichtskonzentration von  $4 \mu\text{M TcO}_4^-$  als Funktion der Tonmenge in Porenwasser unter anaeroben Bedingungen bei pH 7,6 - 7,7 für unterschiedliche Kontaktzeiten und Phasentrennung; gefüllte Symbole repräsentieren die Proben der VWR-Röhrchen, die offenen Symbole die der Beckman-Röhrchen,  $[\text{Fe(II)}] = 0,1$  mM ..... 76
- Abbildung V-18:** Zeitlicher Verlauf des Redoxpotentials von unterschiedlichen Tonkonzentrationen, von der Vorkonditionierung bis zur Phasentrennung; gefüllte Symbole zeigen die Werte der VWR-Proben, offene Symbole zeigen die der Beckmann-Proben; pH = 7,6 – 7,7,  $[\text{Fe(II)}] = 0,1$  mM..... 77
- Abbildung V-19:** Verlauf der Gleichgewichtskonzentration von Technetium ( $4 \mu\text{M}$ ) als Funktion der Tonmenge in Porenwasser bei Anwesenheit eines Fe-Redoxpuffers ( $0,1$  mM Fe(II)/ $0,01$  mM Fe(III)) unter anaeroben Bedingungen, pH = 7,5 – 7,7, gefüllte Symbole repräsentieren die Proben der VWR-Röhrchen, offene die der Beckman-Röhrchen, ..... 79
- Abbildung V-20:** Verlauf der Gleichgewichtskonzentration von Technetium ( $4 \mu\text{M}$ ) bei Anwesenheit eines Fe(II)/Fe(III)-Redoxpuffers ( $0,1$  mM/ $0,01$  mM) als Funktion des Redox-potentials unter anaeroben Bedingungen bei pH 7,5 – 7,7; gefüllte Symbole für die Proben in welchen eine Reduktion beobachtet wurde, offene Symbole für die Proben ohne Reduktion ..... 81
- Abbildung V-21:** Fe  $2p_{3/2}$  XPS-Spektrum (links), O  $1s$  XPS-Spektrum (rechts); 10 Scans,  $E_P = 50$  eV, Energiekalibration C  $1s$  ( $285$  eV) ..... 81

<b>Abbildung V-22:</b>	Zeitlicher Verlauf des Redoxpotentials für 0,1 mM und 1 mM Fe(II) als FeSO <sub>4</sub> mit 4 g/l OPA in Porenwasser unter anaeroben Bedingungen, pH = 7,3 bis 7,7.....	82
<b>Abbildung V-23:</b>	Verlauf der Gleichgewichtskonzentration von 5 µM Technetium als Funktion der Feststoffmenge bei Anwesenheit von 1 mM Fe(II) in Porenwasser unter anaeroben Bedingungen, pH = 7,1 – 7,8, E <sub>h</sub> ~ 0 mV, gefüllte Symbole repräsentieren die Proben der VWR-Röhrchen, offene die der Beckman-Röhrchen, .....	83
<b>Abbildung V-24:</b>	Anteil des reoxidierten Technetiums, 7 g/l OPA in Porenwasser nach einer und 24 h bei pH 7,6 unter aeroben Bedingungen.....	87
<b>Abbildung V-25:</b>	Verlauf der Technetiumkonzentration als Funktion der Feststoffmenge in Porenwasser unter anaeroben Bedingungen bei Zusatz von 1 mM Na-Dithionit (●) und 1,3 mM Lawson-Redoxpuffer (●) nach 5 d Kontaktzeit; VWR-Röhrchen: gefüllten Symbole, Beckman-Röhrchen: offenen Symbole .....	89
<b>Abbildung V-26:</b>	Verlauf des Flusses (links) und der akkumulierten Aktivität (rechts) für die Diffusion von Technetium in OPA, die Diffusion erfolgte senkrecht zur Mineralschichtung.....	93
<b>Abbildung V-27:</b>	Verlauf des Flusses (links) und der akkumulierten Aktivität (rechts) für die Diffusion von Technetium in OPA für unterschiedliche Diffusionswege unter aeroben Bedingungen.....	94
<b>Abbildung V-28:</b>	Verlauf des Flusses (links) und der akkumulierten Aktivität (rechts) für die Diffusion von Technetium in OPA für zwei experimentelle Aufbauten unter aeroben Bedingungen, die Diffusion erfolgte parallel zur Mineralschichtung .....	95
<b>Abbildung V-29:</b>	1 x 1 mm µ-XRF Übersichtskarten der Probe Tc13-01 mit den Elementverteilungen für a) Technetium, b) Eisen, c) Calcium .....	100
<b>Abbildung V-30:</b>	1 x 1 mm Übersichtskarten in der Zwei-Farben-Darstellung der Elementverteilungen von (a) Technetium und Eisen sowie (b) Technetium und Calcium der Probe Tc13-01 .....	101
<b>Abbildung V-31:</b>	Streudiagramme für a) Technetium und Eisen, b) Technetium und Calcium der Probe Tc13-01 .....	102
<b>Abbildung V-32:</b>	1 x 1 mm Übersichtskarte (links); 200 x 200µm Ausschnittskarte (rechts) der Technetiumverteilung der Probe Tc13-01 .....	103
<b>Abbildung V-33:</b>	Tc K-Kante XANES-Spektren der Abbildung V-32 rechts markierten Punkte sowie die Referenzspektren für TcO <sub>2</sub> (blau) [132] und NH <sub>4</sub> TcO <sub>4</sub> (oliv).....	104
<b>Abbildung V-34:</b>	Beugungsbild an Punkt eins (schwarz); die Reflexe des Tonminerals Illit (blau) und Siderit (oliv) .....	105
<b>Abbildung V-35:</b>	1 x 1 mm µ-XRF Übersichtskarte der Probe Tc13-03 mit den Elementverteilungen für a) Technetium, b) Eisen und c) Calcium .....	107
<b>Abbildung V-36:</b>	1 x 1 mm Übersichtskarten in der Zwei-Farben-Darstellung der Elementverteilungen für a) Technetium und Eisen und b) Technetium und Calcium der Probe Tc13-03 .....	108

- Abbildung V-37:** Streudiagramme für a) Technetium und Eisen und b) Technetium und Calcium der Probe Tc13-03 ..... 109
- Abbildung V-38:** Tc 1x1 mm Übersichtskarte (links); rechts: die zu den Punkten zugehörigen Tc K-Kante  $\mu$ -XANES Spektren (schwarz) mit den Referenzspektren für TcO<sub>2</sub> (blau) [132] und NH<sub>4</sub>TcO<sub>4</sub> (oliv)... ..... 110
- Abbildung V-39:** Beugungsbild an Punkt drei (schwarz); die Reflexe des Tonminerals Illit (blau).... 111
- Abbildung V-40:** 1 x 1 mm Übersichtskarte der Technetiumverteilung (links) und die Ausschnittskarte II mit 50 x 50  $\mu$ m (rechts) der Probe Tc13-04..... 112
- Abbildung V-41:** Tc K-Kante  $\mu$ -XANES-Spektren der Punkte eins und zwei, sowie die Spektren der Referenzverbindungen TcO<sub>2</sub> (blau) [132] und NH<sub>4</sub>TcO<sub>4</sub> (oliv); (links);  $\mu$ -XRD Beugungsbild an Punkt eins und die Reflexe des Tonminerals Illit (blau) (rechts)..... 112
- Abbildung V-42:** Vergleich der Tc K-Kante XANES-Spektren der Proben Tc13-01 (schwarz) und Tc13-03 (blau) ..... 114
- Abbildung V-43:** 1 x 1 mm Übersichtskarten der Technetium und Zirkoniumverteilung in der Probe Tv13-05 im untersuchten Bereich des Bohrkerns (oben); 50 x 50  $\mu$ m Ausschnittskarte (I) der Technetiumanreicherung oberhalb (links) und unterhalb (rechts) der Anregungsenergie von Technetium (unten) ..... 116
- Abbildung V-44:**  $k^3$ -gewichtetes Tc K-Kante EXAFS-Spektrum (links) und die zugehörige Fourier-transformierte (rechts) von 10 ppm NH<sub>4</sub>TcO<sub>4</sub>; (●) Messpunkte, (–) Anpassung ..... 118
- Abbildung V-45:** Tc K-Kante XANES-Spektren der Proben mit 325 und 173 ppm Technetium (schwarz) sowie der Referenzen TcO<sub>2</sub> (blau) [132] und NH<sub>4</sub>TcO<sub>4</sub> (oliv), pH = 7,7 - 8,0; E<sub>h</sub> = -14 bis -60 mV ..... 119
- Abbildung V-46:** Ergebnisse der Linearkombinationsanalyse der Tc K-Kante XANES-Spektren der Proben mit 325 ppm Tc (links) und 173 ppm Tc (rechts) ..... 120
- Abbildung V-47:**  $k^3$ -gewichtete Tc K-Kante EXAFS-Spektren (links) mit den zugehörigen Fourier-transformierten (rechts) für unterschiedliche Tc Beladungen; (●) Messpunkte; (–) Anpassung..... 121
- Abbildung V-48:** E<sub>h</sub>-pH-Diagramm für 12  $\mu$ M Tc (links) und 14 mM Sulfat (rechts) in Porenwasser bei 25°C, berechnet mit [13]; der blaue Kreis entspricht den im Experiment bestimmten Werten..... 123
- Abbildung V-49:** E<sub>h</sub>-pH-Diagramm von 12  $\mu$ M Tc in Porenwasser bei 25°C, berechnet mit [13]; der blau gekennzeichnete Bereich entspricht den experimentell bestimmten E<sub>h</sub>-Werten der Proben ..... 125
- Abbildung V-50:** Speziation von 12  $\mu$ M Tc(IV) in Porenwasser bei 25°C, berechnet mit [13]..... 125
- Abbildung V-51:** Tc K-Kante XANES-Spektren der einzelnen Proben mit Angabe der Beladung und der Kontaktzeit (schwarz) sowie der Referenzen TcO<sub>2</sub> (blau) [132] und NH<sub>4</sub>TcO<sub>4</sub> (oliv) ..... 126

<b>Abbildung V-52:</b>	Reproduktion des gemessenen Absorptionsspektrums der Probe mit 223 ppm Tc mit Hilfe der Linearkombination unter Verwendung der Referenzspektren für TcO <sub>2</sub> [132] und NH <sub>4</sub> TcO <sub>4</sub> 127
<b>Abbildung V-53:</b>	k <sup>3</sup> -gewichtete Tc K-Kante EXAFS-Spektren für unterschiedliche Beladungen und Kontaktzeiten mit den zugehörigen Fouriertransformierten; (●) Messdaten, (-) Anpassung; pH = 7,6; E <sub>h</sub> = -56 bis +58 mV ..... 128
<b>Abbildung VI-1:</b>	Zeitlicher Verlauf der Radiotoxizität [3] ..... 132
<b>Abbildung VI-2:</b>	E <sub>h</sub> -pH Diagramm von 10 μM Np in 0,1 NaClO <sub>4</sub> bei 25°C, berechnet mit [13] ..... 133
<b>Abbildung VI-3:</b>	Verwendeter Probenhalter ..... 140
<b>Abbildung VI-4:</b>	Experimenteller Aufbau an der INE-Beamline an ANKA; 1: Kryostat, 2: Fester zum Probenraum, 3: Festkörperdetektor ..... 141
<b>Abbildung VI-5:</b>	Speziation von 10 μM Np in 0,1 M NaClO <sub>4</sub> Lösung bei 25°C, berechnet mit [122] ..... 142
<b>Abbildung VI-6:</b>	Speziation von 10 μM Np in OPA Porenwasser bei 25°C, berechnet mit [122] ..... 142
<b>Abbildung VI-7:</b>	Np L <sub>III</sub> -Kante XANES-Spektren der Proben (links) und der Np(V) und Np(IV) Referenzspektren (rechts) [168] ..... 144
<b>Abbildung VI-8:</b>	k <sup>2</sup> -gewichtete Np L <sub>III</sub> -Kante EXAFS Spektren (links) und die zugehörigen Fouriertransformierten (rechts) für unterschiedliche Np Beladungen bei pH 5; • Messpunkte; — Anpassung ..... 147
<b>Abbildung VI-9:</b>	k <sup>2</sup> -gewichteten Np L <sub>III</sub> -Kante EXAFS-Spektren (links) und die zugehörigen Fouriertransformierten (rechts) für 1000 ppm Np an FeS bei pH 5 (unten) und pH 8 (oben); (●) Messpunkte; (—) Anpassung ..... 150
<b>Abbildung VI-10:</b>	XPS Übersichtsspektrum von 270 ppm Np an Mackinawit nach zwei Monaten an Luft für pH 5 (schwarze Kurve) und pH 8 (blaue Kurve) ..... 152
<b>Abbildung VI-11:</b>	S 2p XPS-Spektren für an Luft oxidierten Mackinawit nach der Reaktion mit Np(V) bei verschiedenen pH-Werten, 10 Scans, E <sub>p</sub> = 50 eV, Energiekalibration C 1s (285 eV) ..... 153
<b>Abbildung XI-1:</b>	Änderung der Technetiumaktivität an der Primärseite im Verlauf des Experimentes, Diffusion erfolgte senkrecht zur Mineralschichtung, ca. 4% Tc diffundierten in den Bohrkern ..... 183
<b>Abbildung XI-2:</b>	Änderung der Technetiumaktivität an der Primärseite im Verlauf des Experimentes, die Diffusion erfolgte senkrecht zur Mineralschichtung, ca. 8% Tc diffundierten in den Bohrkern ..... 184
<b>Abbildung XI-3:</b>	Änderung der Technetiumaktivität an der Primärseite im Verlauf des Experimentes, die Diffusion erfolgte parallel zur Mineralschichtung, dieser Bohrkern wurde in für die Messzeit an der Diamond Light Source präpariert, ca. 1% Tc diffundierten in den Bohrkern ..... 184
<b>Abbildung XI-4:</b>	Änderung der Technetiumaktivität an der Primärseite im Verlauf des Experimentes, die Diffusion erfolgte parallel zur Mineralschichtung, ca. 12% Tc diffundierten in den Bohrkern ..... 185



## X. Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle I-1:</b>	<i>Ausgewählte langlebige Spaltprodukte und Aktiniden sowie deren Halbwertszeiten [3]..</i>	<i>1</i>
<b>Tabelle III-1:</b>	<i>Zusammenstellung der unterschiedlichen OPA-Chargen und deren Verwendung.....</i>	<i>21</i>
<b>Tabelle III-2:</b>	<i>Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalysen der unterschiedlichen OPA-Chargen.....</i>	<i>22</i>
<b>Tabelle III-3:</b>	<i>Zusammensetzung des verwendeten synthetischen Porenwassers [14].....</i>	<i>23</i>
<b>Tabelle IV-1:</b>	<i>Experimentelle Details zu den durchgeführten Batchexperimenten mit Opalinuston .....</i>	<i>35</i>
<b>Tabelle IV-2:</b>	<i>Experimentelle Details zu den durchgeführten Batchexperimenten mit Mackinawit .....</i>	<i>36</i>
<b>Tabelle IV-3:</b>	<i>Experimentelle Details der einzelnen Diffusionsexperimente.....</i>	<i>42</i>
<b>Tabelle IV-4:</b>	<i>Auflistung der experimentellen Details zur Probenpräparation.....</i>	<i>48</i>
<b>Tabelle IV-5:</b>	<i>Auflistung aller experimentellen Details .....</i>	<i>51</i>
<b>Tabelle V-1:</b>	<i>Auflistung der Redoxpotentiale aller Proben zu Beginn (nach der Zugabe von 0,1 mM Fe(II) sowie 4 <math>\mu</math>M Tc(VII)) und am Ende des Experiments (vor bzw. nach der Phasentrennung); pH = 7,6 – 7,7 .....</i>	<i>78</i>
<b>Tabelle V-2:</b>	<i>Auflistung der Redoxpotentiale für den Zeitpunkt der Technetium- (4 <math>\mu</math>M) und Eisenzugabe ([Fe(II)] = 0,1 mM) sowie nach der Phasentrennung .....</i>	<i>80</i>
<b>Tabelle V-3:</b>	<i>Auflistung der experimentell bestimmten und in der Literatur veröffentlichten Diffusionsparameter für HTO und <math>^{22}\text{Na}^+</math>, die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder .....</i>	<i>91</i>
<b>Tabelle V-4:</b>	<i>Auflistung der bestimmten Diffusionsparameter für die Diffusion von Tc(VII) in OPA unter aeroben Bedingungen bei pH 7,5 – 7,6; die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder .....</i>	<i>95</i>
<b>Tabelle V-5:</b>	<i>Auflistung einiger in der Literatur publizierten Diffusionskoeffizienten verschiedener Anionen .....</i>	<i>96</i>
<b>Tabelle V-6:</b>	<i>Probendetails der einzelnen Dünnschliffe (Proben 01 – 04) und der Diffusionsproben (Proben 05 &amp; 06), die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder .....</i>	<i>98</i>
<b>Tabelle V-7:</b>	<i>Ergebnisse der <math>\mu</math>-XRF, <math>\mu</math>-XANES und <math>\mu</math>-XRD Ergebnisse der Sorption von <math>\text{TcO}_4^-</math> an OPA-Dünnschliffen, die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder.....</i>	<i>113</i>
<b>Tabelle V-8:</b>	<i>Übersicht der Probendetails; die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder .....</i>	<i>118</i>

<b>Tabelle V-9:</b> Zusammenstellung der Ergebnisse der XANES-Analysen der Proben mit 325 und 173 ppm Technetium, die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder.....	120
<b>Tabelle V-10:</b> Zusammenstellung der Absorptionskanten der Proben sowie für die Referenzverbindungen von $TcO_2$ und $TcS_2$ bzw. $Tc_2S_7$ ; die Zahlen in den runden Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder.....	121
<b>Tabelle V-11:</b> Zusammenstellung der Parameter der Anpassungen sowie die der Referenzkomponenten, die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder .....	122
<b>Tabelle V-12:</b> Übersicht der Probendetails, die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder .....	124
<b>Tabelle V-13:</b> Auflistung der bestimmten Absorptionskanten der Proben sowie die Ergebnisse der Linearkombination zur Quantifizierung der Spezies, die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit wieder .....	127
<b>Tabelle V-14:</b> Zusammenstellung der Fitparameter der Tc-EXAFS-Spektren und die Strukturparameter von $TcO_2$ , die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder .....	129
<b>Tabelle VI-1:</b> Experimentelle Details zu den durchgeführten Experimenten mit $^{237}Np$ .....	139
<b>Tabelle VI-2:</b> Auflistung der Probendetails, die Kontaktzeit betrug vier Tage und die $E_h$ -Werte lagen zwischen 0 und 40 mV .....	143
<b>Tabelle VI-3:</b> Auflistung der bestimmten Absorptionskanten der Proben sowie der Referenzen [167], die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder .....	145
<b>Tabelle VI-4:</b> Parameter der EXAFS Anpassungen zur Messreihe Konzentrationsabhängigkeit, die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder .....	148
<b>Tabelle VI-5:</b> Parameter der EXAFS Anpassungen zur Messreihe pH-Abhängigkeit, die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder.....	151
<b>Tabelle XI-1:</b> Berechnete Effizienz des Flüssigszintillationszählers für 10 $\mu l$ $TcO_4^-$ in 10 ml Ultima Gold LLT (PerkinElmer), die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder.....	183

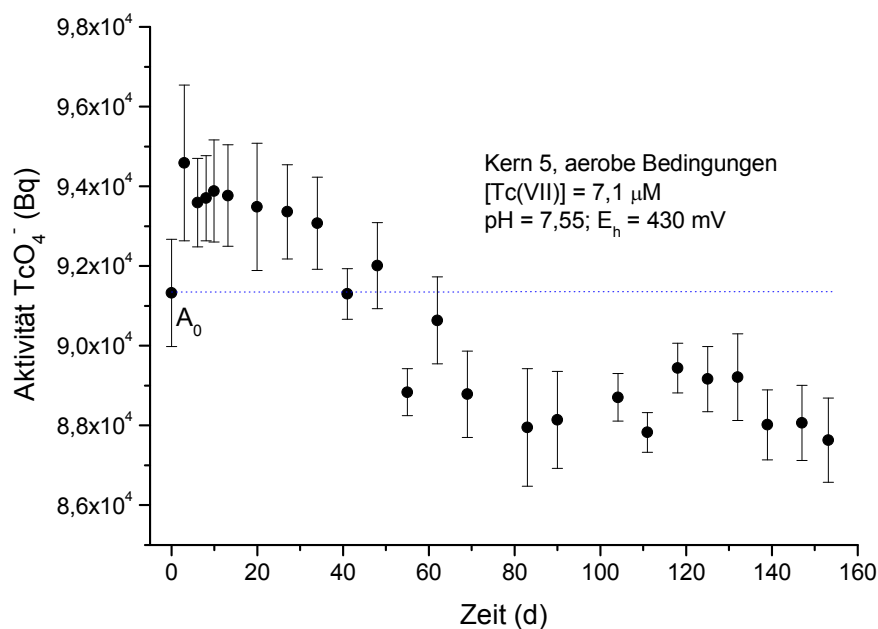
## XI. Anhang

### XI.1 Effizienzbestimmung

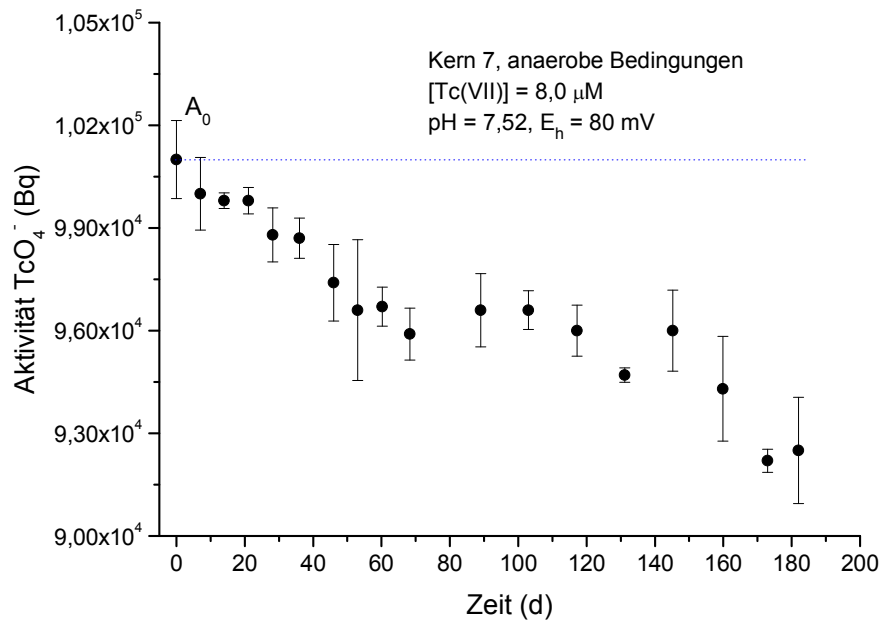
**Tabelle XI-1:** Berechnete Effizienz des Flüssigszintillationszählers für 10  $\mu\text{l}$   $\text{TcO}_4^-$  in 10 ml Ultima Gold LLT (PerkinElmer), die Zahlen in den Klammern geben die Unsicherheit der Werte wieder

Zugabe Porenwasser (ml)	Effizienz (%)
0,0	77 (1)
0,1	78 (1)
0,5	75 (1)
1,0	72 (1)
2,0	68 (1)
3,0	66 (1)

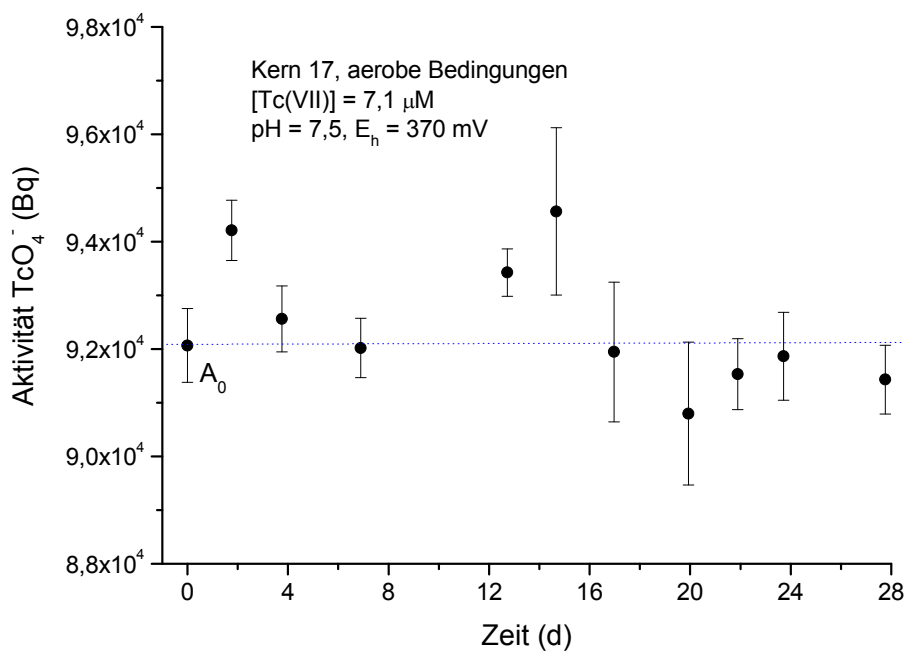
### XI.2 Änderung der Technetiumkonzentration an der Primärseite im Verlauf der Diffusionsexperimente



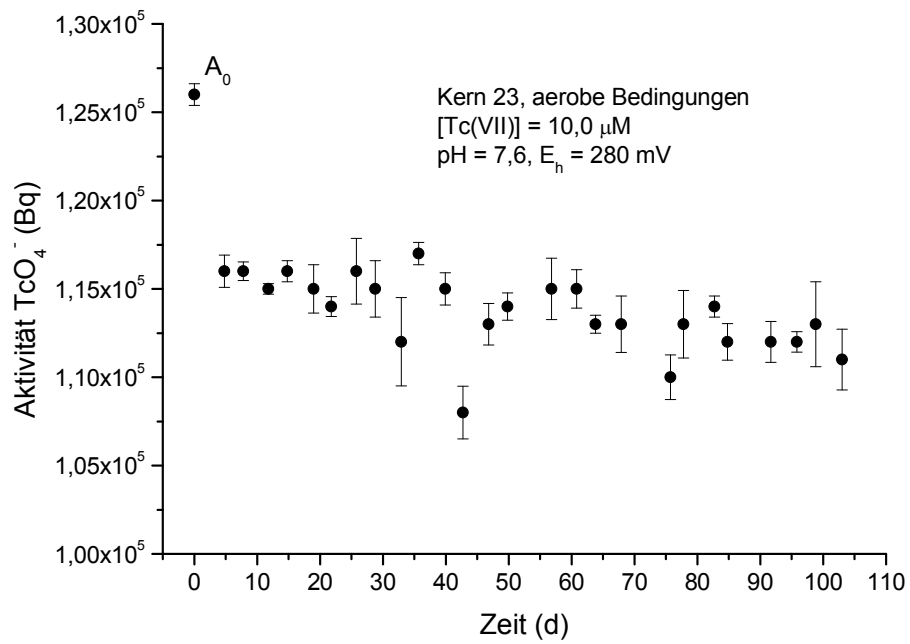
**Abbildung XI-1:** Änderung der Technetiumaktivität an der Primärseite im Verlauf des Experimentes, Diffusion erfolgte senkrecht zur Mineralschichtung, ca. 4% Tc diffundierten in den Bohrkern



**Abbildung XI-2:** Änderung der Technetiumaktivität an der Primärseite im Verlauf des Experimentes, die Diffusion erfolgte senkrecht zur Mineralschichtung, ca. 8% Tc diffundierten in den Bohrkern



**Abbildung XI-3:** Änderung der Technetiumaktivität an der Primärseite im Verlauf des Experimentes, die Diffusion erfolgte parallel zur Mineralschichtung, dieser Bohrkern wurde in für die Messzeit an der Diamond Light Source präpariert, ca. 1% Tc diffundierten in den Bohrkern



**Abbildung XI-4:** Änderung der Technetiumaktivität an der Primärseite im Verlauf des Experimentes, die Diffusion erfolgte parallel zur Mineralschichtung, ca. 12% Tc diffundierten in den Bohrkern

## XII. Abkürzungen und Symbole

EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EXAFS	Fernkantenbereich des Absorptionsspektrums (extended X-ray absorption fine structure)
HS	Huminsäure
HTO	tritiertes Wasser
LSC	Flüssigszintillationsmessung (liquid scintillation counting)
NEA	Nuclear Energy Agency
OPA	Opalinuston
PEEK	Polyetheretherketon
PMMA	Polymethylmethacrylat
PW	Porenwasser
TPAC	Tetraphenylarsoniumchlorid
XAFS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-ray absorption fine structure)
XANES	Nahkantenbereich des Absorptionsspektrums (X-ray absorption near edge structure)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	Röntgenbeugung (X-ray diffraction)
XRF	Röntgenfluoreszenzanalyse (X-ray fluorescence)
ANKA	Angströmquelle Karlsruhe
INE	Institut für Nukleare Entsorgung
MARS	multi analysis of radioactive samples
$A_{\text{akk.}}$	akkumulierte Aktivität
$A_{\text{diff.}}$	diffundierte Aktivität
$A_j(k)$	Amplitude
$c_0$	eingesetzte Radionuklidkonzentration
$D_a$	scheinbarer Diffusionskoeffizient
$D_e$	effektiver Diffusionskoeffizient
$E_h$	Redoxpotential
$F_j(k)$	Rückstreuamplitude des Rückstreuers j
J	Fluss
$K_d/R_s$	Verteilungskoeffizient
$N_j$	Koordinationszahl des Rückstreuers j
$R_j$	Abstand des Rückstreuers j
$S_0^2$	Reduktionsfaktor
$\sin\phi_j(k)$	totale Phase
$\alpha$	Kapazitätsfaktor

---

$\varepsilon$	Transportporosität
$\sigma$	Debye-Waller-Faktor
$\rho$	Dichte des Opalinustons (Kap. IV.5)
	Korrelationskoeffizient (Kap. V.4.1 & VII)