Untersuchungen zum Verhalten von Forschungsreaktor-Brennelementen (FR-BE) in den Wirtsgesteinsformationswässern möglicher Endläger

Abschlussbericht

H. Curtius, G. Kaiser, Z. Paparigas, K. Ufer, E. Müller, R. Enge, H. Brücher
Forschungszentrum Jülich, Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft und Technologie unter dem Förderkennzeichen 02 E9803 gefördert. Die Arbeiten wurden im Zeitraum von 01.11.2003 bis 31.10.2006 im Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Aus dem vorliegenden Bericht *„Untersuchungen zum Verhalten von Forschungsreaktor-Brennelementen (FR-BE) in den Wirtsgesteinsformationswässern möglicher Endläger“* mit dem Förderkennzeichen FZK 02 E9803, der im Zeitraum vom 01.11.2003 bis 31.10.2006 durchgeführt wurde, sind folgende Ergebnisse zu entnehmen:

Auslaugexperimente mit unbestrahlten, metallischen UAl_x-Al- und U_3Si_2-Al-Dispersionsbrennelementen wurden unter anaeroben Bedingungen bei 90 °C in Gegenwart von Eisen-II (Hauptwerkstoff der Brennelementkontainer) in Salzlauge (Lauge 2), in Granitwasser (Äspö-Typ) und in Tonporenwasser (Mont-Terri-Typ) durchgeführt. Im Hinblick auf das jeweilige Auslaugmedium zeigten beide Brennelementtypen ein ähnliches Verhalten. Die aufgrund der Korrosionsprozesse entstandene maximale Wasserstoffmenge liegt, bezogen auf die jeweilige Oberfläche des Brennelementes, im Bereich zwischen 7,0E-05 bis 8,5E-05 mol/cm^2. Beide Brennelementtypen sind innerhalb eines Jahres vollständig korrodiert, wobei die Korrosionsrate in Salzlauge doppelt so hoch ist, wie in den schwächer mineralisierten Wässern. Diese erhöhte Korrosionsrate kann durch den höheren Chloridgehalt und den geringeren pH-Wert erklärt werden. Im Hinblick auf eine Endlagerung kann für beide Brennelementtypen von einer sofortigen Auflösung in allen drei untersuchten Formationswässern ausgegangen werden. Identisch geplante Auslaugversuche mit bestrahlten Brennelementen sind erst vor kurzer Zeit angesetzt worden und daher liegen noch nicht genügend Daten vor, aus denen sich verlässliche Tendenzen ableiten lassen.

Sekundäre Phasen, die bei der vollständigen Korrosion eines bestrahlten U/Al-Al-Brennelementes in Salzlauge unter anaeroben Bedingungen entstanden waren (vorherige Projektphase-II, Förderkennzeichen: 02E9108), wurden elementspezifisch analysiert, aliquotiert und unter aeroben Bedingungen mit unterschiedlichen Auslaugmedien behandelt. Deutlich zeigte sich, dass Cs, Sr sowie Tritium mobile Radionuklide darstellen. Die Mobilität der Radionuklide Am und U wurde durch die aeroben Versuchsbedingungen hervorgerufen. Am bildet leicht lösliche Am-III-carbonylkomplexe und Uran-IV geht in U-VI über, wobei die U-VI-Verbindungen leicht löslich sind. Lediglich Pu veränderte sein immobiles Verhalten nicht, sehr wahrscheinlich aufgrund gebildeter Hydroxy- bzw. Oxy-Polymeren, die nahezu unlöslich sind.

Als ein kristalliner Bestandteil der sekundären Phasen konnte bereits in der vorherigen Projektphase ein Mg-Al-Cl-Hydrotalkit identifiziert werden. Erfolgreich wurde jetzt eine Synthese durchgeführt und die Rückhalteeigenschaften sowohl für kationische als auch für anionische Radionuklidspecies überprüft. In der endlagerrelevanten Salzlauge (Lauge 2)

wurde für Selen in chemischer Form als divalentes Selenit eine Rückhaltung beobachtet. Die monovalenten, anionischen Species Pertechnetat und Iodid wurden in der endlagerrelevanten Salzlauge durch den Mg-Al-Cl-Hydrotalkit nicht zurückgehalten, da die Affinität des konkurrierenden Chlorides bezüglich des Hydrotalkites zu hoch ist. Für die kationischen Radionuklidspezies Am, Eu und Th übt der Hydrotalkit eine Rückhaltung aus und die Sorptionsenergien liegen im Bereich von Ionenaustauschprozessen.

From the present report *„Untersuchungen zum Verhalten von Forschungsreaktor-Brennelementen (FR-BE) in den Wirtsgesteinsformationswässern möglicher Endläger“* with the code number FZK 02 E9803 carried out in the time period 01.11.2003 till 31.10.2006 the following results can be withdrawn:

Leaching experiments with non-irradiated U/Al- and U_3Si_2-Al-dispersed fuel elements were performed at 90°C in salt brine solution (brine 2), in clay pore water (Mont-Terri-type) and in granite water (Äspö-type) in the presence of iron-II (iron is the basic material of the fuel container) under anaerobic conditions. With respect to the used leaching solution both fuel types showed a similar behaviour. Due to the corrosion processes the formed hydrogen amount, corresponding to the surface of the fuel element, was in the range between 7.0E-05 to 8.5E-05 mol/cm^2. Both fuel types corroded completely within one year, whereas the corrosion rate in salt brine was double as high as compared to the lower concentrated waters. This high corrosion rate can be explained by the higher amounts of chloride and the lower value in pH. Nevertheless, in view of final disposal, the assumption can be drawn, that both fuel types will corrode instantaneously in these three aquatic phases. Identical leaching experiments with irradiated fuel elements are started recently but the present data are not sufficient yet to predict reliable tendencies.
Secondary phases which were formed after a complete corrosion of an irradiated U/Al-Al fuel element in brine 2 solution (precursory project-II, code-number: 02E9108) were analysed for elemental composition and aliquots were taken and treated with different leaching solutions under aerobic conditions. Clearly Cs, Sr and tritium represent mobile radionuclides. The mobilisations of U and Am were created by the aerobic conditions. Am forms soluble Am-III-carbonyl-complexes and U-IV change to U-VI, whereas the U-VI-compounds are lightly

soluble. Simply the immobile behaviour of Pu did not change, probably due to the formation of nearly insoluble hydroxyl- or oxy-polymers.

As a crystalline component of the secondary phases a Mg-Al-Cl-hydrotalcite was identified in the last project phase. Now, a synthesis was performed successfully and the retardation of anionic and cationic radionuclide species was verified. In the repository relevant salt brine solution (brine 2) a retardation was observed for selen, present in the divalent chemical form as selenite. The monovalent anionic radionuclide species, pertechnetate and iodide were not retarded by the Mg-Al-Cl-hydrotalcite in brine 2 solution. The affinity of the competing anion, chloride, towards the hydrotalcite is higher. With respect to the cationic radionuclide species Am, Eu, Th a retardation was performed by the hydrotalcite and the energies of sorption were determined to be in the ranges of ion exchange processes.

INHALT

1. Einleitung ---------- 1

1.1 Problemstellung und Ziele---------- 3

2. Auslaugversuche---------- 5

2.1 Auslaugversuche mit **bestrahlten** Forschungsreaktorbrennelementen in endlagerrelevanten Formationswässern ---------- 6
2.1.1 Experimentelle Durchführung.---------- 6
2.1.2 Ergebnisse---------- 7
2.1.3 Zusammenfassung und Ausblick---------- 8

2.2 Auslaugexperimente mit **unbestrahlten** Forschungsreaktorbrennelementen in endlagerrelevanten Formationswässern.---------- 9
2.2.1 Experimentelle Durchführung---------- 9
2.2.2 Ergebnisse---------- 11
2.2.3 Zusammenfassung und Ausblick---------- 21

3. Remobilisierungsversuche---------- 23

3.1.1 Experimentelle Durchführung---------- 23
3.1.2 Ergebnisse---------- 25
3.1.3 Zusammenfassung und Ausblick---------- 32

4. Sorptions- und Inkorporationsuntersuchungen---------- 35

4.1 Synthese eines Mg-Al-Cl-Hydrotalkites---------- 36
4.1.1 Experimentelle Durchführung der Synthese---------- 38
4.1.2 Ergebnisse---------- 39

4.2 Sorptionsuntersuchungen---------- 44
4.2.1 Experimentelle Durchführung---------- 48
4.2.2 Experimentelle Durchführung mit anionischen Radionuklidspezies-------- 48
4.2.3 Experimentelle Durchführung mit kationischen Radionuklidspezies------- 50
4.2.4 Ergebnisse für Iodid---------- 51
4.2.5 Ergebnisse für Pertechnetat---------- 56
4.2.6 Ergebnisse für Selenit---------- 60
4.2.7 Zusammenfassung für die Sorption anionischer Radionuklidspezies------- 67
4.2.8 Ergebnisse für Cäsium---------- 69
4.2.9 Ergebnisse für Strontium---------- 69
4.2.10 Ergebnisse für Americium---------- 69
4.2.11 Ergebnisse für Europium---------- 75

4.2.12 Ergebnisse für Thorium---------- 80
4.2.13 Ergebnisse für Uran---------- 85
4.2.14 Zusammenfassung für die Sorption kationischer Radionuklidspezies------- 86

4.3 Inkorporationsuntersuchungen---------- 88
4.3.1 Experimentelle Durchführung---------- 89
4.3.2 Ergebnisse für die anionischen Radionuklidspezies---------- 90
4.3.3 Ergebnisse für die kationischen Radionuklidspezies---------- 91
4.3.4 Zusammenfassung und Ausblick für die Inkorporationsuntersuchungen.-- 93

5. Zusammenfassung und Ausblick---------- 94

6. Literatur---------- 98

7. Anhang---------- 101

7.1 Abbildungsverzeichnis---------- 101
7.2 Tabellenverzeichnis---------- 105
7.3 Abkürzungen---------- 106
7.4 Liste aller verwendeten Chemikalien und Geräte---------- 107
7.5 Standardlösungen---------- 109
7.6 Strukturmaterialien---------- 109
7.7 Unbestrahlte Brennelement-Abschnitte---------- 109
7.8 Zusätze---------- 109
7.9 Sorbentien---------- 109
7.10 Herstellung und Zusammensetzung der verwendeten Salzlauge, des Granitwassers und des Tonporenwassers ---------- 110
7.10.1 Lauge 2 ($MgCl_2$-reiche Lauge)---------- 110
7.10.2 Granitwasser (Äspö-Wasser)---------- 110
7.10.3 Tonporenwasser (Mont-Terri-Opalinustonwasser)---------- 111
7.11 Analytische Verfahren---------- 112
7.11.1 Probenvorbereitung in den Heißen Zellen---------- 112
7.11.2 Bestimmung der Radionuklide $^{134/137}$ Cs, $^{154/155}$ Eu, ^{60} Co, ^{144} Ce---------- 112
7.11.3 Bestimmung von ^{90} Sr---------- - 112
7.11.4 Bestimmung von ^{99} Tc---------- 113
7.11.5 Bestimmung von ^{3} H---------- 113
7.11.6 Bestimmung der alpha-Nuklide---------- 114
7.12 Bestrahlte Brennelemente---------- 117
7.12.1 MetallischerUAl_x-Al-Brennstoff-Typ---------- 118
7.12.2 Uransilizid-Al-Brennstoff-Typ---------- 119

1 Einleitung

Forschungsreaktoren werden im Gegensatz zu Leistungsreaktoren nicht zur Erzeugung von Energie, sondern zur Produktion medizinisch nutzbarer Radioisotope, zur Materialerkundung, zur Durchführung von Neutronenaktivierungsanalysen in medizinisch/biologischen Bereichen sowie zur Erprobung neuer Brennstoffe eingesetzt. Als Abfall fallen die sogenannten bestrahlten Brennelemente an.

Mit Ausnahme der Anlagen in den neuen Bundesländern deren BE aus der früheren Sowjetunion stammen und deren Entsorgung zunächst über eine langfristige Zwischenlagerung erfolgt, haben alle deutschen Forschungsreaktoren (FR) mit regelmäßigem Ver- und Entsorgungsbedarf ihren Brennstoff (überwiegend UAl_x-Al) aus den USA bezogen. Ihre Entsorgung erfolgte anfangs in verschiedenen europäischen Anlagen (COGEMA-Marcoule, EUROCHEMIC-Mol, UKACA-Dounreay), später in den USA (Savannah River, Idoha). Ende 1988 wurde in den USA die Wiederaufarbeitung ausländischer FR-BE aufgrund von Einsprüchen amerikanischer Umweltschutzorganisationen gestoppt. Dies führte in der Folge zur Entwicklung eines Entsorgungskonzeptes innerhalb von Deutschland („deutscher Entsorgungsweg“), bestehend aus einer langfristigen trockenen Zwischenlagerung mit anschließender direkter Endlagerung ohne Wiederaufarbeitung.

Im Sommer 1996 wurde der US-Entsorgungsweg befristet für 10 Jahre wieder geöffnet. Alle Reaktorstationen in den alten Bundesländern haben diese Möglichkeit zur Entsorgung ihres bis 30.06.2006 bestrahlten UAl_x-Al-Brennstoffs genutzt.

Derzeit sind in der Bundesrepublik Deutschland noch 3 Forschungsreaktoren mit einer thermischen Leistung größer als 5 Megawatt in Betrieb. Dies sind der BER-II-Reaktor in Berlin, der FRG-1-Reaktor in Geesthacht und der FRM-II-Reaktor in München. Als Brennstoff wird heute in diesen Reaktoren Uransilizid, welches mit Aluminium verpresst wird, eingesetzt /1/. Die bestrahlten Silizium-basierten Brennelemente sollen nach dem derzeitigen Entsorgungskonzept der Bundesrepublik Deutschland, nach einer Zwischenlagerung direkt in tiefe geologische Formationen endgelagert werden /2/. Zielsetzung ist es, eine auch für zukünftige Generationen sichere Aufbewahrung von radioaktiven Abfällen zu gewährleisten. Als geeignete Lösung für die Endlagerung wird in Deutschland die Einlagerung in tiefe Bergwerke und deren nachfolgender dauerhafter Verschluss angesehen. Ab 2030 soll ein betriebsbereites Endlager zur Verfügung stehen, d.h., dass die noch zu ermittelnden Standorte bis etwa 2020 erkundet sein müssen. Um diese Erkundung im geforderten fachlichen Tiefgang gewährleisten zu können, müssen diese

Standorte bis etwa 2010 für die untertägige Erkundung benannt sein. Geprüft werden geologische Formationen in Wirtsgesteinen aus Salz, Ton oder Granit /3/. Ergebnisse für Salzformationen, insbesondere für den Salzstock „Gorleben“ liegen aus Forschungsarbeiten, die bereits dort in den Siebziger Jahren durchgeführt wurden, vor. Im Unterschied zu den „trockenen Salzformationen“ besitzen sowohl Ton-, als auch Granitformationen ein sogenanntes Porenwasser. Im Hinblick auf Salzformationen wird ein Wasserzutritt und die dadurch bedingte Bildung von hochkorrosiven Salzlaugen als Störfallszenario betrachtet. Wasser in einem Endlager bedeutet immer, dass es zur Korrosion des Brennelementbehälters und zur anschließenden Korrosion der Brennelemente selbst kommen kann. Radionuklide würden mobilisiert und ein sicherer Einschluss wäre unter Umständen nicht gewährleistet, d.h. eine Radionuklidfreisetzung in die Biosphäre wäre möglich.

Seit Jahren beschäftigt sich das Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik mit dem Thema der sicheren Endlagerung von abgebrannten Brennelementen aus Forschungsreaktoren. Schwerpunktmäßig wird dabei die Endlagerung in Salzformationen unter den Bedingungen des Störfallszenarios betrachtet. Es wurde und wird dabei angestrebt, dass die durchgeführten Arbeiten einen engen Bezug zu den realistisch zu erwartenden Endlagerbedingungen aufweisen, d.h. es werden beispielsweise bestrahlte Brennelemente und keine simulierte Abfalllösung eingesetzt. Des weiteren konzentrieren sich die Arbeiten nur auf das sogenannte „*Nahfeld*“. Als Nahfeld wird der einige Meter umfassende Raum um den Brennelementbehälter mit den Brennelementen, der von technischen sowie geotechnische Barrieren und durch das Wirtsgestein umgeben ist, angesehen.

Die unter „Problemstellung und Ziele“ aufgeführten Arbeitspakete leiten sich von den Ergebnissen ab, die in vorangegangenen Projektphasen /4/ erzielt wurden, und sollen zu einem tieferen Verständnis der physikalisch/chemischen Prozesse führen.

1.1 Problemstellung und Ziele

Nachfolgende Arbeitspakete wurden zusammengestellt, um einen Beitrag zur sicheren, langfristigen Endlagerung von bestrahlten Forschungsreaktorbrennelementen geben zu können.

Arbeitspaket: *Auslaugversuche*

In einer „Heißzellenanlage“ soll das Verhalten von **bestrahlten** FR-Brennelementen in endlagerrelevanten Formationswässern unter anaeroben Bedingungen bei 90°C in Gegenwart von Eisen-II-Ionen untersucht werden. Es wird angestrebt, die Korrosionsraten unterschiedlicher FR-Brennelement-Typen (metallisches UAl_x-Al-Brennelement und U_3Si_2-Al-Brennelement) in Salzlaugen, in Tonporenwasser und in Granitporenwasser zu bestimmen. Ferner sollen die Mobilisierungs- bzw. erneuten Immobilisierungsraten der Matrixelemente (Uran, Aluminium, Silizium) und der Radionuklide bestimmt werden. Eine Einteilung in mobile bzw. immobile Radionuklide wird angestrebt.

Zudem sollen identische Versuche mit **unbestrahlten** Forschungsreaktorbrennelementen durchgeführt werden. Angestrebt wird auch hier die Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit der BE, sowie die Charakterisierung der Mobilisierungs- bzw. erneuten Immobilisierungsraten der Matrixelemente (Aluminium, Uran, Silizium). Da in diesen Versuchen keine hohe Dosisleistung vorliegt, ist es möglich, die entstehenden sekundären Phasen analytisch zu untersuchen.

Arbeitspaket: *Remobilisierungsversuche*

Sekundäre Phasen, die bei der vollständigen Korrosion eines bestrahlten UAl_x-Al-Brennelementes in magnesiumchloridreicher Lauge (Lauge 2) entstanden sind, sollen mit unterschiedlich konzentrierten Salzlaugen, mit Wasser und mit Salpetersäure bei 90°C behandelt werden. Es wird angestrebt, einige Aliquote in ihrem Radionuklidgehalt zu bestimmen. Diese Daten dienen als Bezugspunkte für die weiteren Aliquote, die mit unterschiedlichen aquatischen Phasen versetzt werden, um die Mobilisierungsraten der Radionuklide zu bestimmt . Hierdurch sollen erste Erkenntnisse über das Verhalten der an bzw. in den sekundären Phasen gebundenen Radionuklide gewonnen werden, wenn sich das geochemische Milieu im Nahfeldbereich eines Endlagers verändert.

Arbeitspaket: *Sorptions- und Inkorporationsuntersuchungen*

Als ein kristalliner Bestandteil der sekundären Phasen, die bei der Korrosion eines bestrahlten UAl_x-Al-Brennelementes in magnesiumchloridreicher Lauge entstanden sind, konnte ein Mg-Al-Cl-Hydrotalkit identifiziert werden. Die Synthese eines Mg-Al-Cl-Hydrotalkites und nachfolgende Sorptionsuntersuchungen mit endlagerrelevanten Radionukliden sollen durchgeführt werden.

Es wird angestrebt die Sorptionsmechanismen zu identifizieren und für die einzelnen Radionuklide die Sorptionskapazitäten und Bindungsstärken zu ermitteln.

Neben dem kristallinen Mg-Al-Cl-Hydrotalkit bestehen die sekundären Phasen größtenteils aus amorphen Phasen, deren Identifizierung bislang noch nicht gelungen ist. Bekanntermaßen besitzen aber insbesondere diese amorphen Phasen hohe Sorptionskapazitäten. Um im Vergleich zu den gezielten Sorptionsuntersuchungen mit dem kristallinen Hydrotalkit Aussagen über Rückhalteeigenschaften dieser Phasen geben zu können, sollen sogenannte Inkorporationsversuche durchgeführt werden. Hierbei werden ausgewählte Radionuklide der Salzlauge zugesetzt, bevor das Korrosionsexperiment durchgeführt wird. Es wird angestrebt die Immobilisierungsrate des jeweiligen Radionuklids zu bestimmen.

2. Auslaugversuche

In der vorherigen Projektphase (Förderkennzeichen 02E 9108) wurden Auslaugversuche mit bestrahlten sowie mit unbestrahlten metallischen UAl_x-Al-Brennelementen in Salzlauge und in Granitwasser (Grimsel-West-Typ) unter anaeroben Bedingungen in Gegenwart von Eisen bzw. von Eisen-II-Ionen bei 90 °C durchgeführt /5/. Eisen ist der Hauptwerkstoff des Brennelementbehälters und hat auf die Korrosionsrate einen entscheidenden Einfluss. So oxidiert elementares Eisen in Salzlaugen unter anaeroben Bedingungen. Es entstehen Eisen-II-Ionen, welche die Bildung von Lokalelementen auf der Aluminiumoberfläche bedingen und dadurch wird die Korrosion des Aluminiums erheblich beschleunigt. Es konnte beobachtet werden, dass durch den direkten Zusatz von Eisen-II-Ionen das UAl_x-Al-Brennelement unter Bildung von Korrosionsprodukten (sekundären Phasen) in einigen Monaten vollständig in Salzlauge korrodierte. Die in Granitwasser (Grimsel-West-Typ) ermittelten Korrosionsraten zeigten, das die Lebensdauer eines Brennelementes auf Zeiträume von 10^3 Jahren abgeschätzt werden kann. Zudem konnten in Granitwasser keine Korrosionsprodukte visuell identifiziert werden.
Im Hinblick auf die Versuche mit bestrahlten UAl_x-Al-Brennelemente in Salzlauge konnte eindeutig bewiesen werden, dass der Großteil der primär mobilisierten Radionuklide durch die sekundären Phasen wieder immobilisiert wurde.

Da in der Bundesrepublik Deutschland noch keine Entscheidung über die geologische Formation des Endlagers vorliegt, ist es erforderlich entsprechende Untersuchungen auf Ton- bzw. Granitporenwässer auszudehnen und mit den bislang in Salzlaugen erzielten Ergebnissen zu vergleichen. In Absprache mit der GRS-Braunschweig sollen in der BRD einheitlich für alle Untersuchungen das Granitwasser Typ Äspö und das Tonporenwasser Typ Mont-Terri eingesetzt werden. Im Anhang befinden sich die entsprechenden Angaben zu diesen Wässern.
Neben metallischen UAl_x-Al-Brennelementen besteht der Anteil an endzulagernden bestrahlten FR-Brennelementen hauptsächlich aus U_3Si_2-Brennelementen. Aufgrund dessen ist es zwingend erforderlich, auch diesen Brennelementtyp zu untersuchen.

2.1 Auslaugversuche mit bestrahlten Forschungsreaktorbrennelementen in endlagerrelevanten Formationswässern

2.1.1 Experimentelle Durchführung

Alle Versuche mit den bestrahlten Brennelementen wurden in entsprechend angefertigten Glasautoklaven unter anaeroben Bedingungen und bei 90 °C durchgeführt. Angaben zu den bestrahlten Brennelementen finden sich im Anhang. Aufgrund der hohen Dosisleistung sind diese Experimente in Heißen Zellen durchgeführt worden. In Tabelle 1 sind die Versuchsansätze aufgeführt.

Tabelle 1 Versuchsansätze mit bestrahlten FR-Brennelementen

Autoklav	BE-Typ	Maße der Probe [mm]	Masse Probe [g]	Masse Al [g]	Masse U ges. [g]	Masse U-235 [g]	Masse Si [g]	Zusatz $FeCl_2 * 6H_2O$ [g]	Medium	Medium in mL
A-1	UAl_x-Al	40 x20x1,37	3,5	3	0,283	0,176	-	10	Mont-Terri	400
A-2	U_3Si_2-Al	41 x20x1,27	4,4	2,4	1,704	0,140	0,15	10	Mont-Terri	400
A-3	U_3Si_2-Al	42 x20x1,27	4,4	2,4	1,704	0,140	0,15	10	Äspö	400
A-4	U_3Si_2-Al	43 x20x1,27	4,4	2,4	1,704	0,140	0,15	10	Lauge 2	400

400 mL des jeweiligen Formationswassers wurden vorgelegt. Um Sauerstoff und gelöstes Kohlendioxid aus der Lösung zu verdrängen, wurde für ca.1 h Argon durch die Lösung geperlt. Alsdann wurden 10 g $FeCl_2$ x 6 H_2O zugegeben. Nachdem sich das Eisenmineral vollständig aufgelöst hatte, wurde die Probe in einem mit einem Siebboden ausgestatteten Glasdreifuß eingebracht. Alsdann wurde der Edelstahlflanschdeckel des Autoklaven aufgesetzt und verschraubt. Während dieser Operation wurde stetig Argon weiterhin durch die Lösung geperlt. Dann wurde alle Ventile verschlossen und der am Autoklavdeckel angebrachte Druckmesskopf mit der elektronischen Druckaufzeichnung verbunden. Die Druckentwicklung wurde stündlich elektronisch erfasst. Die Temperierung der Autoklaven erfolgte über einen Heizmantel.

Zu unterschiedlichen Zeiten wurden sowohl Gasproben als auch Proben aus der Lösung entnommen.

Zur Entnahme der Gasproben wurde eine evakuierte Gasmaus auf den Ventilkranz aufgesetzt und nach erfolgtem Druckausgleich mit dem Glasautoklaven verschlossen. Die Gasmaus wurde ausgeschleust und radiogaschromatographisch untersucht. Der Glasautoklav wurde unter einer Argonatmosphäre auf Atmosphärendruck entspannt und dann konnten Proben aus

der Lösung entnommen werden. Hierzu wurden 5 mL entnommen und entsprechendes „frisches Formationswasser“ zur Konstanthaltung des Gesamtvolumens sofort wieder zugesetzt. Die entnommenen 5 ml wurden unter Argon über einen 450 nm Filter filtriert. Der pH und der Eh Wert des Filtrates wurden gemessen und alsdann wurde 1 mL des Filtrates zu 9 mL einer 0,1 M HNO_3 Lösung gegeben. Diese Probe wurde zur weiteren analytischen Untersuchungen in den Laborbereich überführt. Die durchgeführte Analytik der Matrixelemente sowie der Radionuklide ist detailliert im Anhang beschrieben.

2.1.2 Ergebnisse

Aufgrund der nicht erwarteten langen Zeiträume, die zum einen die Beschaffung der bestrahlten U_3Si_2-Al-Brennelemente und zum anderen die Transporte des radioaktiven Materials in Anspruch nahm, konnten nicht planmäßig alle Autoklaven gestartet werden. Bislang liegen erste Messdaten für beide Brennelementtypen nur in Tonporenwasser (Mont-Terri-Typ) vor.

In Abbildung 1 sind die ersten Werte für den Druckaufbau angegeben. Dieser Druckaufbau wird maßgeblich durch die gebildete Menge an Wasserstoff bestimmt, die durch stattfindende Korrosionsprozesse gebildet wird Das Verhalten des metallischen UAl_x-Al-Brennelementes scheint ähnlich zum U_3Si_2-Al-Typ zu sein.

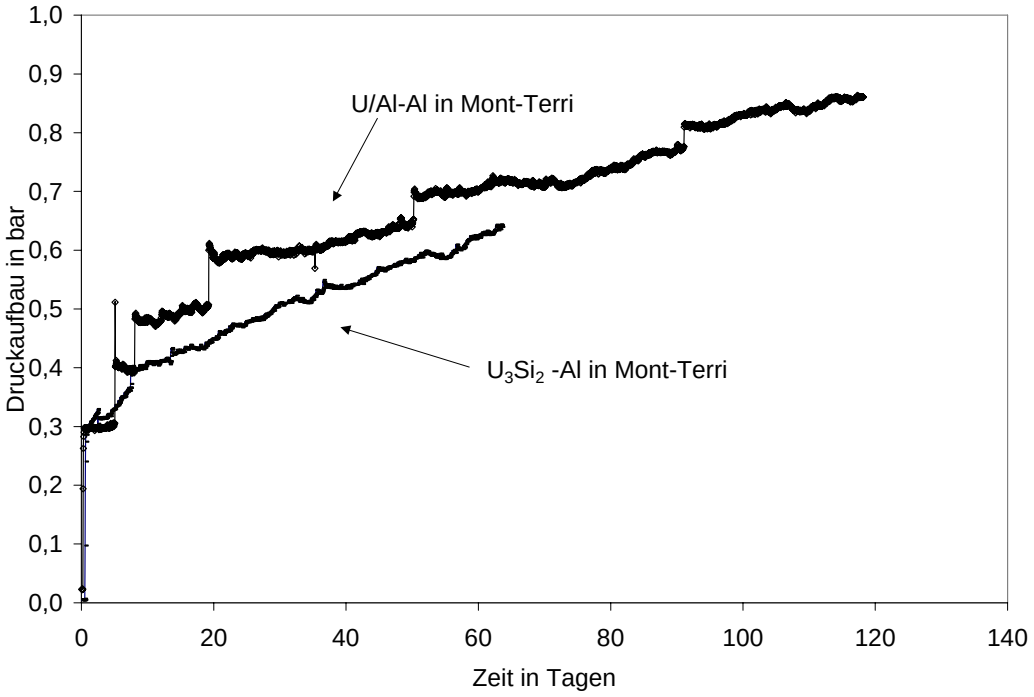


Abbildung 1 Druckaufbau für die FR-Brennelemente in Mont-Terri-Wasser

Die bislang in Lösung ermittelten Werte für Cs (Cs leistet den höchsten Beitrag zur Dosisleistung der Probe) liegen zur Zeit noch unter einem Prozent. Daher ist zu diesem Zeitpunkt auch keine weitere Diskussion, die zum Verhalten dieser Brennelemente in den Formationswässern möglicher Endläger Beiträge liefern soll, sinnvoll.

2.1.3 Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund der unerwarteten Zeitverschiebung hinsichtlich des Starttermins für diese Auslaugversuche werden in zukünftigen Arbeiten diese Versuche weiter analytisch verfolgt und nach vollständiger Korrosion der Brennelemente soll eine Einteilung zwischen mobilen und immobilen Radionukliden in diesen drei Formationswässern möglich sein.

2.2 Auslaugversuche mit unbestrahlten Forschungsreaktor-brennelementen in endlagerrelevanten Formationswässern

2.2.1 Experimentelle Durchführung

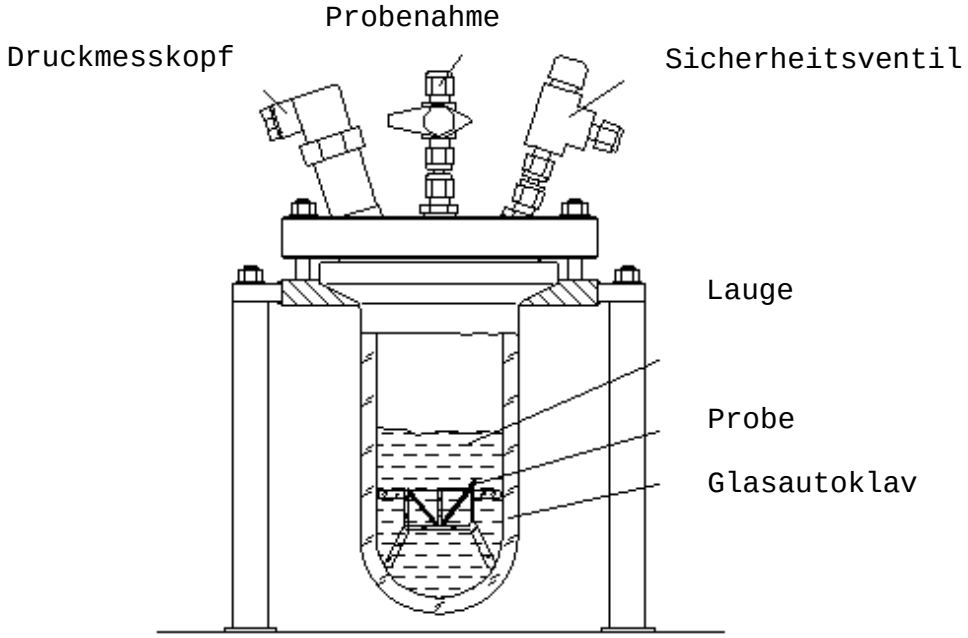


Abbildung 2 Zeichnung eines Glasautoklaven

Alle Versuche mit unbestrahlten Brennelementen wurden in Glasautoklaven unter anaeroben Bedingungen durchgeführt. Die Versuchstemperatur wurde konstant bei 90 °C gehalten, indem die Glasautoklaven während der Versuchsdauer in einen entsprechend temperierten Trockenschrank gesetzt wurden. In Abbildung 2 ist eine Zeichnung eines Glasautoklaven angegeben und in Abbildung 3 ist die Versuchseinrichtung dargestellt.

Insgesamt wurden 6 Versuche durchgeführt. Die einzelnen Versuchsansätze sind in Tabelle 2 aufgeführt. Zuerst wurden jeweils 400 ml des endlagerrelevanten Formationswassers vorgelegt. Um den Sauerstoff und das gelöste Kohlendioxid aus der Lösung zu verdrängen, wurde für ca.1 h Argon durch die Lösung geperlt. Alsdann wurden 10 g $FeCl_2$ x 6 H_2O zugegeben. Nachdem sich das Eisenmineral vollständig aufgelöst hatte, wurde die Probe in einem mit einem Siebboden ausgestatteten Glasdreifuß eingebracht. Alsdann wurde der



Abbildung 3 Versuchseinrichtung für die Auslaugversuche mit unbestrahlten FR-Brennelementen

Edelstahlflanschdeckel des Autoklaven aufgesetzt und verschraubt. Während dieser Operation wurde stetig Argon weiterhin durch die Lösung geperlt. Dann wurden alle Ventile verschlossen, der Autoklav in den Trockenschrank gestellt und der am Autoklavdeckel angebrachte Druckmesskopf mit der elektronischen Druckaufzeichnung verbunden. Die Druckentwicklung wurde stündlich elektronisch erfasst.

In unterschiedlichen Zeitabständen wurden Gasproben entnommen und der Druck des Autoklaven anschließend in einer Argonatmosphäre auf Atmosphärendruck entspannt. Des weiteren wurden aus der wässrigen Phasen 5 mL entnommen. Diese 5 mL wurden unter Argon über einen 450 nm Filter filtriert, dann wurde der pH- und Eh-Wert des Filtrates bestimmt. Aus dem Filtrat wurde 1 mL entnommen und zu 9 mL einer 0,1 M HNO_3 Lösung gegeben. Diese Probe wurde dann analytisch untersucht. Zum einen wurde mit einer 0,1 M HNO_3 Lösung eine 1:1000 Verdünnung hergestellt und mittels ICP-OES untersucht . Der Gehalt an Al, Fe und Si wurde ermittelt. Mittels der alpha-Spektrometrie wurde der Gehalt an Uran bestimmt.

Tabelle 2: Versuchsansätze mit unbestrahlten FR-Brennelementen

Autoklav	BE-Typ	Maße der Probe [mm]	Masse Probe [g]	Masse Al [g]	Masse U ges. [g]	Masse Si [g]	Masse Fe [g]	Zusatz $FeCl_2 * 6H_2O$ [g]	Medium	Medium in mL
A-11	U_3Si_2-Al	40,1x20,3x1,4	4,4	2,3	1,6	0,28	2,808	10	Mont-Terri	400
A-12	U_3Si_2-Al	40,2x20,0x1,4	4,4	2,3	1,6	0,28	2,808	10	Lauge 2	400
A-6-Ä	U_3Si_2-Al	39,5 x20,1x1,4	4,4	2,3	1,6	0,28	2,808	10	Äspö	400
A-8-W	UAl_x-Al	20 x18x1,5	2	1,88	0,12	-	2,808	10	Lauge 2	400
A-9	UAl_x-Al	20 x18x1,5	2	1,88	0,12	-	2,808	10	Mont-Terri	400
A-12-Ä	UAl_x-Al	20 x18x1,5	2	1,88	0,12	-	2,808	10	Äspö	400

2.2.2 Ergebnisse

Beide FR-Brennelement-Typen korrodierten in den drei unterschiedlichen Formationswässern ($MgCl_2$-reiche Salzlauge Typ-Lauge 2, Granitwasser Typ-Äspö und Tonporenwasser Typ-Mont-Terri) und in jedem Versuch konnte die Bildung von Korrosionsprodukten beobachtet werden. Im folgenden soll versucht werden, die Reaktionsschritte, die zur Korrosion führen, zu benennen und vergleichend gegenüber zu stellen.

Für den Brennelementtyp UAl_x-Al sind folgende „Hauptreaktionen“ in Bezug auf das Redoxverhalten möglich, wenn die Standardelektrodenpotentiale einzelner Reaktionen /6/ berücksichtigt werden.

(GL. 1) $U^{3+} + 3\,e^- \Leftrightarrow U$ $E_0 = -1{,}798$ V

(GL. 2) $U^{4+} + e^- \Leftrightarrow U\,3^+$ $E_0 = -0{,}61$ V

(GL. 3) $Al^{3+} + 3\,e^- \Leftrightarrow Al$ $E_0 = -1{,}667$ V

(GL. 4) $Fe^{2+} + 2\,e^- \Leftrightarrow Fe$ $E_0 = -0{,}44$ V

(GL. 5) $Fe^{3+} + 3\,e^- \Leftrightarrow Fe$ $E_0 = -\,0{,}04$ V

und

(GL. 6) $H_2O + 2\,e^- \Leftrightarrow H_2 + 2\,(OH)^-$ $E_0 = -0{,}83$ V

Aus diesen Standardelektrodenpotentialen lässt sich folgendes ableiten: Je negativer der Wert ist, desto spontaner verläuft die Oxidationsreaktion des jeweiligen Metalls. Uran besitzt das

negativste Potential und würde zuerst oxidiert werden. Da die Brennelementproben mit Aluminium umhüllt sind, müssen für den ersten Reaktionsschritt die Metalle Aluminium und Eisen betrachtet werden. Da Eisen in Form von Eisen–II zugesetzt wurde, kann folgende Reaktion die Korrosion einleiten: Aluminium wird zu Aluminium-III (E_0 = -1,667 V) oxidiert und gleichzeitig wird Fe-II zu Eisen reduziert (E_0 = -0,44 V). Nun laufen diese Reaktionen im wässrigen Medien ab. Aus den Standardelektrodenpotentialen erkennt man, dass vor der Reduktion des Eisen-II- Ions die Reduktion des Wassers eintritt (E_0 = -0,83 V). Durch diese Reduktion kommt es zur Bildung von Wasserstoff. Der gebildete Wasserstoff ist ein Reduktionsmittel und kann ebenfalls Fe-II zu Fe-0 reduzieren.

Man erkennt, dass die Betrachtung der Einzelreaktionen ein erster Ansatz sein kann, aber dadurch können die „wahren Reaktionsmechanismen“ nicht vollständig beschrieben werden. Neben den Redoxreaktionen müssen weitere Reaktionswege miteinbezogen werden, wie z.B. Hydrolyse-Reaktionen. Hierbei entstehen Metallhydroxide, die je nach dem vorliegenden pH-Wert ausfallen. Dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht zur Produktseite. Zudem werden bei Hydrolysereaktionen auch Protonen freigesetzt, die ihrerseits zu Wasserstoff reduziert werden können. In diesen Überlegungen wurden noch keine Komplexierungsreaktionen berücksichtigt, die im Realfall aber denkbar sind, denn die Formationswässer möglicher Endläger führen z.T. nicht unerhebliche Mengen an Mineralien bzw. an organischen Verbindungen mit sich. Des weiteren ist die Frage nach der Löslichkeit von Bedeutung. Wird die Löslichkeit einer Verbindung überschritten, so fällt die entsprechende Verbindung als Bodenkörper aus. Ein „Mitfällen“ andere Verbindung ist nicht auszuschließen. Im Falle des U_3Si_2-Al-Brennelementes kommt noch das Element Si hinzu. Generell liegen in metallischen Siliziden /7/ isolierte Si-Atome,Si_2-Gruppen, Ketten von Si, gewellte Si-Ebenen und dreidimensionale Si-Gerüste vor. Der Si-Si-Abstand entspricht dabei immer einer Einfachbindung.

Für das Oxidationsverhalten von Si gilt:

(GL. 7) $Si^{4+} + 4e^- \Leftrightarrow Si$ E_0 = -0,857 V

Si löst sich dabei zu SiO_2 auf, welches in Säuren (Ausnahme: Flusssäure) unlöslich ist. In Laugen löst sich SiO_2 zu Silicaten auf, wobei Wasserstoff entwickelt wird.

Man erahnt, wie komplex die tatsächlich ablaufenden Reaktionsmechanismen sind und selbst das Aufstellen einzelner Reaktionsgleichungen nicht trivial ist. Im folgenden werden die gemessenen Versuchsdaten vorgestellt und mögliche Reaktionsgleichungen andiskutiert.

In allen Versuchen kam es zu einer starken Druckentwicklung. Der Druckaufbau wird alleine durch die Wasserstoffbildung bedingt. In den Abbildungen 4, 5 und 6 sind die Druckaufbauraten für die Brennstofftypen UAl_x-Al und U_3Si_2-Al in den drei Formationswässern angegeben.

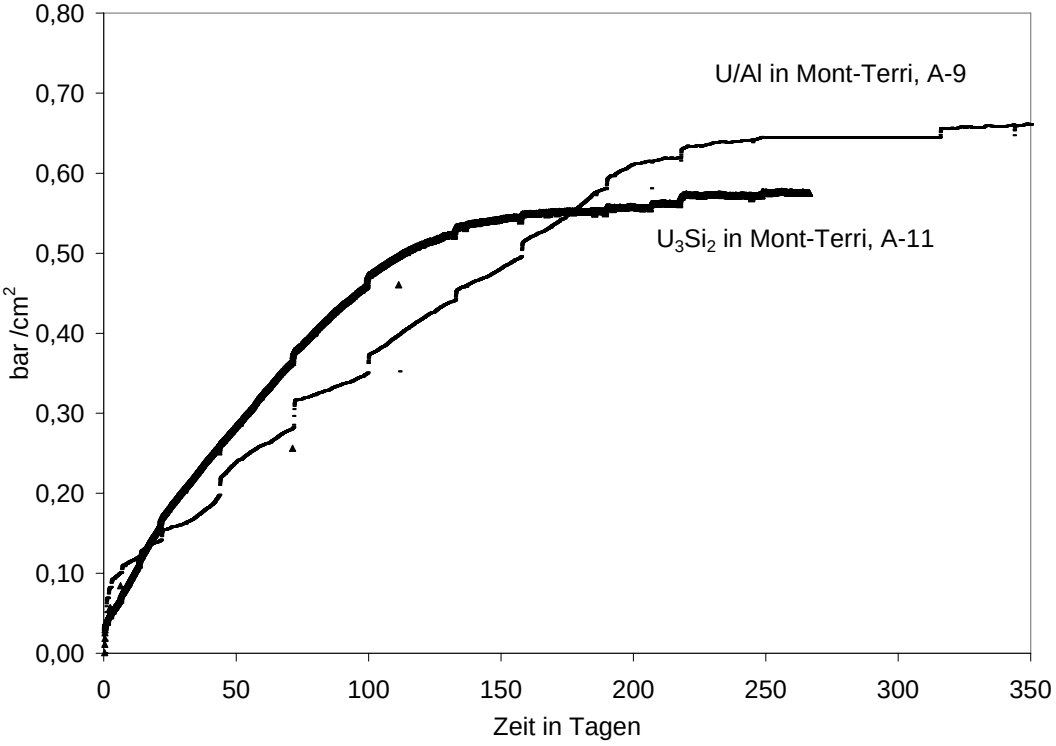


Abbildung 4 Druckentwicklung für die Auslaugversuche in Mont-Terri Wasser

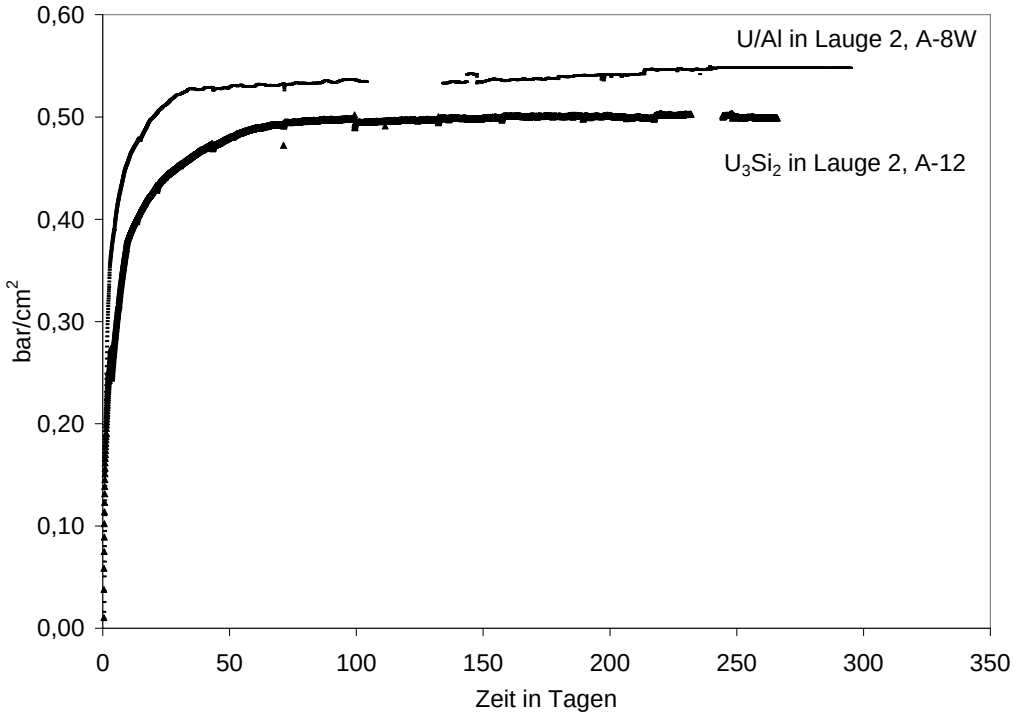


Abbildung 5 Druckentwicklung für die Auslaugversuche in Salzlauge (Lauge 2)

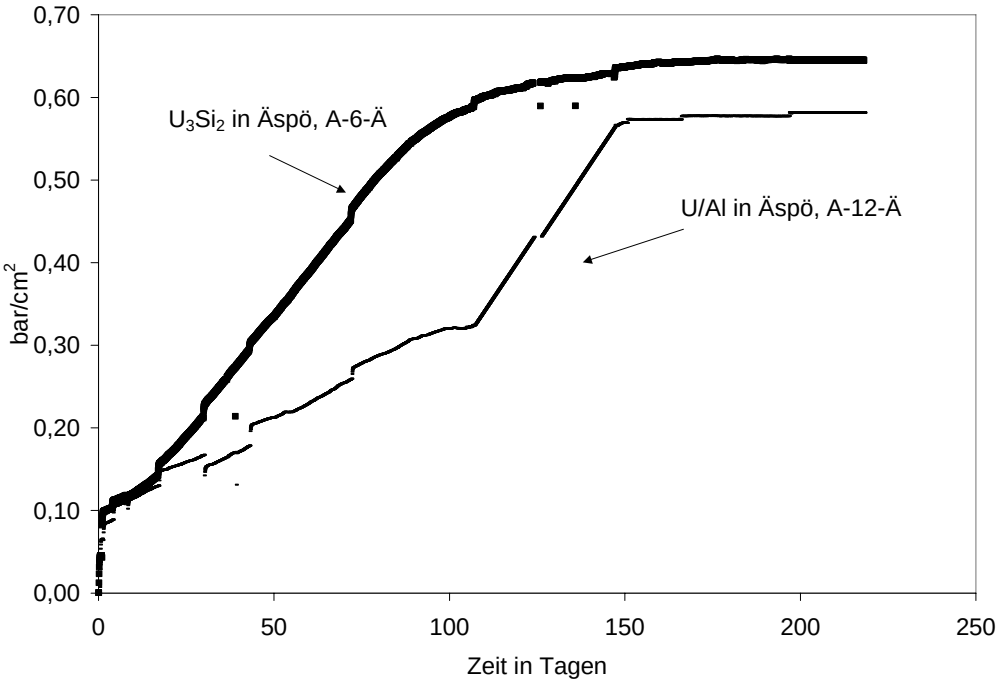


Abbildung 6 Druckentwicklung für die Auslaugversuche in Äspö-Wasser

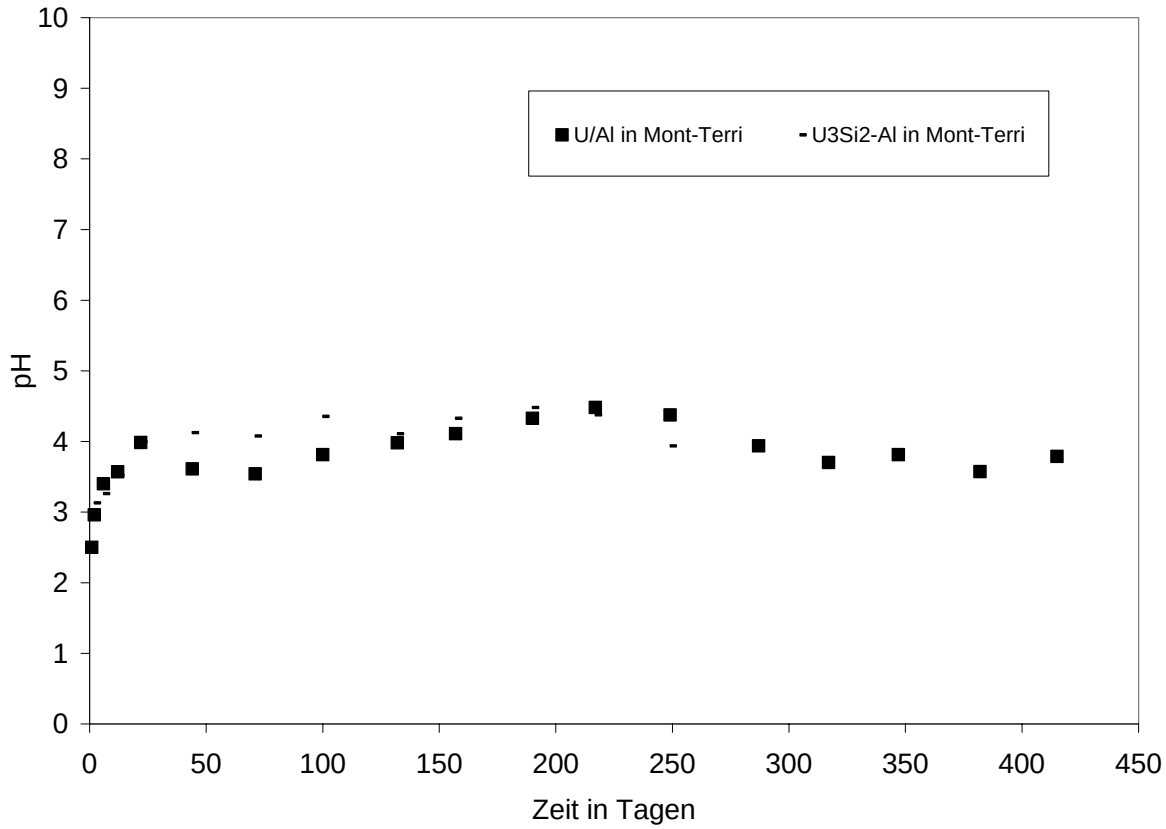


Abbildung 7 pH-Entwickung während der BE-Korrosion in Mont-Terri-Wasser

Aufgrund dessen, dass die Brennelementabschnitte unterschiedliche Maße hatten, wurden alle Angaben auf einen Quadratzentimeter der Oberflächen bezogen. Der maximale Druckaufbau in allen Formationswässern liegt für beide Brennelementtypen zwischen ca 0,5 bis 0,65 bar/cm^2. Dies entspricht einer berechneten (legt man die ideale Gasgleichung zugrunde) und durch Messungen verifizierten Wasserstoffbildung im Bereich von ca. 6,8 E-05 mol/cm^2 bis 7,3 E-05 mol/cm^2. In **Mont-Terri Wasser** wird für den U_3Si_2-Brennstoff der maximale Druckaufbau bereits nach ca. 150 Tagen erreicht. Alsdann wurde kein weiterer Druckaufbau detektiert, d.h. zu diesem Zeitpunkt ist die Korrosion der Brennelementprobe beendet. Für den U/Al-BE Typ wird das Maximum nach ca. 250 Tagen erreicht. Im Hinblick auf die Endlagerung ist ein solcher Zeitversatz zu vernachlässigen und für beide Brennelementtypen kann von einer sofortigen Auflösung ausgegangen werden.

Die in Lösung gemessenen pH-Werte sind in Abbildung 7 dargestellt. Für beide Brennstofftypen wurden nahezu identische pH-Werte bestimmt. Bereits nach ca. 20 Tagen stellen sich die pH-Werte stabil auf einen pH-Wert von 4 ein.

Im Vergleich zu den Experimenten in Mont-Terri-Wasser sind auch für beide Brennelementtypen die Druckentwicklungen (Abbildung 7) in **Lauge 2** nahezu identisch. Jedoch werden für beide Brennelementtypen schon nach 80 Tagen die Maxima der Druckaufbaurate bzw. die damit verbundenen Maximalmengen an gebildetem Wasserstoff erreicht. Im Vergleich zum Tonporenwasser können die schnelleren Korrosionsraten insbesondere durch zwei Faktoren erklärt werden. So ist zum einen in der Salzlauge der Chloridanteil extrem hoch. Chlorid ist in der Lage die Passivierungsschicht des Aluminiums durch Komplexbildung mit dem Aluminium zu zerstören. Dadurch wird die Löslichkeit des Aluminiums und die Korrosionsrate erhöht. Zum anderen liegen die in Salzlauge gemessenen pH-Werte in den ersten 50 Tagen in einem geringeren pH-Bereich. Ein geringer pH-Wert bedeutet, dass ein Überschuss an Protonen vorhanden ist. Diese Protonen lösen die aus Aluminiumhydroxiden bestehende Passivierungsschicht des Aluminiums auf und beschleunigen dadurch die Korrosion. Der Anstieg in den pH-Werten, d.h. die Verringerung der freien Protonen, geht einher mit der beobachteten Bildung von Wasserstoff bzw. mit dem Druckaufbau, der nach ca. 80 Tagen abgeschlossen ist (Abbildung 8). An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass die in Lauge 2 angegebenen pH-Werte die Messwerte darstellen und keine Korrektur aufgrund des „liquid junction potentials“ durchgeführt wurde /8/.

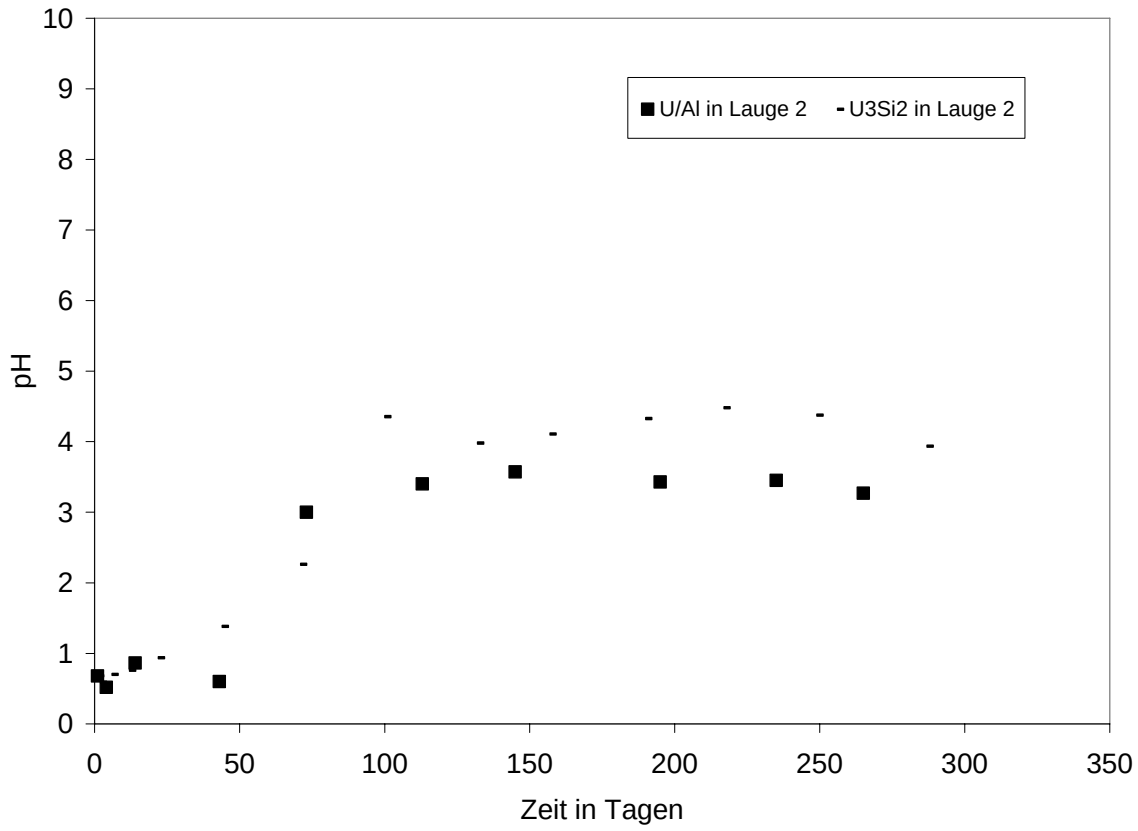


Abbildung 8 pH-Entwicklung während der BE-Korrosion in Lauge 2

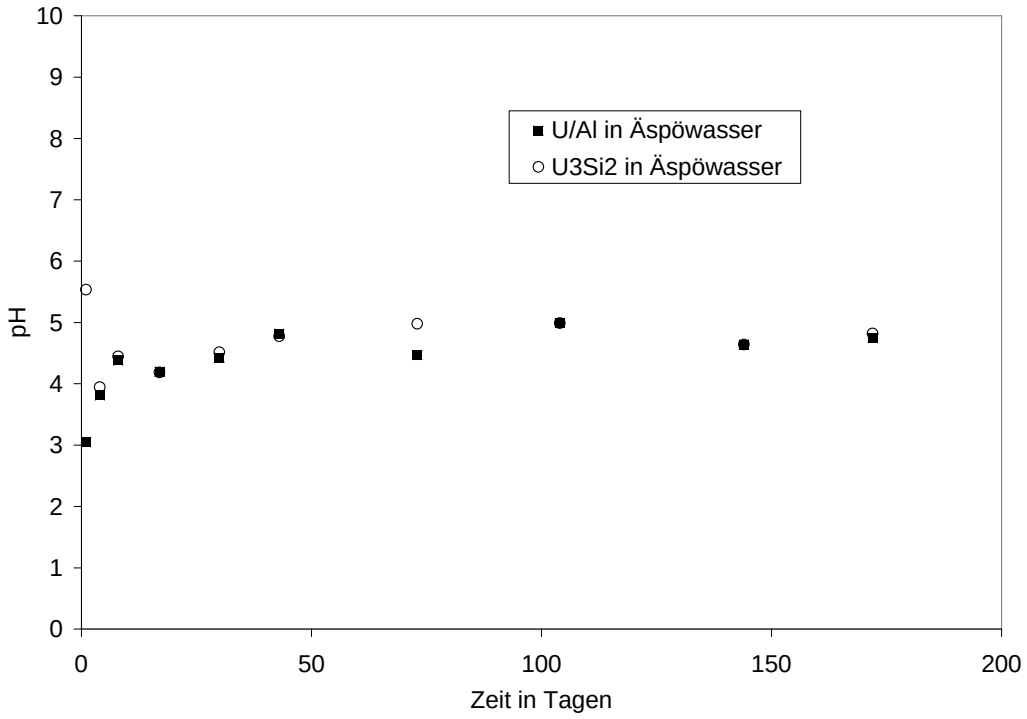


Abbildung 9 pH-Entwicklung während der BE-Korrosion in Äspö-Wasser

Die in **Äspö-Wasser** ermittelten Druckaufbauraten (Abbildung 9) sind mit den Druckaufbauraten in Mont-Terri-Wasser vergleichbar. Der etwas sonderbar erscheinende Verlauf im Versuch mit dem UAl_x-Al-Brennelement ließ sich durch Undichtigkeiten im Autoklavsystem erklären. Nach ca. 150 Tagen wurde kein weiterer Druckaufbau für beide Brennelementtypen verzeichnet, d.h. die Wasserstoffbildung aufgrund der Korrosion der Brennelemente war beendet. Die während dieser Zeit gemessenen pH-Werte stellten sich bereits nach ca. 20 Tagen stabil auf einen pH-Wert von 4,5 ein. Diese pH-Entwicklung ist wiederum sehr ähnlich zu den entsprechend in Mont-Terri ermittelten pH-Verläufen. Aufgrund dessen kann eine erste Schlussfolgerung gezogen werden.

In den schwach mineralisierten Wässern (Mont-Terri und Äspö) zeigen die pH-Verläufe, die Druckaufbauraten und die ermittelten Wasserstoffraten für beide Brennelementtypen ein sehr ähnliches Verhalten. Es scheint, dass in beiden Wässern identische Korrsionsmechanismen ablaufen.

Weitere Hinweise auf identische Korrosionsmechanismen ergeben sich aufgrund der Verteilung der beteiligten Elemente. Dazu musste aber die Verteilung der Elemente auf die Lösung und die sekundären Phasen geklärt werden.

Um den Verbleib der Matrixelemente (U, Al, Si) und des zugesetzten Elementes Eisen zu klären, sind während der Versuchslaufzeiten zu unterschiedlichen Zeiten Proben entnommen wurden. Für **Uran** kann festgehalten werden, dass es in allen Versuchen nie in Lösung zu finden war. Die Auflösung des Urans durch Oxidation würde unter den gegebenen Bedingungen (reduzierende Bedingungen liegen aufgrund der Wasserstoffbildung vor) zur Bildung von U-IV führen. U-IV Verbindungen sind schwerlöslich /9/. Welche U-IV-Phase entsteht, ist momentan Gegenstand der Klärung. Gleichfalls wurden in Lösung kein **Aluminium** und auch nur vernachlässigbare Mengen an **Silizium** gefunden. Somit liegen das gesamte Aluminium und das gesamte Silizium in den Korrosionsprodukten (sekundären Phasen) vor.

Interessant sind die Verläufe der Eisengehalte während der Auslaugversuche in den drei Formationswässern (siehe Abbildung 10, Abbildung 11, Abbildung 12). In Abhängigkeit von der Zeit sind die FOI Werte (**F**raction **o**f **I**nventory) für Eisen aufgetragen.

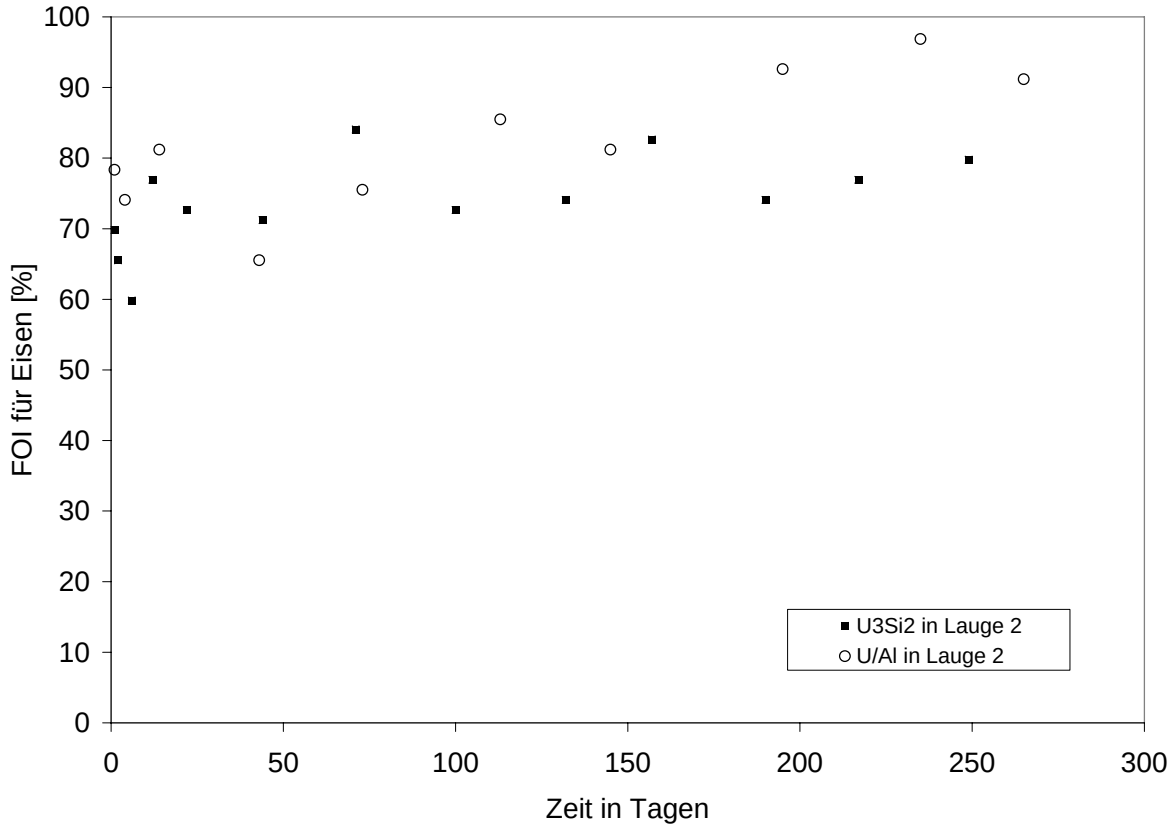


Abbildung 10 FOI für Eisen im Verlauf der Auslaugversuche in Lauge 2

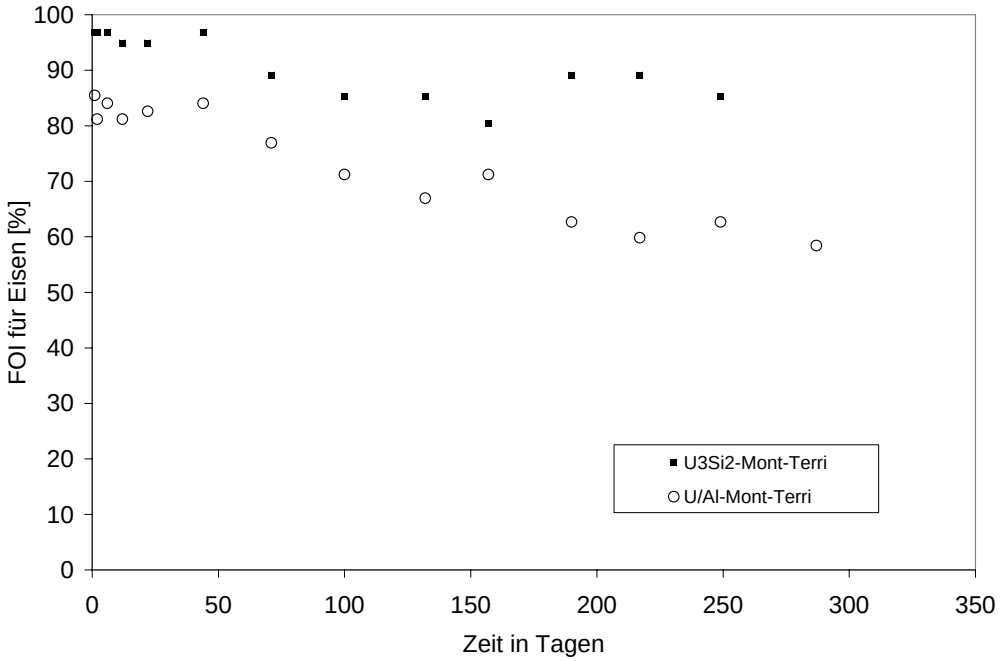


Abbildung 11 FOI für Eisen im Verlauf der Auslaugversuche in Mont-Terri-Wasser

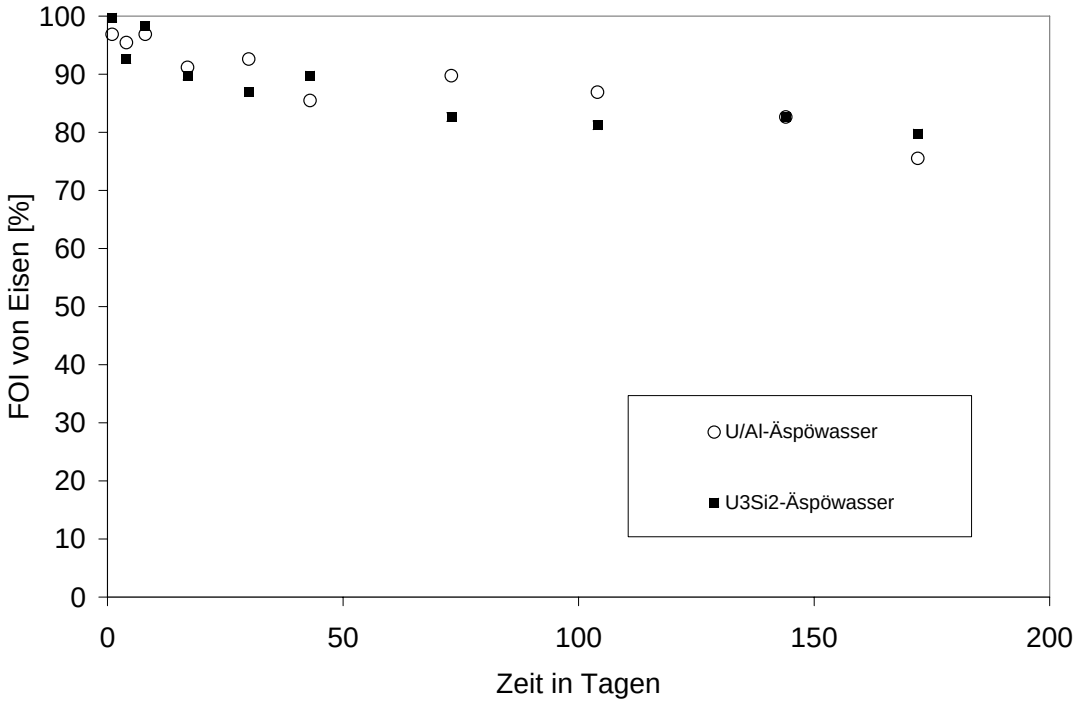


Abbildung 12 FOI für Eisen im Verlauf der Auslaugversuche in Äspö-Wasser

Der Gesamtfehler bei der Bestimmung von Eisen mittels ICP-OES und unter Berücksichtigung der Probenpräparation kann mit 10 % angegeben werden. Im Vergleich aller Formationswässer zeigt sich nur in der $MgCl_2$-chloridreichen Salzlauge bereits in den ersten Tagen eine für beide Brennstofftypen nahezu identische Abnahme von Eisen um ca. 20 bis 30 % in Lösung. Die Reduktion von Eisen-II zu elementarem Eisen, welches auf der Probenoberfläche detektiert wurde, verläuft demzufolge spontan. Mit der Bildung dieses Lokalelementes geht eine Beschleunigung der Korrosion einher. Der Gehalt von Eisen in Lösung pendelt sich dann während der gesamten Versuchsdauer von ca. 280 Tagen zwischen ca. 80 bis 90 % in Lösung ein, d.h. ein Gleichgewichtszustand wurde erreicht.

Dagegen sinkt in Tonporenwassser (Typ Mont-Terri) der Eisengehalt in Lösung für beide Brennstofftypen stetig. Für das UAl_x-Al-Brennelement liegt der prozentuale Eisengehalt nach ca. 250 Tagen bei 60 % und für das U_3Si_2-Al-Brennelement bei ca. 80%. Im Vergleich zu den Ergebnissen in Salzlauge deutet dies auf einen anderen Reaktionsmechanismus hin. Wiederum zeigt sich also die enge Verwandtschaft der schwach mineralisierten Wässer, denn das Verhalten von Eisen weist in Granitwasser (Äspö-Wasser) für beide Brennelementtypen ähnliche Tendenzen wie in Mont-Terri Wasser auf.

Um hier detaillierte Erklärungen geben zu können, sind Identifizierungen der Phasenbestandteile der jeweiligen Korrosionsprodukte zwingend erforderlich.

Visuell zeigte sich, dass die in allen Versuchen gebildeten sekundären Phasen aus einer feinen und aus einer groben Schicht bestehen. Erste Untersuchungen der sekundären Phasen, die aufgrund der vollständigen Korrosion des UAl_x-Al-Brennelementes in der Salzlauge entstanden sind, zeigen, dass nur in der groben Schicht der gebildete Mg-Al-Cl-Hydrotalkit vorliegt. Eine weitere kristalline Phase konnte als Lesukit ($Al_2(OH)_5$ Cl $2H_2O$) identifiziert werden. Diese Verbindung liegt sowohl in der feinen als auch in der groben Schicht vor. Die vollständige Quanti- und Qualifizierung aller kristallinen Phasenbestandteile der vorliegenden sekundären Phasen wird in der zukünftigen Projektphase angestrebt.

2.2.3 Zusammenfassung und Ausblick

Das Verhalten **unbestrahlter** FR-Brennelemente mit metallischem UAl_x-Al bzw. mit U_3Si_2 –Al als Brennstoff wurde in $MgCl_2$-reicher Salzlauge, in Granitwasser (Äspö-Typ) und in Tonporenwasser (Mont-Terri-Typ) bei 90 °C unter anaeroben Bedingungen in Gegenwart von Eisen-II-Ionen untersucht.

Folgende Ergebnisse wurden gefunden:

- Innerhalb eines Zeitraumes von 12 Monaten sind alle Brennelementproben vollständig aufgelöst, wobei die vollständige Korrosion in der $MgCl_2$-reichen Salzlauge bereits nach ca. 90 Tagen abgeschlossen ist.
- Die höchsten Korrosionsraten in $MgCl_2$-reicher Salzlauge können erklärt werden durch die schnellere Auflösung der Passivierungsschicht, die bedingt wird durch den geringeren pH-Wert, die hohe Chloridkonzentration und die Bildung von Lokalelementen.
- Wasserstoff wird aufgrund der Metallkorrosion gebildet und die entstandene Menge ist für beide Brennelementtypen in allen Formationswässern mit ca. 7,0 E-05 mol/cm^2 nahezu identisch.
- Aufgrund der Korrosionsprozesse wurde in allen Versuchen die Bildung von Korrosionsprodukten (sekundären Phasen) beobachtet.
- In den gebildeten Korrosionsprodukten sind die Matrix-Elemente Uran, Si und Al quantitativ vorhanden.

Im Hinblick auf die langen Zeiträume der Endlagerung spielen die identifizierten Zeitdifferenzen, in denen sich die beiden Brennelementtypen in den Formationswässern in Gegenwart von Eisen vollständig aufgelöst haben, keine Rolle. In den Langzeitsicherheitsanalysen kann daher von einer sofortigen Auflösung ausgegangen werden. Durch den gebildeten Wasserstoff werden sich reduzierende Bedingungen einstellen, d.h. Elemente, die mehrere Valenzen einnehmen können, werden bevorzugt die geringeren Valenzen einnehmen. Dies hat insbesondere einen Einfluss auf die Löslichkeit von Uran, denn U-IV Verbindungen sind schwerlöslich.

Die Identifizierung der Uranphasen steht noch aus. In zukünftigen Arbeiten muss eine vollständige Beschreibung der sekundären Phasen angestrebt werden. Diese sekundären Phasen stellen nämlich im Hinblick auf eine Radionuklidrückhaltung eine erste Barriere dar.

Durch Korrosion mobilisierte Radionuklide können reversibel durch Sorption oder irreversibel durch Inkorporation an bzw. in den sekundären Phasen zurückgehalten werden.
Um über das Verhalten **bestrahlter** FR-Brennelemente verlässliche Aussagen machen zu können, werden die in dieser Projektphase gestarteten Versuche weitergeführt. Angestrebt wird die Bestimmung der mobilen und immobilen Radionuklide nach vollständiger Korrosion der Brennelemente in den drei endlagerrelevanten Formationswässern.

3. Remobilisierungsversuche

Aus den Ergebnissen der vorherigen Projektphase 02E9108 konnte gezeigt werden, dass die vollständige Korrosion eines UAl_x-Al-BE in Lauge 2 und in Gegenwart von elementarem Eisen (Zusatz als GGG40) zur Bildung von Korrosionsprodukten (sekundären Phasen) führte. Diese sekundären Phasen immobilisierten den Hauptbestandteil der durch Korrosion mobilisierten Radionuklide. In diesem Vorhaben sollte geklärt werden, ob die Radionuklide einer Remobilisierung unterliegen, wenn es zu Veränderungen im geochemischen Mileau kommt. Diese Veränderungen werden durch Verdünnung (Zusatz „ frischer Lauge 2“) und durch Variation der Ionenstärke der eingesetzten Lauge 2 simuliert.

3.1.1 Experimentelle Durchführung

Alle im folgenden beschriebenen Versuchsschritte wurden in einer Heißen Zelle durchgeführt. In Abbildung 13 ist die Versuchseinrichtung zu erkennen.



Abbildung 13 Versuchseinrichtung für die Remobilisierungsversuche

Nach der vollständigen Korrosion eines UAl_x-Al-Brennelementabschnittes (Gewicht: 3,4 g, Maße: 40 mm x 20 mm x 1,36 mm) in Lauge 2 (400 mL) und in Gegenwart von elementarem Eisen (GGG 40) wurden die Korrosionsprodukte (sekundäre Phasen) von der klaren überstehenden Lösung abgetrennt. Die Korrosionsprodukte nahmen ein Volumen von ca. 170 mL ein. Die Phasen waren grau-braun gefärbt und bestanden zu ca. 70 % aus feinen Partikeln. Erkennbar waren zudem grau-weißliche, gröbere Partikel, die ca. 30 % ausmachten. Um eine Homogenisierung zu erreichen, wurden die sekundären Phasen einer Ultraschallbehandlung (Ultra-Turex-Einrichtung) für 10 Minuten unterzogen. Nach dieser Zeit erfolgte die Aliquotierung. Damit während dieses Vorganges keine Sedimentation eintrat, wurden die sekundären Phasen gerührt. Aliquote zu jeweils 5 mL wurden entnommen. Nach 24 h wurden die Aliquote zentrifugiert und die überstehende Lösung dekantiert. Die Feuchtgewichte wurden bestimmt und betrugen im Mittel 3,9 g. Der Fehler bei dieser Bestimmung kann mit +/- 10 % angegeben werden.

Zur Bestimmung des pro Aliquot vorhandenen Radionuklidinventares wurden 5 Aliquote bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (die Trockenmasse betrug im Mittel 3,51 g) und dann in 10 mL einer 8 M HNO_3 Lösung vollständig aufgelöst. Jeweils 1 mL dieser Lösung wurde dann mit 9 mL einer 0,1 M HNO_3-Lösung verdünnt und ins Labor überführt. Die anschließend durchgeführte Analytik umfasste die Bestimmung von Aluminium mittels ICP-OES, sowie die Bestimmung der Radionuklide.

Zur Ermittlung der Remobilisierbarkeit der gebundenen Radionuklide wurden die anderen Aliquote mit jeweils 10 mL Lösung versetzt. Als Lösung wurde Lauge 2, eine 50 % ige Lauge 2, eine 25 % ige Lauge 2 und Wasser eingesetzt. Die Proben wurden geschüttelt und in einen auf 90°C temperierten Trockenschrank gestellt. Zu unterschiedlichen Zeiten wurden Probenahmen durchgeführt. Dazu wurden 2,5 mL von der Lösung entnommen, filtriert (450 nm Filter) und mit 9 mL einer 0,1 M HNO_3 Lösung verdünnt. Anschließend wurden diese Proben ins Labor überführt und analysiert (Detaillierte Beschreibung der Analytik befindet sich im Anhang). Das entnommene Volumen wurde durch entsprechende Zugabe umgehend ausgeglichen, damit das Verhältnis des Feststoffes zur Lösung unverändert blieb.

Nach ca. 2,5 Jahren wurden die Probenahmen beendet. Die Aliquote wurden zentrifugiert und die überstehende Lösung dekantiert. Die feuchten Rückstände wurden gewogen und mit jeweils 10 ml einer 8 M HNO_3 versetzt. Nach 48 Stunden hatte sich der Feststoff in allen Proben vollständig gelöst und eine klare Lösung lag vor. Aus jeder Probe wurden 2,5 mL entnommen und filtriert (450 nm Filter). 1 mL jedes Filtrates wurde anschließend mit 9 ml einer 0,1 M HNO_3-Lösung verdünnt und ins Labor zur analytischen Aufarbeitung überführt.

3.1.2 Ergebnisse

Nach der vollständigen Korrosion eines UAl_x-Al-Brennelementes in Lauge 2 und in Gegenwart von GGG40 unter anaeroben Bedingungen konnte die in Abbildung 14 angegebene Radionuklidverteilung zwischen Lösung und den gebildeten sekundären Phasen ermittelt werden.

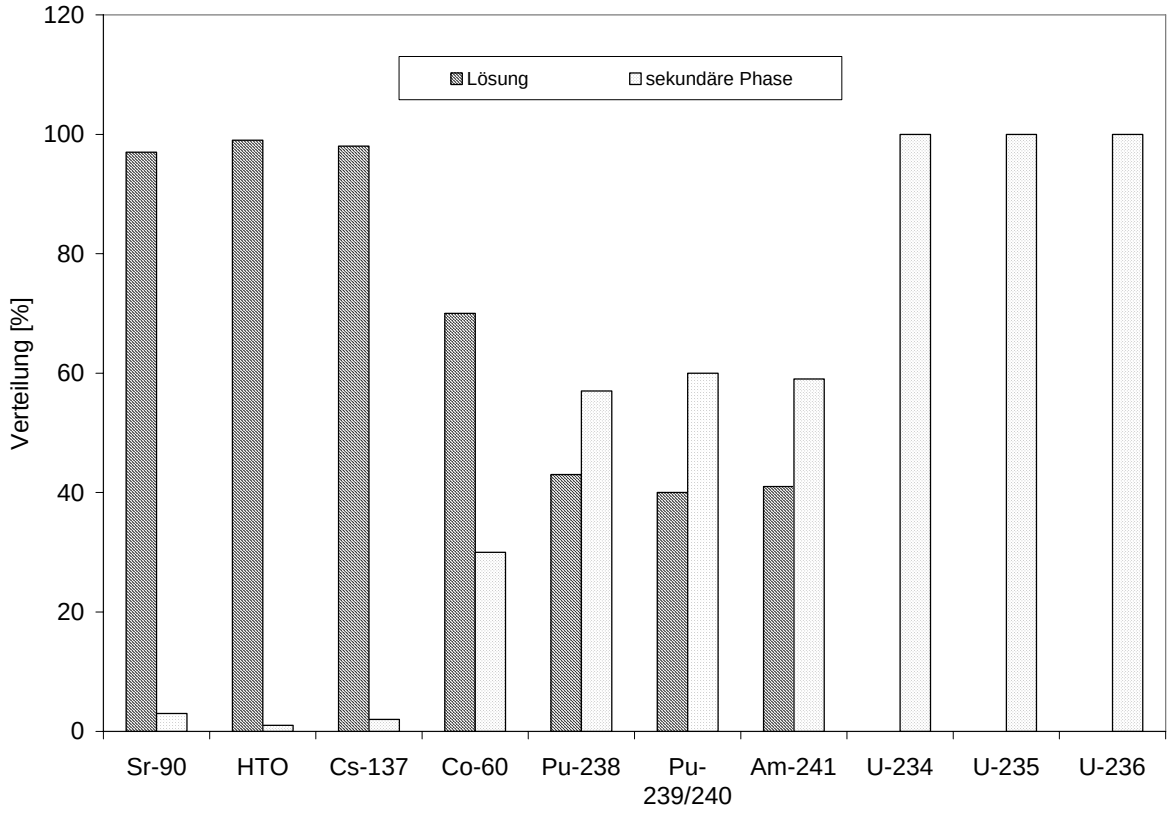


Abbildung 14 Radionuklidverteilung nach der vollständigen Korrosion eines UAl_x-Al-Brennelementes in Lauge 2

Eine Unterteilung in mobile und immobile Radionuklide ist deutlich erkennbar. So werden Sr, Cs und Tritium (in chemischer Form als HTO) zu ca. 95 % in Lösung gefunden. Der in Lösung detektierte Anteil an Co überwiegt mit bis zu 70%. Die Aktiniden zeigen ein anderes Verhalten. U ist quantitativ in den sekundären Phasen vorhanden, Pu und Am zu 60 %. Die ermittelte Verteilung dieser Elemente zeigt eine Abhängigkeit von der jeweiligen Stellung im Periodensystem. Cs und Tritium bilden nur monovalente, Sr nur divalente Verbindungen. Die Chemie dieser Elemente wird nur von den auf der s-Schale befindlichen Elektronen bestimmt. Die Anzahl möglicher Verbindungen ist jeweils nur auf eine Valenz beschränkt und die Neigung zur Komplexbildung ist nicht vorhanden. Betrachtet man nun für die Elemente U, Pu, Am und Co die Stellung im Periodensystem, so wird deren Chemie von den auf der d-

und f- Schale befindlichen Elektronen bestimmt. Dadurch wird diesen Elementen die ganze Bandbreite der Komplexchemie zugänglich und erklärt zudem, warum insbesondere die Aktiniden U und Pu unterschiedlichste Valenzen gleichzeitig einnehmen können /10/.

Um nun zu überprüfen, welche Radionuklide unter veränderten Versuchsbedingungen wieder remobilisiert werden, wurden eine Vielzahl von Aliquoten aus den sekundären Phasen hergestellt.
Fünf Aliquote wurden vollständig gelöst um das Radionuklidinventar und den Gehalt an Aluminium zu ermitteln.
In Tabelle 3 sind Daten dieser entsprechenden „Referenz-Aliquote“ angegeben. Deutlich erkennbar ist, dass die Abweichung bezüglich der Massen der feuchten und getrockneten Rückstände nicht mehr als +/-5% betragen. Dies zeigt, dass aus präparativer Sicht die Aliquotierung erfolgreich verlaufen ist.

Tabelle 3: Volumetrische Daten und Gewichtsangaben zu den „Referenz-Aliquoten“

Aliquot-Nr.	Aliquote aus den Korrosions-produkten [mL]	Aliquote aus den Korrosions-produkten [g]	feuchter Rückstand (nach der Zentrifugation) [g]	getrockneter Rückstand [g]
F-1	5	7,05	3,80	3,55
F-2	5	7,11	3,62	3,42
F-3	5	7,06	3,60	3,40
F-4	5	7,10	3,64	3,51
F-5	5	7,05	3,90	3,67
Mittelwerte	*5*	*7,07*	*3,71*	*3,51*

Damit ist jedoch noch nicht gezeigt, dass eine Homogenität der Proben vorliegt. Um dies aufzuzeigen, wurden diese Aliquote analysiert. In Tabelle 4 sind die Aktivitätsangaben der Radionuklide und der Gehalt an Aluminium zusammengestellt.

Tabelle 4: Radionuklidinventar und Aluminiumgehalt der Aliquote

Aliquot-Nr.	Sr-90	HTO	U-234	U-236	Pu 239/240	Pu-238	Am-241	Cm-243/244
	[E+08 Bq]	[E+04 Bq]	[Bq]	[Bq]	[Bq]	[Bq]	[Bq]	[Bq]
F-1	2,06	3,08	2620	228	12610	34340	5460	18
F-2	1,73	2,59	2230	250	10350	27270	5020	10
F-3	1,73	2,74	2340	210	10400	28260	4410	18
F-4	1,88	2,93	2600	311	12700	33020	5680	11
F-5	1,71	3,12	1970	210	9470	25100	4500	17
Mittelwert	*1,82*	*2,89*	*2352*	*242*	*11106*	*29598*	*5014*	*15*

Aliquot-Nr.	Ce-144	Cs-134	Cs-137	Co-60	Eu-154	Eu-155	Aluminium-gehalt	
	[E+07 Bq]	[E+06 Bq]	[E+07 Bq]	[E+03 Bq]	[E+05 Bq]	[E+05 Bq]	[mg]	
F-1	3,51	2,45	3,53	12,50	4,93	1,92	48,7	
F-2	1,80	2,15	3,02	9,86	4,30	1,64	42,7	
F-3	1,55	2,15	3,03	9,07	4,20	1,44	43,7	
F-4	1,97	2,33	3,28	10,00	4,75	1,93	52,1	
F-5	1,76	2,38	3,37	9,17	3,83	1,64	45,9	
Mittelwert	*2,12*	*2,29*	*3,25*	*10,12*	*4,40*	*1,71*	*46,6*	

Einige wenige Aktivitätsangaben differieren bis um 30 % untereinander. Summiert man aber über die einzelnen Fehler aller präparativen und analytischen Schritte (eingeschlossen sind die Arbeiten in der Heißen Zelle und die anschließende Probenpräparation sowie die Analytik der Proben im Labor) so ist eine solche Abweichung zu vertreten. Die bestimmten Mittelwerte dienten als Basis für die **FOI**-Auswertung (**F**raction **o**f **I**nventory), d.h. die Mittelwerte stellen das Inventar des jeweiligen Aliquotes zu 100 % dar.

Veränderungen im geochemischen Milieu könnten, wie bereits angesprochen, dazu führen, dass die an bzw. in den sekundären Phasen immobilisierten Radionuklide erneut mobilisiert werden. Ein Zufluss von Salzlaugen in das Nahfeld würde zum Beispiel eine Verdünnung der bereits gesättigten Salzlauge bedeuten. Um dieses Szenario zu simulieren wurden Aliquote der sekundären Phasen mit frischer Lauge 2 behandelt. In Abbildung 15 und in Abbildung 16 sind die Remobilisierungsraten einzelner Radionuklide dargestellt.

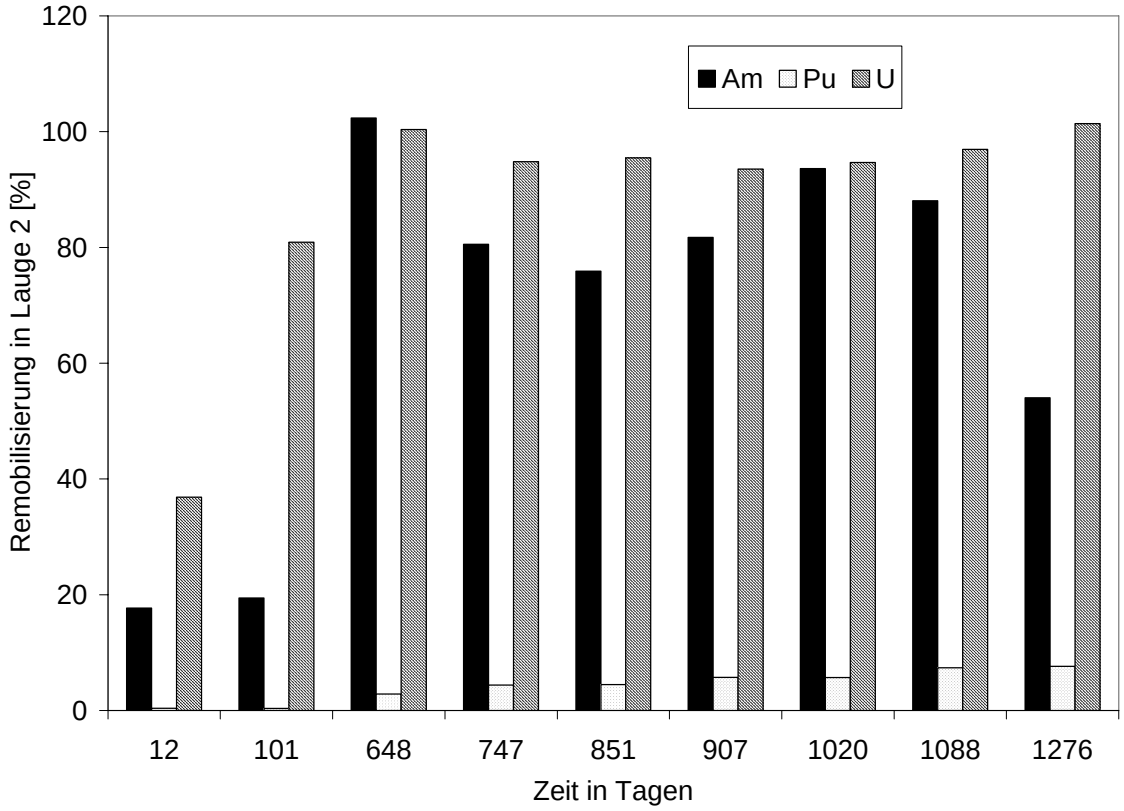


Abbildung 15 Remobilisierungsraten für die Aktiniden U, Am und Pu in Lauge 2

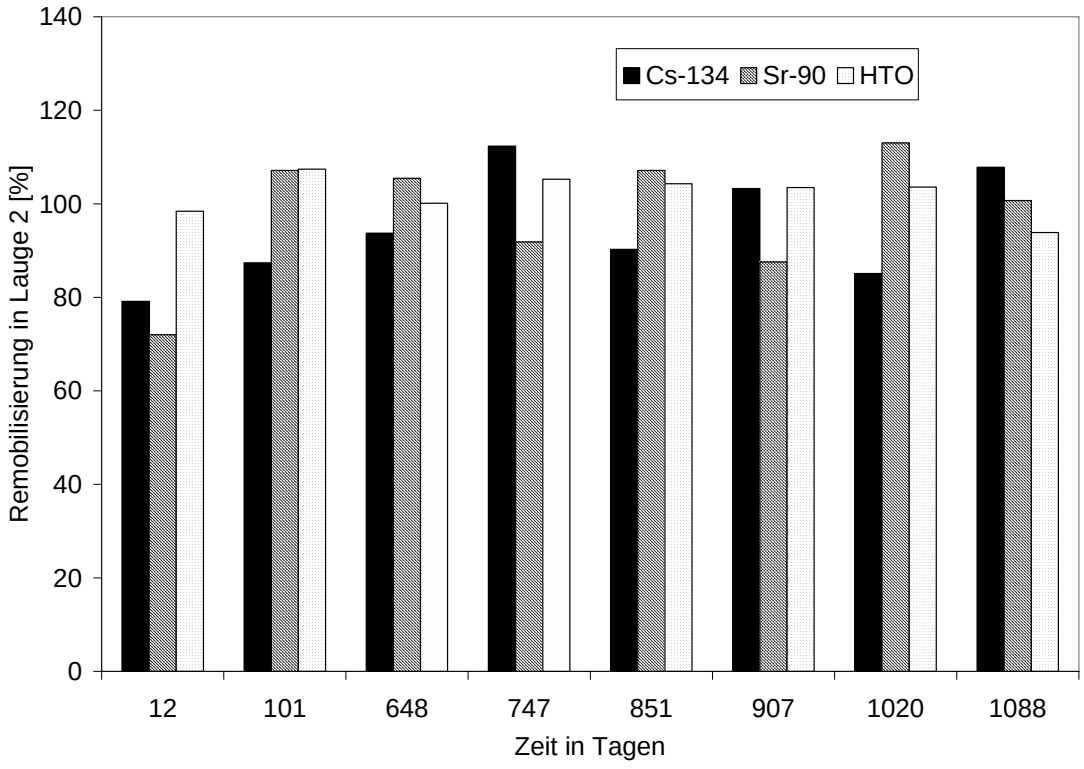


Abbildung 16 Remobilisierungsraten für HTO, Sr und Cs in Lauge 2

Wie aus Abbildung 16 erkennbar ist, werden die Gehalte von den an den sekundären Phasen gebundenen Elementen Cs, Sr und Tritium (in chemischer Form als HTO vorliegend) spontan und quantitativ mobilisiert. Diese Elemente sind unter diesen Bedingungen also als mobile Radionuklide zu bezeichnen und die sekundären Phasen üben im Hinblick auf eine sichere langfristige Endlagerung keine Rückhaltung aus.

Vergleicht man hierzu das Verhalten der Aktiniden (Abbildung 15), so zeigen die Aktiniden U und Am ein ähnliches Verhalten. Beide Elemente werden mobilisiert, trotzdem müssen in diesem Falle aber die präparativen Bedingungen näher in Betracht gezogen werden.

Unter endlagerrelevanten Gesichtspunkten kann nach der Betriebsphase davon ausgegangen werden , dass sich anaerobe Bedingungen einstellen. Daher wurden die Korrosionsversuche in geschlossenen Systemen (Autoklaven) unter anaeroben Bedingungen durchgeführt. Die hier beschriebenen **Remobilisierungsversuche** konnten nur unter **aeroben** Bedingungen durchgeführt werden, da es aus technischen Gründen für uns bislang nicht möglich ist, eine Heiße Zelle vollständig unter anaeroben Bedingungen zu betreiben.

Der **Auslaugversuch des UAl_x-Al-Brennelementes** in Lauge 2, der zur vollständigen Korrosion führte, wurde unter **anaeroben** Bedingungen durchgeführt und unter diesen Bedingungen wurde Uran nicht in Lösung detektiert. Der Wechsel von anaerob zu aerob zieht insbesondere für Uran, ein sehr redoxempfindliches Element, eine veränderte Chemie nach sich. Unter anaeroben Bedingungen oxidiert elementares Uran in aquatischen Phasen zu U-III bzw. U-IV, wobei die vierwertigen Uranverbindungen um einiges stabiler als die dreiwertigen sind. Zudem sind die vierwertigen Verbindungen schwerlöslich. Dies erklärt, warum Uran während der Korrosion des UAl_x-Al-Brennelementes, nicht in Lösung gefunden wurde. Die Versuche zur Remobiliserung wurden aber anschließend unter anaeroben Bedingungen durchgeführt. Eine Oxidation zu hexavalenten Uranverbindungen, welches neben der vierwertigen eine beständige Form darstellt, ist wahrscheinlich. Chemisch sind die hexavalenten Verbindungen aber gut löslich. Zudem ist nicht auszuschließen, dass nun das Kohlendioxid aus der Luft sich in den aquatischen Phasen lösen kann und Urancarbonyl-Komplexe entstehen, die wiederum gut löslich sind.

Im Vergleich zu Uran ist Americium ein Element, welches ein einfaches Redoxverhalten aufweist. Es ist in seinen Verbindungen stets dreiwertig. Warum Am nun in Lösung vorwiegend detektiert wird, lässt sich wie folgt beantworten. Zum einen kann Am an den sekundären Phasen sorbiert gewesen sein, durch den Zutritt von Carbonat werden aber lösliche Am(III)-Carbonylkomplexe gebildet. Zum anderen kann Am auch unlösliche Am-III Verbindungen gebildet haben, die sich ebenfalls aufgrund des Carbonatgehaltes lösen.

Betrachtet man die in Abbildung 15 angegebene Remobilisierungsrate für Pu in Lauge 2, so zeichnet sich einzig Pu durch seine Immobilität aus (der bis zu 10 % gefundenen Pu Gehalt in Lösung liegt im aufsummierten Fehlerbereich). Das Verhalten von Pu kann wie folgt erklärt werden. Pu ist das einzige Element, welches in wässrigen Lösungen vier Oxidationsstufen (Pu-III bis Pu-VI) in vergleichbaren Konzentrationen nebeneinander enthalten kann /11/. Unter reduzierenden Bedingungen sind für Pu die drei- und vierwertigen Zustände zu erwarten, unter aeroben Bedingungen vermehrt die fünf- und sechswertigen Zustände. Unter den **anaeroben** Bedingungen des Auslaugversuches des UAl_x-Al-BE in Gegenwart von Eisen kann Pu zum einen durch Sorption an den sich bildenden sekundären Phasen, oder durch Bildung eigener Phasen (beispielsweise $Pu(OH)_4$) immobilisiert werden. Das immobilisierte Pu wird nun durch die Behandlung des Korrosionsrückstandes unter **aeroben** Bedingungen nicht mobilisiert weil a.) die Löslichkeit der Pu-Phase noch nicht erreicht wird , b.) die Komplexbildung mittels Carbonat das sorbierte Pu nicht verdrängt oder c.) sich unter den Bedingungen bereits unlösliche Pu-Oxy-Polymere gebildet haben /11/.

Nicht nur der Zutritt „frischer Lauge 2“ in den Nahfeldbereich, sondern auch ein Zufluss von Laugen mit anderen Ionenstärken würden das geochemische Milieu verändern. Die Abhängigkeit der Remobilisierbarkeit der Radionuklide von der Ionenstärke der Salzlauge soll deshalb geklärt werden. Zudem kann eine in der Ionenstärke veränderte Salzlauge auch einen entscheidenden Effekt auf die Stabilität der vorliegenden sekundären Phasen ausüben. Auflösungen von vorhandenen Phasen und/oder Bildung neuer Phasen kann nicht ausgeschlossen werden. Auswirkungen auf die immobilisierten Radionuklide wären zu erwarten.

Zur Klärung dieser Fragen wurde eine Vielzahl von Aliquoten mit unterschiedlich verdünnten Laugen 2 und mit Wasser versetzt. Die bereits als mobile Radionuklide klassifizierten Elemente Cs, Sr und HTO werden dabei erwartungsgemäß quantitativ und spontan mobilisiert. In Abbildung 17 ist das Verhalten von Uran, welches dem des Americiums entspricht , dargestellt. Eine quantitative Mobilisierung zeigt sich in Lauge 2. In den Medien mit geringer Ionenstärke überwiegt zwar die Mobilisierung, ein Gleichgewichtszustand scheint aber nach 3 Jahren in keinem Medium erreicht worden zu sein. Die bereits angesprochenen Umwandlungsmöglichkeiten der sekundären Phasen könnten hierfür verantwortlich zu sein. Das einzige Element, welches in allen Medien immobilisiert bleibt, wahrscheinlich aufgrund der Bildung von unlöslichen Oxy-Polymeren, ist wiederum Plutonium (Abbildung 18).

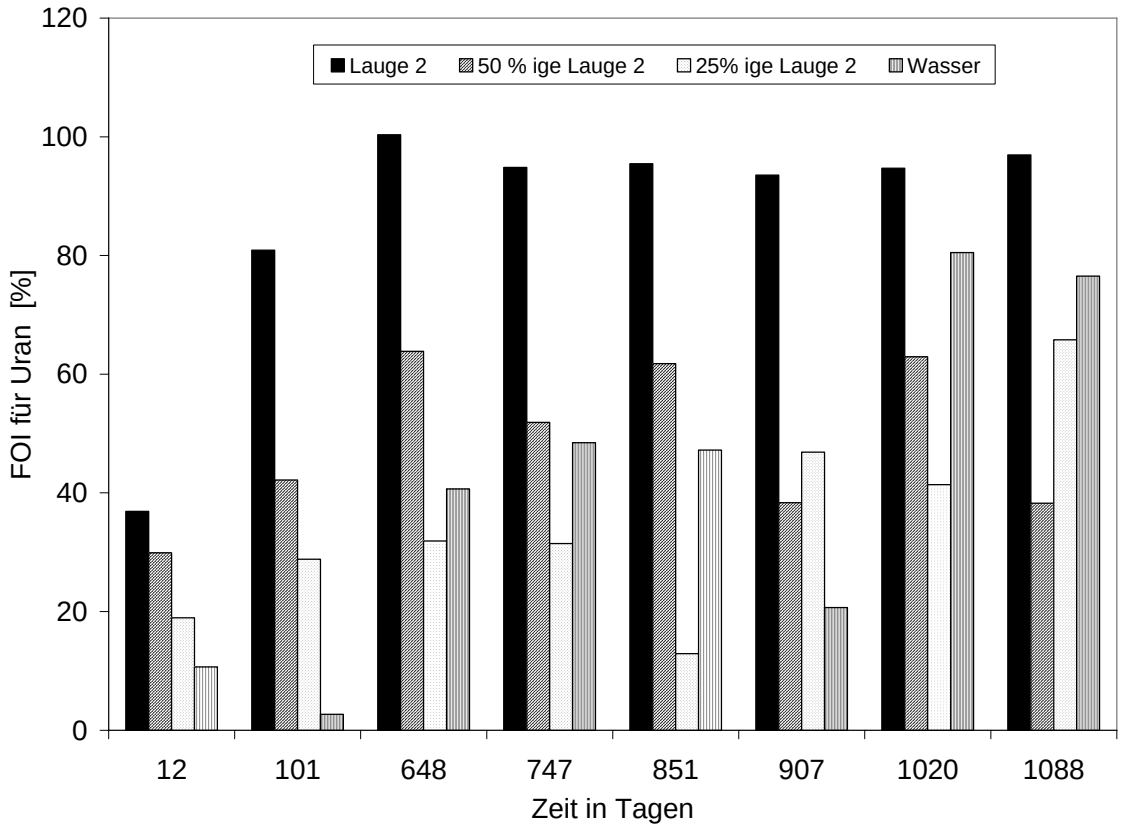


Abbildung 17 Remobilisierungsraten für Uran in Medien unterschiedlicher Ionenstärke

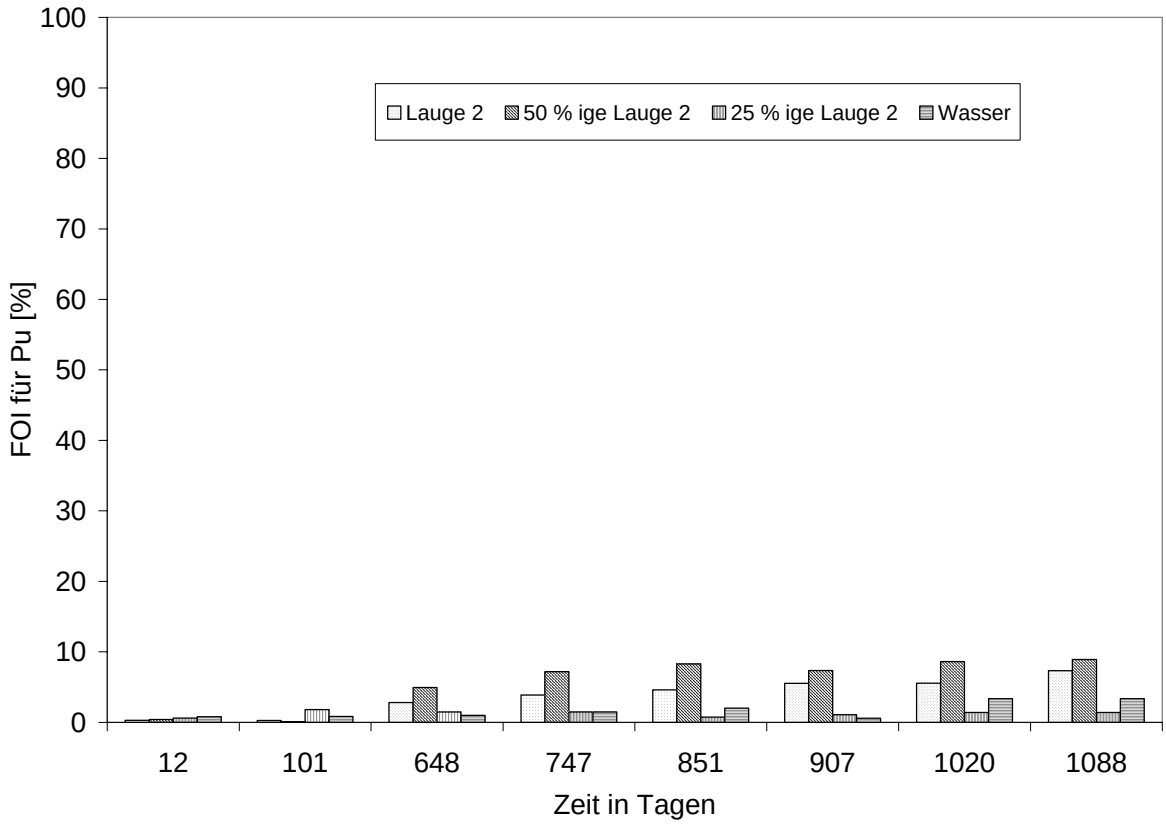


Abbildung 18 Remobilisierungsraten für Plutonium in Medien unterschiedlicher Ionenstärke

3.1.3 Zusammenfassung und Ausblick

Ein bestrahltes UAl_x-Al-BE korrodiert in $MgCl_2$-reicher Lauge (Lauge 2) und in Gegenwart von elementarem Eisen (Werkstoff: GGG40) unter anaeroben Bedingungen bei 90°C innerhalb von einigen Monaten vollständig. Die entstandenen Korrosionsprodukte (sekundäre Phasen) wurden analysiert und zeigten folgende Verteilung der Elemente:

- Mobil sind die Elemente Cäsium, Strontium und Tritium (in der chemischen Form als HTO), die nur zu ca. 5 % in den sekundären Phasen enthalten sind,
- Immobil sind die Elemente Americium und Plutonium, die zu 60 % im Feststoff vorhanden sind. Uran wurde quantitativ in der Feststoffphase detektiert.

Erklärt werden kann dieses unterschiedliche Verhalten dadurch, dass die Elemente Uran, Plutonium und Americium aufgrund ihrer Stellung im Periodensystem in mehreren Wertigkeiten vorkommen, im Falle des Plutoniums können diese sogar gleichzeitig vorliegen. Dadurch eröffnet sich eine Vielzahl von möglichen Verbindungen, die diese Elemente eingehen können. Jede vorliegende Verbindungen hat dann ihrerseits ihr eigenes chemisches Verhalten.
Unter den Bedingungen, bei denen die **Korrosion** stattfand, lagen **anaerobe** und **reduzierende** Bedingungen vor, d.h. niedrige Valenzen wurden bevorzugt gebildet. Insbesondere für U sind die Verbindungen in den niedrigen Valenzen schwer löslich und dadurch erklärt sich, warum U quantitativ in den sekundären Phasen vorhanden ist.

Die entstandenen Korrosionsprodukte (sekundären Phasen) wurden dann in zahlreiche Aliquote aufgeteilt und daraufhin sollte untersucht werden, welche **Veränderungen des geochemischen Mileaus** eine Remobilisierung der „gebundenen“ Radionuklide bedingen. Sowohl Aliquotierung als auch alle durchgeführten Experimente wurden aus versuchstechnischen Gründen unter **aeroben** Bedingungen durchgeführt.
Folgende Ergebnisse können zusammengestellt werden:

- Mobil sind die Elemente Cesium, Strontium und Tritium, welche zu ca. 5% im Feststoff vorhanden waren und spontan freigesetzt wurden, unabhängig von der Ionenstärke der zugesetzten Salzlauge.
- Americium und Uran wurden unter Zusatz „frischer Lauge 2“ quantitativ nach ca. 600 Tagen mobilisiert. In den Medien unterschiedlicher Ionenstärke werden beide

Elemente bis zu 80 % remobilisiert, ein Gleichgewichtszustand scheint jedoch nach 3 Jahren noch nicht erreicht zu sein.

- Plutonium ist das einzige Radionuklid, welches keiner Remobilisierung unterliegt.

Die Mobilität der Elemente Cs, Sr und Tritium (in der chemischen Form als HTO) verwundert nicht, denn die Elemente liegen nur in einer Valenz vor und ihnen kommt keine Bedeutung hinsichtlich der Komplexchemie zu.
Die Mobilisierung von Americium , welches vorher zu 60 % im Feststoff vorhanden ist, nun aber remobilisiert wird, kann durch die veränderten Versuchsbedingungen, durch den Wechsel von anaerob zu aerob, erklärt werden. Kohlendioxid kann sich nun in den wässrigen Phasen lösen und die Bildung von Carbonylkomplexen kann nicht ausgeschlossen werden. Für Uran kann unter den aeroben Bedingungen ein Wechsel von den schwerlöslichen, vierwertigen Verbindungen in die leichtlöslicheren sechswertigen Verbindungen angenommen werden. Die Immobilität des Plutoniums kann aufgrund der Bildung von schwerlöslichen Oxy-Polymeren vermutet werden.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen, dass insbesondere die Aktiniden unter anaeroben Bedingungen durch die Korrosionsprodukte immobilisiert werden. Ein Wechsel zu aeroben bedingt allerdings eine nahezu quantitative Freisetzung von Am und U, welches im Hinblick auf eine sichere langfristige Endlagerung zwingend ausgeschlossen werden muss. Einzig Pu zeigte keine Mobilisierungstendenzen.

Die oben angeführten Erklärungen, für das Verhalten der einzelnen Radionuklide zu beschreiben, sind ein erster Ansatz, der aber für eine Verwendung in der Langzeitsicherheitsanalyse aber noch nicht ausreicht.. So stellen pH-Werte essentielle Größen dar, die in solche Langzeitsicherheitsanalysen eingehen müssen. Wir haben die pH-Werte der in der Zelle filtrieren Proben nicht bestimmt, denn in der Zelle wurden nach der Probenahme sofort Verdünnungen mit Salpetersäure vorgenommen um mögliche Sorptionen an der Gefäßwand zu vermeiden. Zu bedenken ist zudem, dass ein pH-Wert in Lösung nicht identisch zu den pH-Werten in den feuchten Feststoffphasen sein muss.
Ebenso muss deutlich betont werden, dass ein gemessener pH-Wert in einer hochgesättigten Salzlösung nicht den realen pH-Wert darstellt. Momentan werden Arbeiten bei der GRS-

Braunschweig durchgeführt, um eine geeigneter mathematische Funktion zu entwickeln, die eine solche Übertragbarkeit zulässt.
Der aus unserer Sicht bedeutendste Gesichtspunkt, der noch nicht geklärt wurde, ist die Identifizierung aller Phasenbestandteile der Korrosionsprodukte, wenn ein U/Al-Al-Brennelement in Gegenwart von Eisen-II-chlorid in Salzlauge vollständig korrodiert. Welche kristallinen und welche amorphen Phasen entstehen? Wie sieht es mit der Beständigkeit aus, d.h wann sind kinetische Umwandlungsprozesse, die zu thermodynamisch stabilen Verbindungen führen, abgeschlossen? Wie verhalten sich die Phasen, wenn sie, wie in den vorgestellten Versuchen, mit frische Lauge 2 oder mit Salzlaugen geringerer Ionenstärke oder sogar mit Wasser in Kontakt kommen? Dies sind die essentiellen Fragen, die beantwortet werden müssen, denn nur dann können die Wechselwirkungen mit den Radionukliden, die zu einer möglichen Rückhaltung beitragen, langfristig und realistisch abgeschätzt werden.

In zukünftigen Arbeiten ist es daher zwingend erforderlich, weitere Identifizierungen der einzelnen Phasenbestandteile der Korrosionsprodukte zu erreichen. Die Identifizierung der Korrosionsprodukte soll und kann sich nicht nur auf das System metallischer UAl_x-Al-Brennstoff in Lauge 2 beschränken, sondern muss auf den U_3Si_2-Al-Brennstoff ausgeweitet werden, denn dieser Brennstoff zeigt ein ähnliches Korrosionsverhalten. Des weiteren zeigen die Auslaugversuche in Tonporenwasser (Mont-Terri-Wasser) und in Granitwasser (Äspö-Wasser), dass beide Brennelementtypen auch in diesen Formationswässern korrodieren. Die Identifizierung der in diesen Medien entstandenen Korrosionsprodukte werden in zukünftigen Arbeiten angestrebt, denn in allen Medien sind die entstehenden Korrosionsprodukte (sekundäre Phasen) immer die erste Barriere, die die mobilisierten Radionuklide im günstigsten Fall irreversibel binden. Somit können diese Phasen einen wesentlichen Beitrag für eine sichere Endlagerung leisten.

4. Sorptions- und Inkorporationsuntersuchungen

Bedingt durch die Korrosion der Brennelemente in den Formationswässern möglicher Endläger, werden Radionuklide mobilisiert. Die entstehenden Korrosionsprodukte (sekundären Phasen) sind die erste mögliche Barriere, die eine weitere Ausbreitung der Radionuklide verhindern könnten. Als eine kristalline Phase konnte ein Mg-Al-Cl-Hydrotalkit in den sekundären Phasen, die durch die Korrosion eines unbestrahlten U/Al-Al-Brennelementes in $MgCl_2$-reicher Salzlauge entstanden sind, identifiziert werden.

Sowohl anionische als auch kationische Radionuklidspecies können aufgrund ihrer Halbwertszeit, ihrer Dosisleistung und ihrer Radiotoxizität (die Radiotoxizität ist ein Maß für die Gesundheitschädlichkeit für den menschlichen Organismus, wenn es zur Aufnahme von Radionukliden kommt) ein mögliches Sicherheitsrisiko bei der Endlagerung darstellen, wenn eine Freisetzung in die Biosphäre nicht ausgeschlossen werden kann. Insbesondere die nachfolgend genannten Radionuklide erfüllen die oben genannten Kriterien und sind daher für die Langzeitsicherheitsanalyse von besonderer Bedeutung :
Cs-135, Se-79, I-129, Tc-99, und die Aktiniden (Pu, U, Am, Np, Th).

Ziel der vorliegenden Arbeit ist das Verständnis der Wechselwirkung zwischen endlagerrelevanten Radionukliden und dem Mg-Al-Cl-Hydrotalkit.
Aufgrund der Struktur des Mg-Al-Cl-Hydrotalkites, die in Kapitel 4.1 näher vorgestellt wird, kann davon ausgegangen werden, dass anionische Radionuklidspezies in der Zwischenschicht sorbieren. Es wird in der Zwischenschicht also ein Austausch von Chlorid gegen die entsprechenden Radionuklidspezies erwartet. Für die kationischen Radionuklidspezies wird erwartet, dass diese Spezies die Protonen, die an den Hydroxylgruppen gebunden sind, austauschen und entsprechende Plätze einnehmen. In beiden Fällen liegen also Ionenaustauschreaktionen vor.

Im allgemeinen lassen sich die Wechselwirkungen zwischen sekundären Phasen und Radionuklidspezies durch die **Sorption** und durch die **Inkorporation** beschreiben /12/. Unter Sorption versteht man die Anlagerung einer chemischen Spezies aus der wässrigen Phase auf eine angrenzende feste Phase. Je nach Sorptionsmechanismus kann der Prozess der Sorption weiter unterteilt werden (siehe Kapitel 4.2). Die Sorption ist reversibel, d.h. durch Veränderungen des umgebenen geochemischen Milieus können die gebundenen Spezies

wieder mobilisiert werden. Im Gegensatz hierzu ist die Inkorporation irreversibel. Die betrachtete Spezies wird während der Bildung der sekundären Phase in das Kristallgitter der betrachteten Feststoffphase eingebaut und nur durch das Auflösen dieser Verbindung kann eine Mobilisierung erfolgen.

4.1 Synthese eines Mg-Al-Cl-Hydrotalkites

In der vergangenen Projektphase (Förderkennzeichen: 02E 9108) gelang die Identifizierung eines kristallinen Bestandteiles der Korrosionsprodukte. Die identifizierte Verbindung, ein Mg-Al-Cl-Hydrotalkit, gehört zur Familie der Speichermineralien /13/ und kann unter den sogenannten Anionic Clay Minerals eingeordnet werden. Hydrotalkit ähnliche Verbindungen können mit nachfolgender Summenformel beschrieben werden:

(GL.8) $$\left[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_{x} (OH)_2 \right]^{x+} \cdot \left[A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O \right]^{x-}$$

wobei

M^{2+}: steht für ein zweiwertiges Metallkation (z.B. Mg, Co, Fe,....)

M^{3+}: steht für ein dreiwertiges Metallkation (z.B. Fe, Al, ...)

A^{n-}: steht für ein Anion unterschiedlicher Wertigkeiten (z.B. CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, Cl^-, ...)

Die Metallkationen bilden mit den Hydoxylgruppen Oktaeder aus, die über die Seiten verknüpft sind und die sogenannte Hauptschicht bilden. Strukturell entspricht diese Hauptschicht dem Mineral Brucit (Magnesiumhydroxyd). Aufgrund des Einbaus von dreiwertigen Kationen in diese Hauptschichten kommt es nun zu einem positiven Ladungsüberschuss, der allerdings durch die in der Zwischenschicht befindlichen Anionen kompensiert wird. In der Zwischenschicht ist zudem Wasser vorhanden.

In Abbildung 19 ist ein $[Mg_2Al(OH)_8]^+ Cl^- \cdot 3\ H_2O$ Hydrotalkit-Typ angegeben. In blau und grau sind die Magnesiumhydroxyl- bzw. Aluminiumhydroxyl-Oktaeder angegeben, die über die Seiten miteinander verknüpft sind. Die Stapelfolge dieser Hauptschichten kann wie in der Abbildung dargestellt ABCA sein und entspricht dann der rhomboedrischen Form. Möglich ist auch die hexagonale Form mit der Stapelfolge ABAB. In der Zwischenschicht befinden sich die Chloridionen (in grün dargestellt) und die Wassermoleküle (in rot dargestellt).

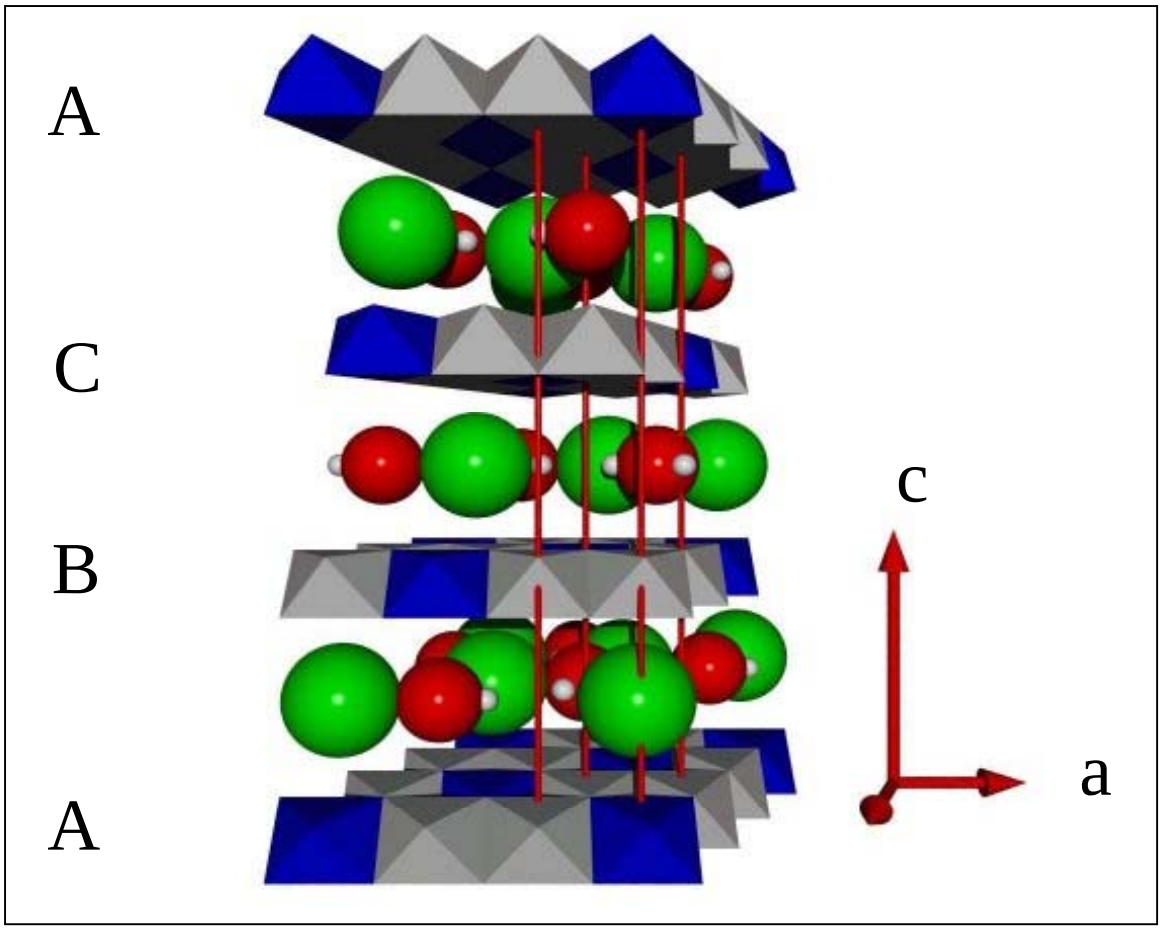


Abbildung 19: Schematische Darstellung eines $[Mg_2Al(OH)_8]^+ Cl^- \cdot 3\ H_2O$ Hydrotalkit-Types /14/

Der in den sekundären Phasen identifizierte Hydrotalkit-Typ hatte die Summenformel:

(GL. 9) $$[Mg_3Al\ (OH)_8\ ]\ Cl \cdot H_2O$$

Um für die Sorptionsuntersuchungen immer einen entsprechenden „Hydrotalkit-Typ“ zur Verfügung zu haben, wurde eine selektive Synthese entwickelt. Die Synthese sollte es gestatten, benötigte Probenmengen zur Verfügung zu stellen, und höchster Wert wurde auch auf die Reproduzierbarkeit gelegt.

4.1.1 Experimentelle Durchführung der Synthese

Alle Arbeiten wurden unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Das verwendete Wasser wurde vor Einsatz ausgekocht und während des Abkühlens wurde Argon eingeleitet. Damit wird das im Wasser vorhandene Carbonat ausgetrieben.

Zur Synthese des Hydrotalkites wurden 0,3 mol $MgCl_2$ x 6 H_2O und 0,1 mol $AlCl_3$ x 6 H_2O in 200 mL Wasser gelöst. Zudem wurde eine 2 M Natronlauge hergestellt, indem in 500 mL Wasser 40 g Natronplätzchen gelöst wurden. In einem Dreihalskolben wurden alsdann 200 mL Wasser vorgelegt, auf 70 °C erwärmt und mit wenigen Tropfen der hergestellten Natronlauge wurde ein pH-Wert von 10 eingestellt. Nun wurde die Salzlösung innerhalb von 3 Stunden langsam zugetropft, wobei gleichzeitig mit der Natronlauge der pH-Wert stetig bei 10 gehalten wurde. Die pH Kontrolle erfolgte mit einem Titrationsprozessor. Während der Zugabe der Salzlauge wurde kräftig gerührt und die Temperatur auf 70 °C gehalten. Anschließend erfolgte die Alterung des ausgefallenen Feststoffes für 24 Stunden bei 90 °C. Dann wurde der Feststoff filtriert und mit Wasser aufgeschlämmt. Die Suspension wurde in einen Dialyseschlauch überführt und die anschließende Dialyse wurde bei 60 °C für ca. 3 Tage durchgeführt. Nach dieser Zeit sind alle mitausgefallenen Salze ausgewaschen, sodass kein Chlorid im Dialysewasser mehr nachweisbar war. Es wurde erneut filtriert und der verbleibende Feststoff im Exsikator getrocknet. Anschließend erfolgte die Analytik des Feststoffes. Für die BET-, XRD-, IR-, thermogravimetrische- und REM-Untersuchungen wurde der synthetisierte Hydrotalkit unverändert eingesetzt. Für die Elementbestimmung mittels ICP-OES und Photometrie (Dr- Lange, LCK Chloridtest) wurden abgewogene Feststoffmengen in 2 M Salpetersäure gelöst und analysiert.

4.1.2 Ergebnisse

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Arbeitsvorschrift von Weiss&Toth /15/ durchgeführt. Insbesondere durch Variation der Temperatur, der Verweildauer in der Mutterlauge und durch den Dialyseprozess konnte die Kristallinität erhöht werden.

Die durchgeführte Elementbestimmung für Aluminium, Magnesium und Chlorid führte zur Aufstellung folgender Summenformel für den synthetisierten Mg-Al-Cl-Hydrotalkit:

(GL. 10) $[Mg_3Al_1(OH)_8]\ Cl_{0,97}\ (CO_3)_{0,08}\ 2{,}47\ H_2O$

Das Molgewicht beträgt 313,486 g.

Das in der Zwischenschicht vorhandene Wasser konnte aufgrund der thermogravimetrischen Untersuchungen bestimmt werden. In Abbildung 20 ist das Thermogram (TG- bzw. DTG Funktion) als auch die entsprechende kalorimetrische Aufnahme (DSC) zu erkennen.

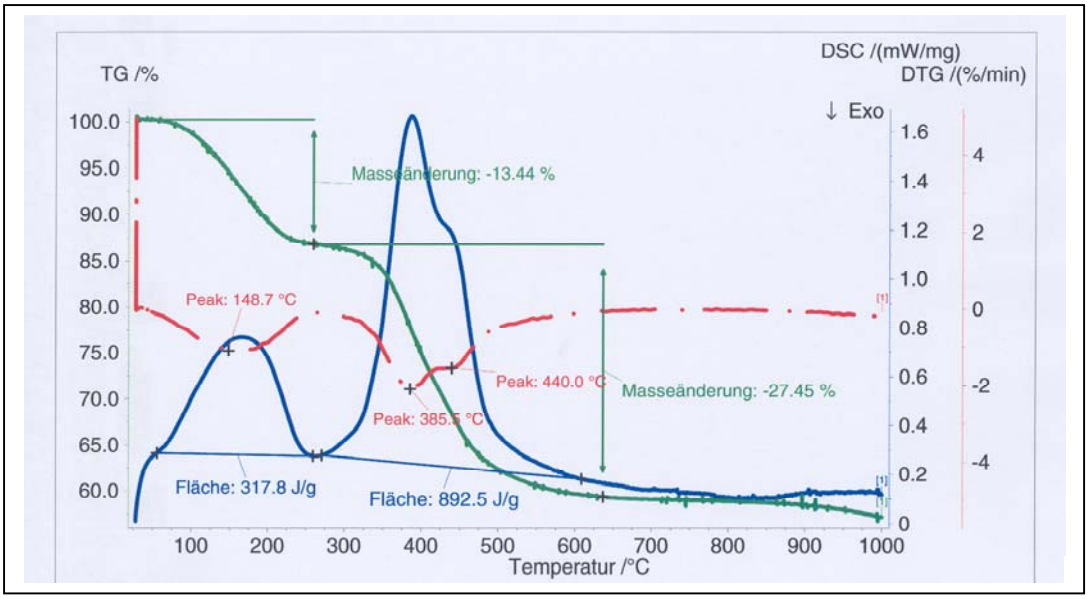


Abbildung 20 Themogravimetrische und differenzkalorimetrische Aufnahme eines synthetisierten Mg-Al-Cl-Hydrotalkites

Die TG-Funktion beschreibt die Abnahme der Masse mit der Temperatur. Die DTG-Funktion ist mathematisch die erste Ableitung der TG-Funktion und beschreibt die Massenänderung pro Zeit. Die DSC-Funktion gibt an, ob eine Reaktion endotherm oder exotherm verläuft. Deutlich erkennbar und über die Flächen berechnet zeigen sich zwei endotherme Reaktionen. Generell lässt sich das thermische Verhalten von Hydrotalkiten mit diesen beiden Umwandlungsprozessen charakterisieren /16/. Der erste Umwandlungsprozess rührt vom Verlust des in der Zwischenschicht vorhandenen Wassers her. Dieser Prozess ist endotherm und benötigt ca. 317 J/g. Die Massenänderung kann mit ca. 13 % angegeben werden und dient zur Berechnung des in der Zwischenschicht befindlichen Wassers. Für den zweiten endothermen Prozess müssen sogar um die 893 J/g aufgebracht werden. Aus den Hauptschichten werden nun Hydroxylgruppen abgespalten, und zudem werden die Anionen aus der Zwischenschicht freigesetzt.

Die spezifische Oberfläche eines synthetisierten Mg-Al-Cl-Hydrotalkites wurde mit BET bestimmt und kann mit ca. 30 m^2/g angegeben werden.

Die für Hydrotalkite typische Morphologie /17/, das Ausbilden einer sogenannten Sandrosenstruktur, konnte in der REM-Aufnahme (Abbildung 21) verifiziert werden.

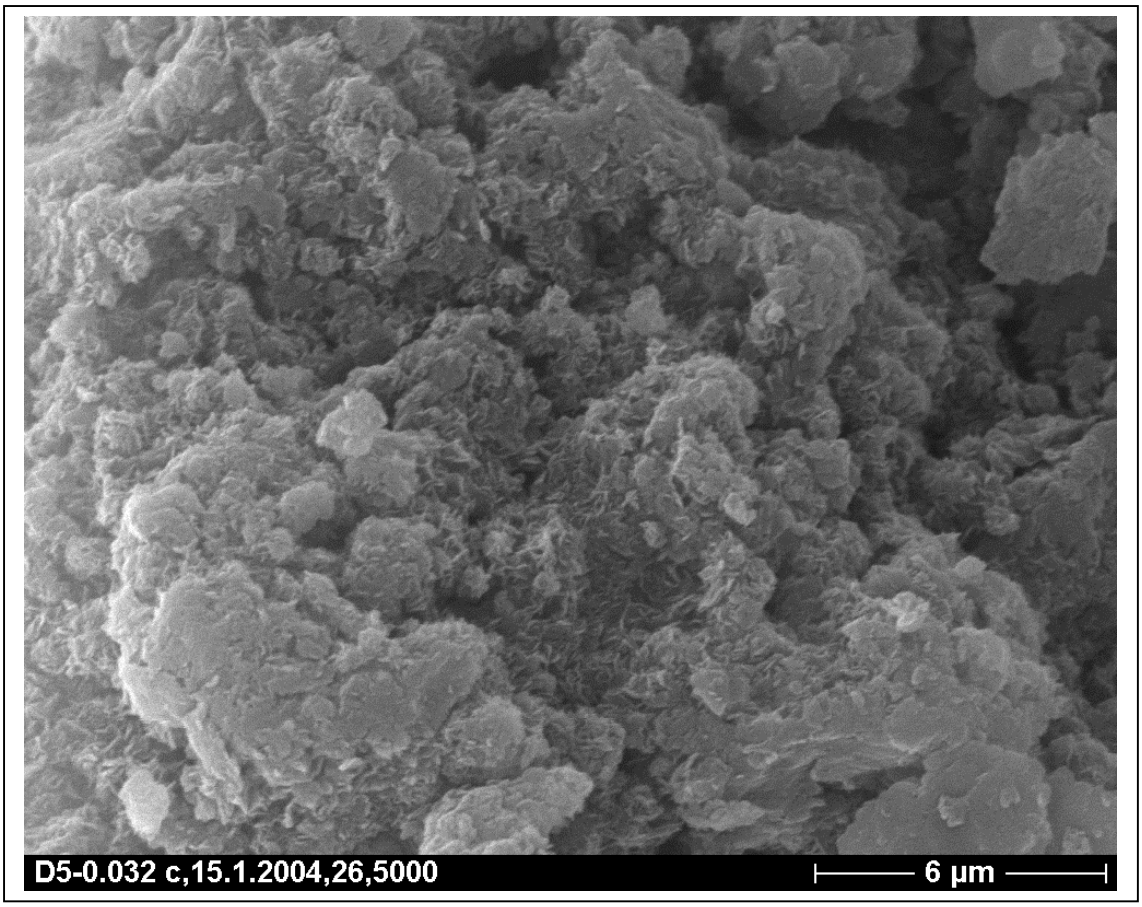


Abbildung 21 REM Aufnahme eines synthetisierten Mg-Al-Cl-Hydrotalkites

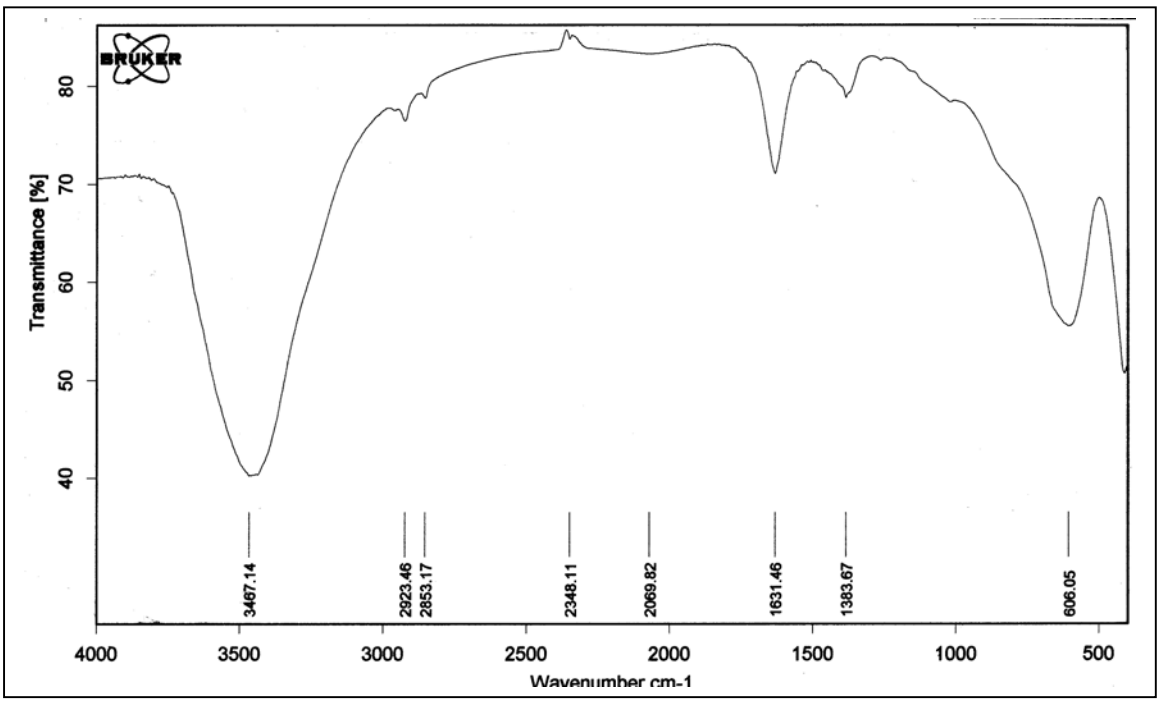


Abbildung 22 IR-Aufnahme eines synthetisierten Mg-Al-Cl-Hydrotalkites

Zur weiteren Charakterisierung wurden IR-spektrometrische Aufnahmen aufgenommen. Deutlich erkennbar sind die starken OH- und H_2O-Banden des Hydrotalkites bei 3450 cm^{-1} ($\nu_{asym}(OH)$) und 1631 cm^{-1}($\delta(H_2O)$). Die Al-O und Mg-O Vibrationsschwingungsbanden treten in der Region 1000 cm^{-1} bis 550 cm^{-1} auf /16/. Die schwache Carbonatbande liegt bei 1383 cm^{-1}($\nu_{asym}(CO_3)$). Ein IR-Spektrum des synthetisierten Hydrotalkites ist in Abbildung 22 angegeben.

Eine weitere sehr wichtige Analytik bezüglich der Hydrotalkite ist die Röntgendiffraktometrie. In Abbildung 23 ist das Röntgenspektrum eines synthetisierten Hydrotalkites angegeben.

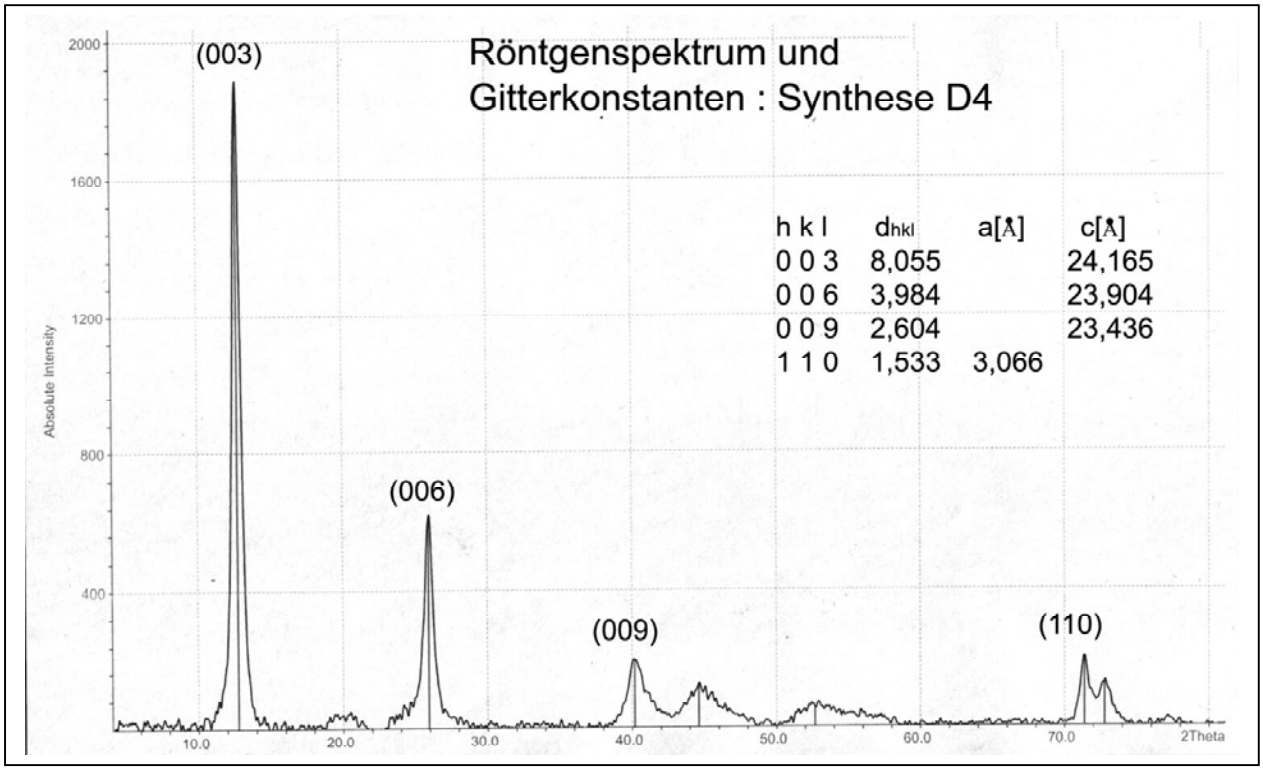


Abbildung 23 XRD-Aufnahme eines synthetisierten Mg-Al-Cl-Hydrotalkites

Die charakteristischen, scharfen Peaks für alle 0-0-l–Reflexe (003,006,009) sind deutlich erkennbar. Zudem sind Auflösung und Schärfe der Peaks außerordentlich gut, was auf kaum bzw. nicht vorhandene amorphe Phasen oder zusätzliche Nebenprodukte hindeutet.
Aus den 0-0-l –Reflexen lässt sich die c-Gitterkonstante, aus dem h-k-0 –Reflex (110) lässt sich die a-Gitterkonstante bestimmen.

Die berechneten Gitterkonstanten aus den Röntgenspektren der synthetisierten Hydrotalkite mit Cl^--Anionen in den Zwischenschichten liegen in guter Übereinstimmung mit den Gitterkonstanten aus der Literatur /18/.

Nach Abschluss der Sorptionsuntersuchungen wurde der eingesetzte Mg-Al-Cl-Hydrotalkit immer mittels der Röntgendiffraktometrie untersucht. Ein Austausch der in der Zwischenschicht befindlichen Anionen sollte sich durch eine Veränderung in der c-Gitterkonstante zeigen. In unseren Untersuchungen wurde mit anionischen Radionuklidspezies im Spurenbereich gearbeitet. Eine mittels XRD nachweisbare Veränderung der c-Gitterkonstante kann aufgrund dieses Konzentrationsbereiches allerdings ausgeschlossen werden.

Ferner wurde die Kationenaustauschkapazität (CEC) des synthetisierten Mg-Al-Cl-Hydrotalkites über die Bildung eines Cu-II-triethylentetraamin-Komplex ermittelt. Es wurde eine Kationenaustauschkapazität von ca. 70 mmol/100 g bestimmt.

In Abbildung 24 sind die Messwerte der Korngrößenverteilung des synthetisierten Mg-Al-Cl-Hydrotalkites angegeben. Die Probe agglomerierte nicht und die Korngrößenverteilung unterliegt nahezu einer Gausfunktion. Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass 10 % der Partikel eine Korngröße ≤ 1,19 µm, 50 % der Partikel eine Korngröße ≤ 5,23 µm und 90 % der Partikel eine Größe von ≤ 14,89 µm haben.

Die analytischen Daten bestätigen, dass es uns gelungen ist, den Mg_3Al-Cl-Hydrotalkit reproduzierbar und in größeren Mengen zu synthetisieren.

CILAS

Korngrößenmessung

CILAS 920 Naß

Meßbereich : 0.30 µm - 400.00 µm / 30 Klassen

Bezeichnung	: DE1
Produkt	: Quarzmehl
Charge	: Synthese1
Kommentar	: 0,7g
Flüssigkeit	: Deionisiertes Wasser
Dispergiermittel	:
Benutzer 1	: hilde
Firma	: FZ Jülich
Ort	: D-52425 Jülich
Datum : 03.11.2004	Zeit : 13:56:36
Messung Nummer	: 309 (307)

Ultraschall	: 60	s
Konzentration	: 133	
Durchmesser 10%	: 1.19	µm
Durchmesser 50%	: 5.23	µm
Durchmesser 90%	: 14.89	µm
Fraunhofer		
Dichte/Formfaktor	----------	
Spez. Oberfläche	----------	
Verdünnung	: Nein / Nein	
Mess./Spülz.	: 20/20/3	
SOP : 920L		

Benutzerdefinierte Durchmesser — in volume / Durchgang

x	0.30	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	8.00	12.00	16.00
Q3	1.08	3.24	7.98	16.45	27.01	37.90	47.84	69.81	84.23	91.71

x	20.00	24.00	32.00	48.00	63.00	96.00	125.0	225.0	355.0	400.0
Q3	96.10	98.47	99.91	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

x : Durchmesser / µm Q3 : kumulative Werte / % q3 : Histogramm / %

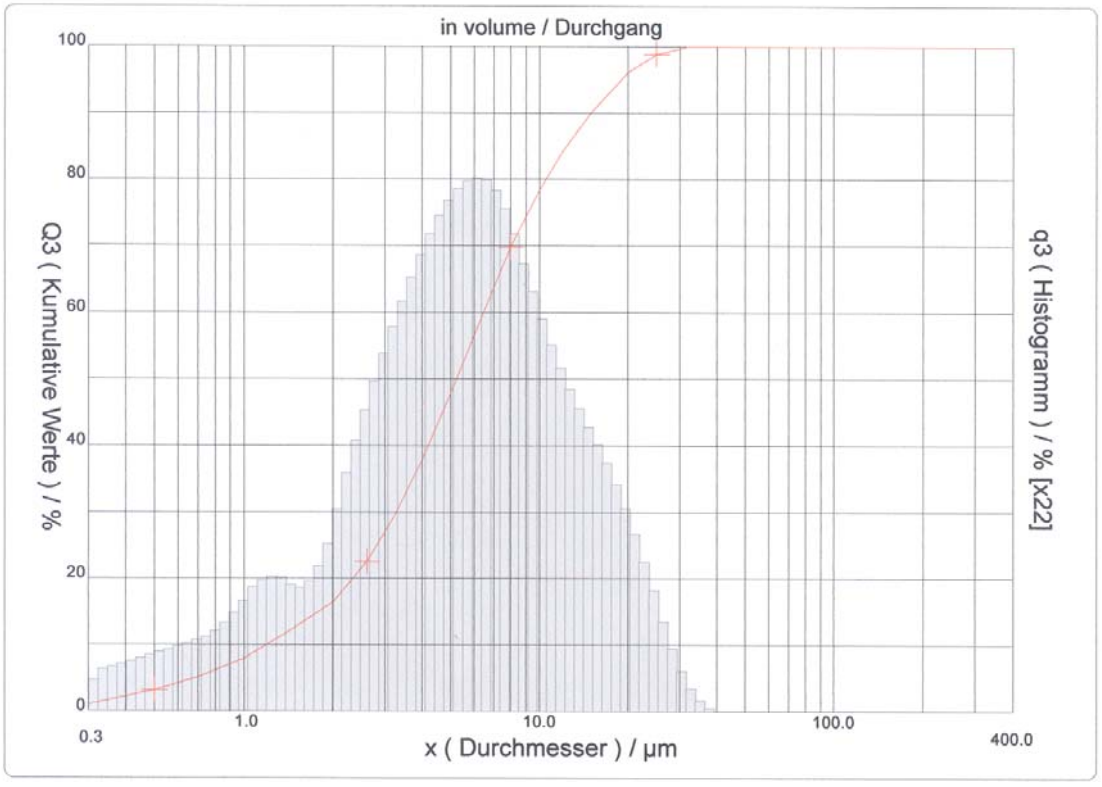


Abbildung 24 Ermittelte Krongrößenverteilung eines synthetisierten Mg-Al-Cl-Hydrotalkites

4.2 Sorptionsuntersuchungen

Die Sorption kann in zwei Kategorien (Abbildung 25) eingeteilt werden, nämlich in die Chemisorption und in die Physisorption /19/. Die Physisorption beruht auf Van der Waals Wechselwirkungen zwischen Sorbens (Feststoff) und Sorbat (betrachtetes Element bzw. Molekül). Diese Wechselwirkungen sind schwach, wirken aber über relativ große Entfernungen. Es können sich mehrere reversibel sorbierte Schichten ausbilden. Bei der Chemisorption hingegen werden die Teilchen oft ionisch oder kovalent an die Oberfläche gebunden. Die Energie, die pro sorbiertes Molekül frei wird, ist um ein vielfaches größer als bei der Physisorption. Die chemische Sorption kann des weiteren unterteilt werden in Oberflächenkomplexierung und Ionenaustausch. Beim Ionenaustausch kann zwischen permanenter Ladung, hervorgerufen durch den isomorphen Einsatz höherwertiger oder niederwertiger Kationen in den Schichten, und der variablen Ladung unterschieden werden. Die variable Ladung ist von dem pH-Wert und von der Ionenstärke der umgebenden Lösung abhängig, denn die für die Sorption zur Verfügung stehenden funktionellen Gruppen (z.B. AlOH, MgOH, $Al(OH)_2$, FeOH, $Fe(OH)_2$) spalten beispielsweise bei steigenden pH-Werten Protonen ab, und diese Stellen können dann durch die in der Lösung befindlichen Kationen abgesättigt werden.
Oberflächenkomplexierungen finden bevorzugt statt mit Metalloxiden bzw. Metallhydroxiden.

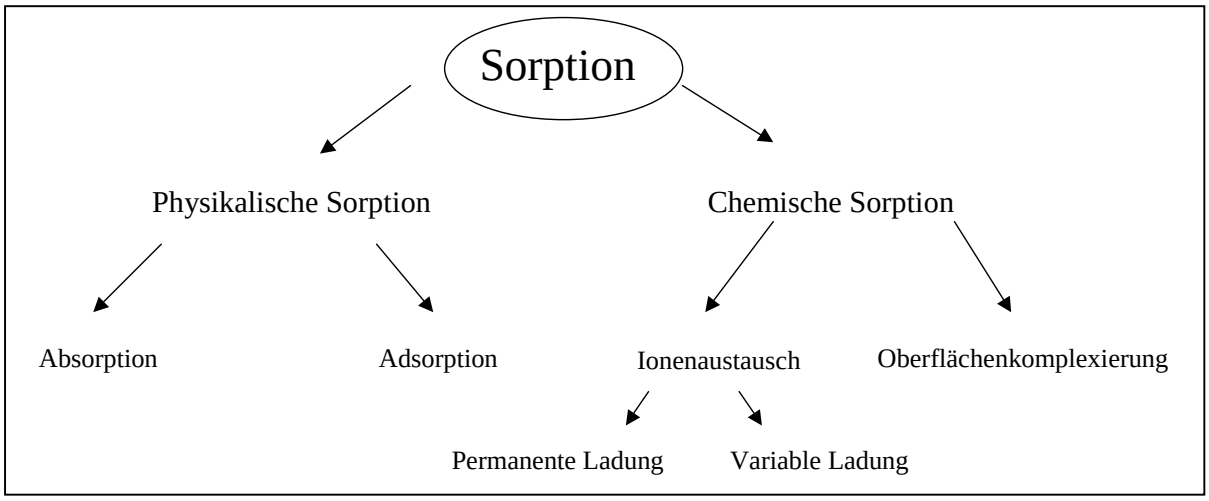


Abbildung 25 Schematische Übersicht über die Sorptionsprozesse

Im allgemeinen tritt hierzu also ein Metallkomplex als Sorbat auf. Zum einen kann dieser Metallkomplex nun mit der Feststoffmatrix eine Wechselwirkung eingehen, ohne dass der eigentliche Metallkomplex verändert wird. Die vorliegenden Bindungsverhältnisse sind schwach und mit der physikalischen Sorption vergleichbar. Anders, wenn der Metallkomplex kovalente Bindungen zur Feststoffmatrix ausbildet, sodass an der Oberfläche der Feststoffmatrix ein neuer Komplex entsteht. Die so gebildeten Komplexe können mono-, di-tri- und sogar polynuklear sein.

Durch Ermittlung der Sorptionsgeschwindigkeit, also der Sorptionskinetik, wird unter den jeweiligen Versuchsbedingungen bestimmt, wann das Gleichgewicht erreicht wird.
Jedes Sorptionsgleichgewicht kann durch einen Verteilungskoeffizienten , den sogenannten K_d-Wert beschrieben werden. Der Verteilungskoeffizient einer Isotherme ist definiert, als:

(GL. 11) $$K_d = (Co - Ce)/ Ce \cdot V/m$$

Co und Ce sind die gemessenen Konzentrationen (bzw. Aktivitäten) der jeweiligen Radionuklide in Lösung zu Beginn und im Gleichgewichtszustand der Sorption, V ist das Volumen der Lösung im Gleichgewichtszustand in cm^3 und m ist die Masse der Feststoffphase in g.
K_d-Werte geben im Gleichgewichtsfall die Verteilung einer betrachteten Spezies zwischen Lösung und Feststoff an.
Die in einigen Diagrammen angegebene prozentuale Adsorption wurde wie folgt berechnet:

(GL. 12) $$\text{Adsorbiert \%} = 100 * K_d / (K_d + (V/m))$$

Die Ermittlung der Sorptionskinetik, der Sorptionsisothermen und die Untersuchungen, inwieweit die Sorption von dem pH-Wert und/oder der Ionenstärke der jeweiligen aquatischen Phase abhängig ist, wurde nach der sogenannten batch-Technik durchgeführt.
Um über eine Sorption detaillierte Aussagen geben zu können, wurden die experimentellen Daten, die für das Aufstellen einer Isotherme dienen, mit Funktionen gefittet, die entsprechende Sorptionsmodelle beschreiben /20/. Bekannt sind die Auswertung der Sorptionsdaten nach Langmuir, Freundlich und Dubinin-Radushkevich (D-R).
Die **Langmuir-Funktion**, die für geringe Konzentrationen einen proportionalen Verlauf anzeigt, sich dann aber bei steigenden Konzentrationen asymptotisch einem Grenzwert nähert,

welcher anzeigt, dass die Kapazität der Sorptionsplätze zur Ausbildung einer Monoschicht erschöpft ist, kann in folgender Form angegeben werden:

(GL. 13) $Ce/xm^{-1} = 1/K*Vm + Ce/Vm$

mit.

Ce Konzentration der Radionuklidspecie in Lösung im Gleichgewicht

xm Konzentration der Radionuklidspecie adsorbiert pro Gramm Sorbens

Vm Kapazität der Monoschicht

K Bindungskonstante

Wird die Funktion aufgetragen, ergibt sich eine Gerade. Aus dem Achsenabschnitt und aus der Steigung lassen sich die Werte für Vm und K bestimmen. Erwähnenswert ist, dass bei der Langmuir-Funktion davon ausgegangen wird, dass alle Species mit der gleichen Sorptionsenthalpie gebunden werden.

Die **Freundlich-Funktion** berücksichtigt im Vergleich zur Langmuir-Funktion, dass die Sorptionsenthalpie der Spezies abhängig von der Belegung ist und logarithmisch mit der Belegung abnimmt. Die Freundlich-Funktion definiert sich wie folgt:

(GL. 14) $\log x/m = \log K + 1/n \log Ce$

mit

x/m Konzentration der adsorbierten Radionuklidspecie pro Gramm Sorbens

Ce Konzentration der Radionuklidspecie in Lösung im Gleichgewicht

K und 1/n sind Konstanten

Aus der Steigung der entsprechenden Gerade kann folgendes quantitativ gesagt werden:

Steigung kleiner als 1: bei zunehmender Konzentration tritt eine Verknappung der Sorptionsstellen bis zur Sättigung der Feststoffmatrix ein, d.h. dann liegt ein Langmuir-Verhalten vor

Steigung gleich 1:	Affinität der Spezies zur Feststoffmatrix ist unabhängig von der Konzentration (keine Sättigung vorhanden!). Bei höheren Konzentrationen kann es zur Ausfällungen auf der Feststoffoberfläche kommen oder konzentrationsabhängig gibt es zwei unterschiedliche Bindungsstellen an der Feststoffmatrix
Steigung größer 1:	Sorption der Spezies an die Feststoffmatrix führt zu einer Veränderung der Oberfläche und damit wird eine verstärkte Sorption bedingt

Die **Dubinin-Radushkevich Funktion (D-R)** beschreibt insbesondere Sorptionsprozesse an Substanzen, die mikroporös sind. Die Funktion kann wie folgt angegeben werden:

(GL. 15) $X = Xm \exp(-K\varepsilon^2)$ entspricht $\ln X = \ln Xm - K\varepsilon^2$

mit

X	Konzentration der adsorbierten Radionuklidspecie pro Gramm des Sorbens
Xm	Sorptionskapazität des Feststoffes in mol/g
ε	Polanyi Potential = RT ln (1+1/Ce)
Ce	Konzentration der Radionuklidspezie in Lösung im Gleichgewicht
R	Gaskonstante
T	Temperatur
K	Konstante für die Adsorptionsenergie

Aus K lässt sich dann die Energie der Sorption berechnen. Es gilt die folgende Beziehung:

(GL. 16) $E = (-2K)^{-1/2}$

wobei die Energie der Sorption definiert ist als Energieveränderung, wenn ein Mol eines Ions von der Lösung auf die Oberfläche eines Feststoffes transferiert.

4.2.1 Experimentelle Durchführung

Alle Versuche wurden unter anaeroben Bedingungen und bei Raumtemperatur durchgeführt und aufgearbeitet. Als Versuchsgefäße wurden Glasröhrchen verwendet, an die ein Glashahn angebracht wurde, um für alle Arbeiten einen Argonzufluss zu gewährleisten. In allen Versuchsreihen wurden entsprechende Blindversuche mitgeführt um zu bestimmen, ob das betrachtete Radionuklid beträchtliche Sorptionseffekte an der Gefäßwand besitzt. Neben Glas wurde als Werkstoff auch Polyethylen verwendet. Die Sorptionseffekte waren vernachlässigbar und es konnte kein Unterschied der Materialien festgestellt werden. Um mögliche Agglomerationen von in Lösung vorhandenen Kolloiden während der Filtration zu umgehen, wurde gleichfalls die Zentrifugation angewendet. Es zeigten sich keine Unterschiede. Zudem wurden die Probenlösungen nach Abschluss des Versuches auf Aluminium analysiert. Aluminium in Lösung deutet auf das Auflösen des Mg-Al-Cl-Hydrotalkites hin. In keiner Lösung wurde jedoch Aluminium detektiert. Ferner wurde nach Versuchsende der Feststoff mittels der Röntgendiffraktometrie untersucht. In allen untersuchten Proben blieb der Mg-Al-Cl-Hydrotalkit stabil.

4.2.2 Experimentelle Durchführung mit anionischen Radionuklidspecies

Folgende **anionische Radionuklidspezies** wurden aus den folgenden zertifizierten Lösungen eingesetzt (Tabelle 5)

Tabelle 5 Daten zu den anionischen Radionuklidspezies aus zertifizierten Lösungen

Radionuklid	in chemischer Form als	Volumen in mL	Aktivität in kBq	Referenzdatum
Se-75	H_2SeO_3 in 0,1 M HCl	5	370,4	01. Dez 04
I-129	NaI in 0,1 M NaOH	5	37,59	15. Jan 04
Tc-99	NH_4TcO_4 in H_2O	5	3700	01.Mar 02

Aus diesen zertifizierten Lösungen wurden durch Verdünnungen die entsprechenden „Stocklösungen“ bereitet.

Als Feststoffphase wurde der synthetisierte und analysierte Mg-Al-Cl-Hydrotalkit eingesetzt.

Als aquatische Phase dienten deionisiertes Wasser und/oder eine 0,01 M $MgCl_2$-Lösung und /oder eine 0,1 M $MgCl_2$-Lösung und/oder die Lauge 2.

Für die **kinetischen Untersuchungen** wurden jeweils 10 ml aquatischer Phase mit 100 µL der jeweiligen Radionuklidlösung versetzt. (100 µL der entsprechenden Lösung hatte die folgenden Konzentrationen: für I^- sind dies 4,25 E-05 mol/L; für TcO_4^- sind dies 2,13E-08 mol/L und für SeO_3^{2-} sind dies 4,28E-13 mol/L).
Dann erfolgte die Zugabe von 0,1 g des Mg-Al-Cl-Hydrotalkites. Die Glasröhrchen wurden verschlossen und gelegentlich geschüttelt. In unterschiedlichen Zeitabständen erfolgte die Beprobung. Hierzu wurden jeweils 2,5 mL der Lösung entnommen, entweder für 15 Minuten zentrifugiert (6000 Umdrehungen pro Minute) oder über einen 450-nm-Spritzenvorsatzfilter filtriert. Der pH-Wert des jeweiligen Filtrates wurde festgehalten und dann wurde 1 mL zur LSC-Messung verwendet. Die Probe wurde mit 1mL Wasser verdünnt und mit 18 mL Instagel-Plus versetzt. Dieser Cocktail wurde dann mit der LSC (Liquid Scintillation Counting) gemessen.

Zur **Aufstellung der Isothermen** wurde die Konzentrationen der jeweiligen Radionuklidspezies variiert. Folgende Konzentrationsbereiche wurden eingesetzt: für I^- zwischen 7,24E-06 mol/L bis 1,06 E-04 mol/L, für TcO_4^- zwischen 9,71E-09 mol/L bis 2,53E-07 mol/L und für SeO_3^{2-} zwischen 2,13E-13 mol/L bis 3,24E-12 mol/L.
Wiederum wurden 10 ml der jeweiligen aquatischen Phase vorgelegt und dann erfolgte die Zugabe der Standardlösung. Zu dieser Lösung wurde dann 0,1 g des Mg-Al-Cl-Hydrotalkites zugegeben. Die Proben wurden gelegentlich geschüttelt und die Beprobung erfolgte in der Regel nach 48 Stunden. Nach dieser Zeit wurde der Gleichgewichtszustand erreicht. 2,5 mL der Probenlösung wurden filtriert (450 nm Filter) oder zentrifugiert. Der pH-Wert des Filtrates wurde bestimmt und 1 mL des Filtrates wurde zur beta-spektrometrischen Messung verwendet.

Untersuchungen zur **Abhängigkeit der Sorption von dem pH-Wert** wurden wie folgt durchgeführt:
10 mL der entsprechenden aquatischen Phase wurden vorgelegt und mit 100 µL der jeweiligen Radionuklidlösung versetzt (Konzentrationsbereiche: für I^- sind dies 4,25 E-05 mol/L; für TcO_4^- sind dies 2,13E-08 mol/L und für SeO_3^{2-} sind dies 4,28E-13 mol/L).
Alsdann wurden die gewünschten pH-Werte eingestellt und dann erfolgte die Zugabe von 0,1 g des Mg-Al-Cl-Hydrotalkites. Nach 48 Stunden wurden die Versuche beendet. Jeweils 2,5 mL wurden filtriert (450-nm-Filter) oder zentrifugiert . Der pH-Wert des Filtrates wurde gemessen und 1 mL des Filtrates wurde beta-spektrometrisch analysiert.

Untersuchungen zur **Abhängigkeit der Sorption von der Feststoffmenge** wurden wie folgt durchgeführt: Im Vergleich zu dem gewählten Feststoff/ Volumen-Verhältnis von 10g/L wurde zusätzlich eine Suspension in Lauge 2 mit dem Mg-Al-Cl-Hydrotalkit hergestellt, wobei lediglich 0,1 g Hydrotalkit pro Liter Lauge 2 eingesetzt wurde. Die Suspension hatte im Gleichgewichtszustand einen pH-Wert von ca. 4,3.

Zu jeweils 10 mL dieser Suspension wurde dann die entsprechende Radionuklidlösung zugesetzt und wie bereits beschrieben, wurden dann kinetische Versuchsserien durchgeführt. Die Aufnahme der Isothermen erfolgte durch Variation der zugegebenen Radionuklidkonzentration zu jeweils 10 mL der vorgelegten Suspension.

4.2.3 Experimentelle Durchführung mit kationischen Radionuklidspezies

Folgende kationische Radionuklidspezies wurden aus den folgenden zertifizierten Lösungen eingesetzt (Tabelle 6) :

Tabelle 6 Daten zu den kationischen Radionuklidspezies aus zertifizierten Lösungen

Radionuklid	in chemischer Form als	Volumen in mL	Aktivität in kBq	Referenzdatum
Cs-137	CsCl in 0,1 M HCl	5	3569	01.Mar 02
Sr-90	$SrCl_2$ in 0,1M HCl	5	3630	01.Mar 02
Am-241	$AmCl_3$ in 1 M HCl	5	423,3	01. Jan 04
Eu-152	$EuCl_3$ in 0,1 HNO_3	5	1782	01. Mar. 01
Th-230	$Th(NO_3)_4$ in 0,1 M HNO_3	5	391,8	01. Nov 05
U-236	$UO_2(NO_3)_2$ in 0,1 M HNO_3	5	354,2	01. Dez 04

Aus diesen zertifizierten Lösungen wurden durch Verdünnungen die entsprechenden „Stocklösungen“ bereitet.

In den kinetischen Untersuchungen sowie in den Versuchen unter Variation des pH-Wertes wurden folgende Konzentrationen der entsprechenden Radionuklide eingesetzt: 4,66E-09 mol/L für Cs, 7,31E-09 mol/L für Sr, 2,90E-10 mol/L für Am, 7,28E-12 mol/L für Eu, 1,87E-07 mol/L für Th und 6,99 E-05 mol/L für U.

Zur Aufstellen der Isothermen wurde in den folgenden Konzentrationsbereichen der entsprechenden Radionuklide gearbeitet: 2,92E-11 mol/L bis 1,66E-09 mol/L für Am; 1,47E-12 mol/L bis 4,16 E-11 mol/L für Eu, 3,72 E-08 mol/L bis 4,54 E-07 mol/L für Th.

Als Feststoffphase wurde der synthetisierte und analysierte Mg-Al-Cl-Hydrotalkit eingesetzt. Als aquatische Phase dienten deionisiertes Wasser und/oder eine 0,01 M $MgCl_2$-Lösung und /oder eine 0,1 M $MgCl_2$-Lösung und/oder die Lauge 2.

Alle weiteren Anmerkungen zur Versuchsdurchführung sind in Kapitel 4.2.2 aufgeführt.

4.2.4 Ergebnisse für Iodid

Die Kinetik der Sorption für Iodid wurde in Wasser, in einer 0,01 M $MgCl_2$- Lösung und in einer 0,1 M $MgCl_2$ Lösung untersucht. Die erzielten Ergebnisse der Kinetik sind in den Abbildungen 26, 27 und 28 dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, das in Wasser nach 48 Stunden und in der 0,01 M $MgCl_2$-Lösung nach 20 Stunden die Gleichgewichte erreicht werden. Die pH-Werte pendeln sich in dieser Zeit auf den jeweiligen Gleichgewichtswert, der im pH-Bereich von 8 liegt, ein. In der 0,1 M $MgCl_2$-Lösung wurde keine Sorption beobachtet.

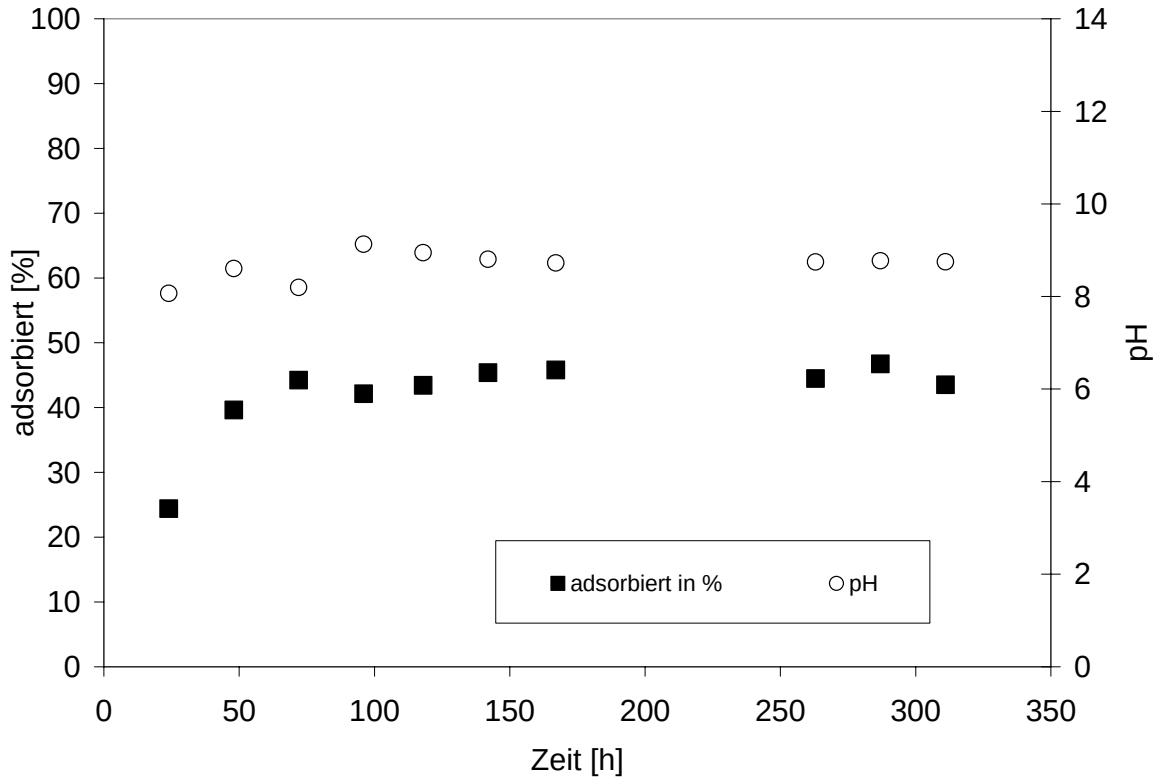


Abbildung 26 Kinetik der Sorption für Iodid in Wasser

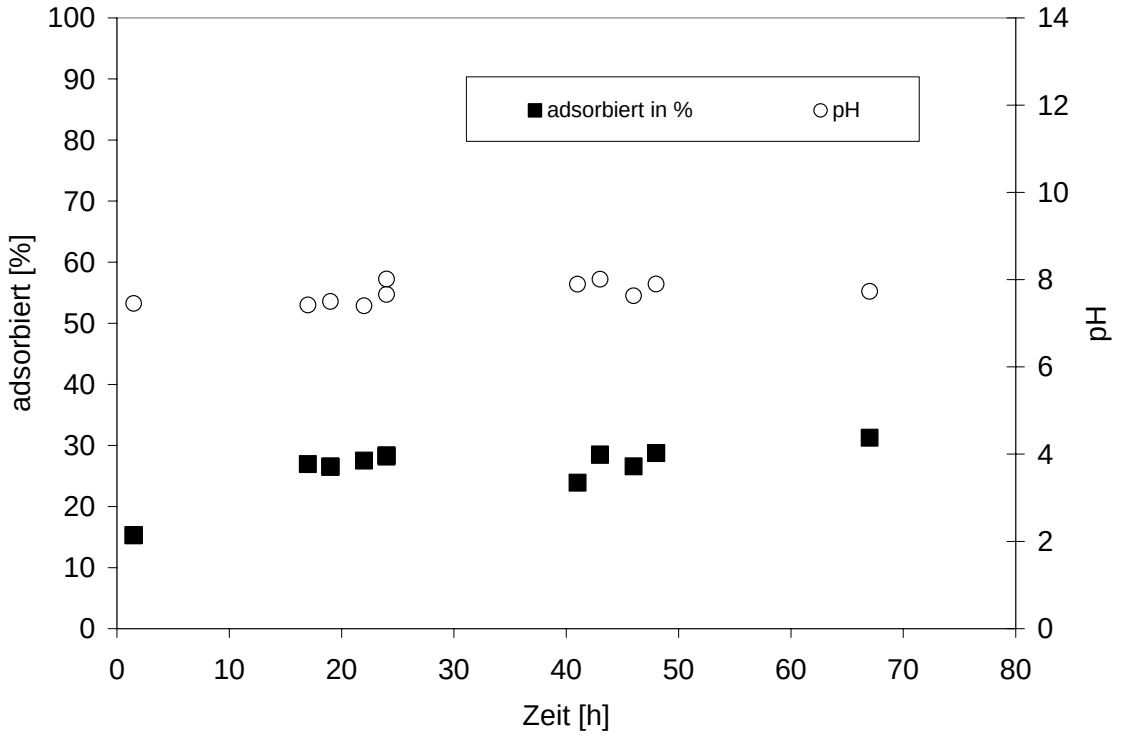


Abbildung 27 Kinetik der Sorption für Iodid in 0,01 M $MgCl_2$-Lösung

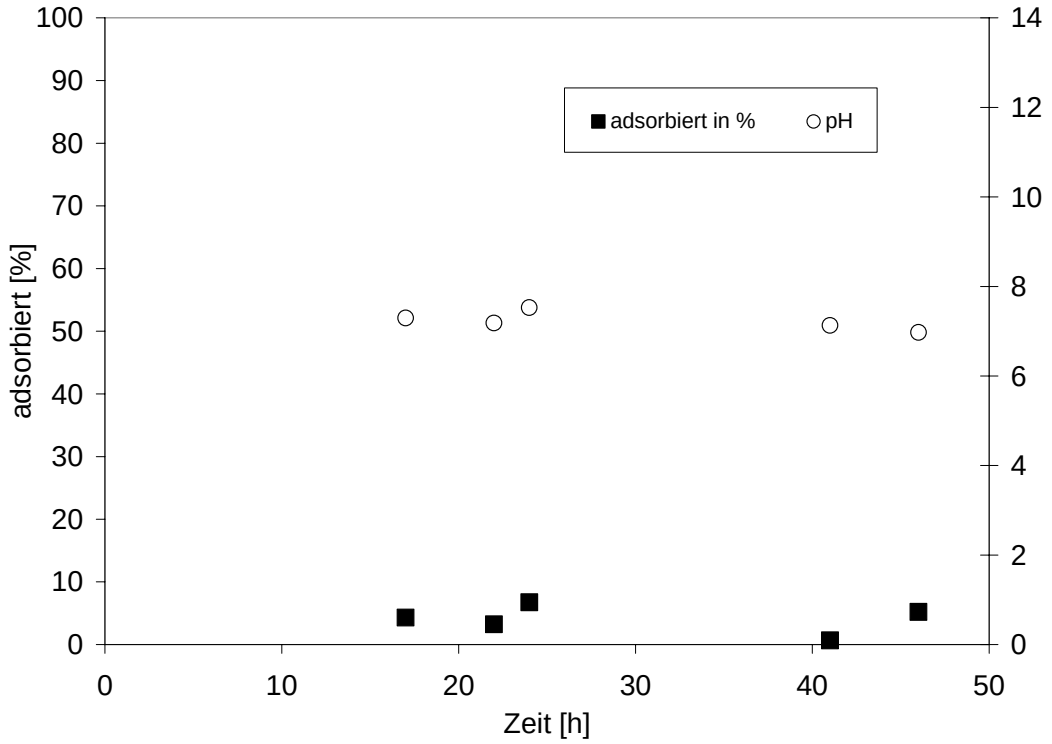


Abbildung 28 Kinetik der Sorption für Iodid in 0,1 M $MgCl_2$-Lösung

Auffallend ist die Abnahme der Sorption in den Medien mit höheren Gehalten an Chlorid. In Wasser liegt das Sorptionsmaximum bei 50 %, in der 0,01 M $MgCl_2$-Lösung werden nur noch 30 % erreicht. In der 0,1 M $MgCl_2$-Lösung ist die Sorption zu vernachlässigen. Damit zeigt sich deutlich, dass die Chloridkonzentration einen entscheidenden Einfluss ausübt. Je höher die Chloridkonzentation ist, desto geringer die Sorption von Iodid. Chlorid wie auch Iodid sind monovalente Anionen, allerdings ist die Affinität des Mg-Al-Cl-Hydrotalkites, Chlorid in der Zwischenschicht zu halten, viel ausgeprägter. Aus diesen Ergebnissen lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass Iodid in einem salinaren Endlager, durch einen Mg-Al-Cl-Hydrotalkit nicht zurückgehalten werden würde.

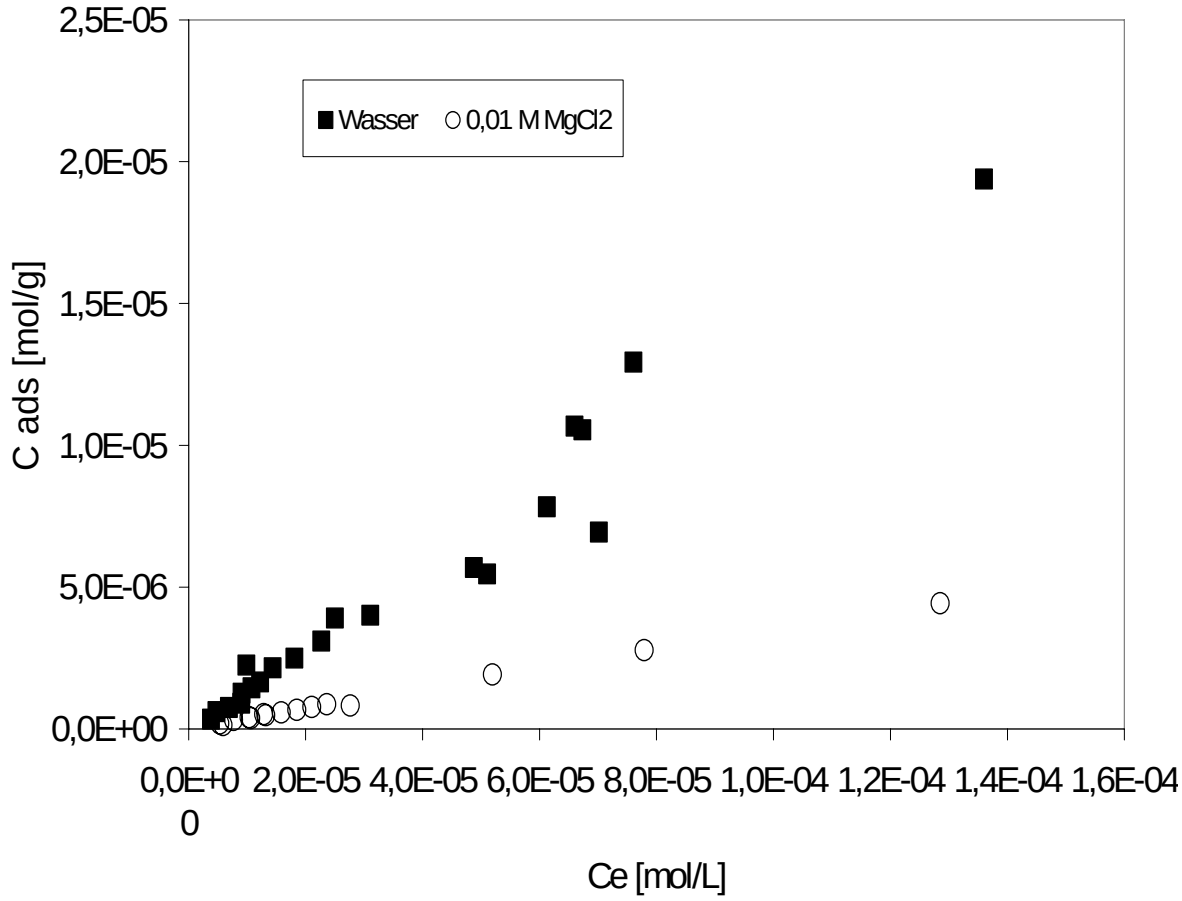


Abbildung 29 Isothermen für die Sorption von Iodid in Wasser und in einer 0,01 M $MgCl_2$-Lösung

Die Sorption wurde auch in Abhängigkeit von dem pH-Wert untersucht und erwies sich als unabhängig im untersuchten pH-Bereich zwischen 3 und 8.

Die Frage nach der Art der Bindungsmechanismen, die zwischen Iodid und Hydrotalkit vorliegen, kann anhand von Isothermen beantwortet werden.
Dabei wird die Konzentration der jeweiligen Radionuklidspecie im Gleichgewichtszustand in Lösung gegen die sorbierte Konzentration der jeweiligen Radionuklidspecie aufgetragen.

In Abbildung 29 sind die Isothermen für die Sorption von Iodid in Wasser und in einer 0,01 M $MgCl_2$-Lösung dargestellt. Die Messdaten der Sorptionsisothermen wurden dann mit entsprechenden Funktionen (Langmuir, Freundlich und Dubinin-Raduskkevich) gefittet, um das vorliegende Sorptionsmodell zu bestimmen.
Für Iodid konnten die Daten nicht mit Langmuir gefittet werden. Mit der Freundlich-Funktion, dargestellt in Abbildung 30, ist die Sorption von Iodid in Wasser und in einer 0,01 M $MgCl_2$- Lösung dagegen gut zu beschreiben.

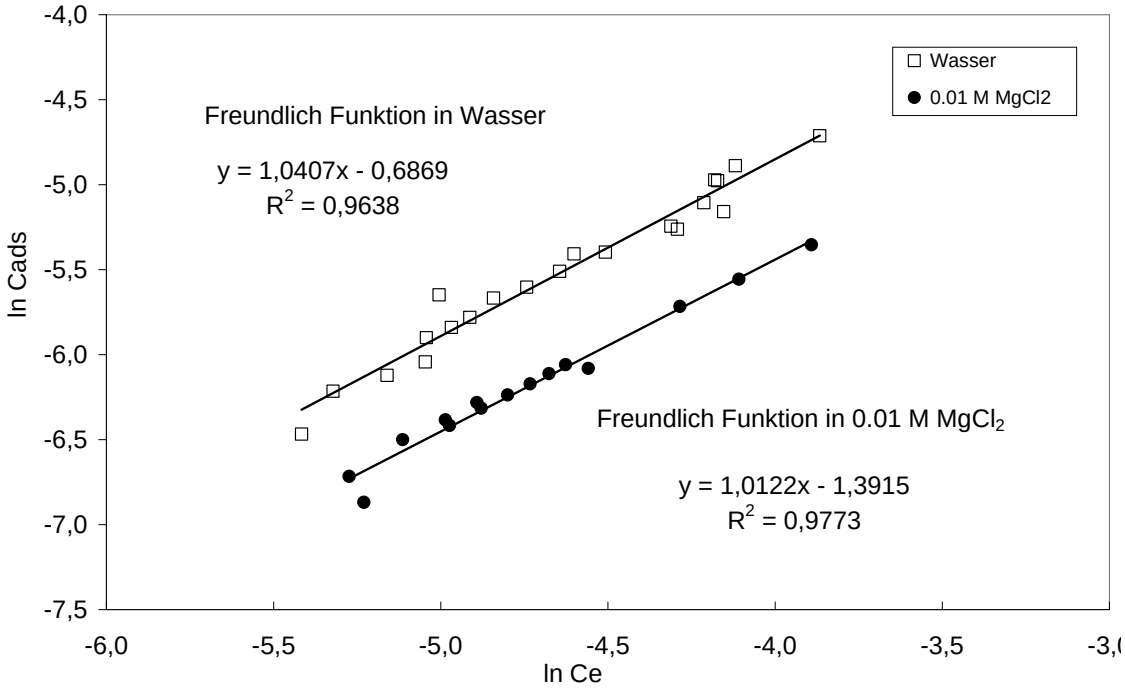


Abbildung 30 Freundlich-Funktionen für die Sorption von Iodid in Wasser und in 0,01 M $MgCl_2$-Lösung

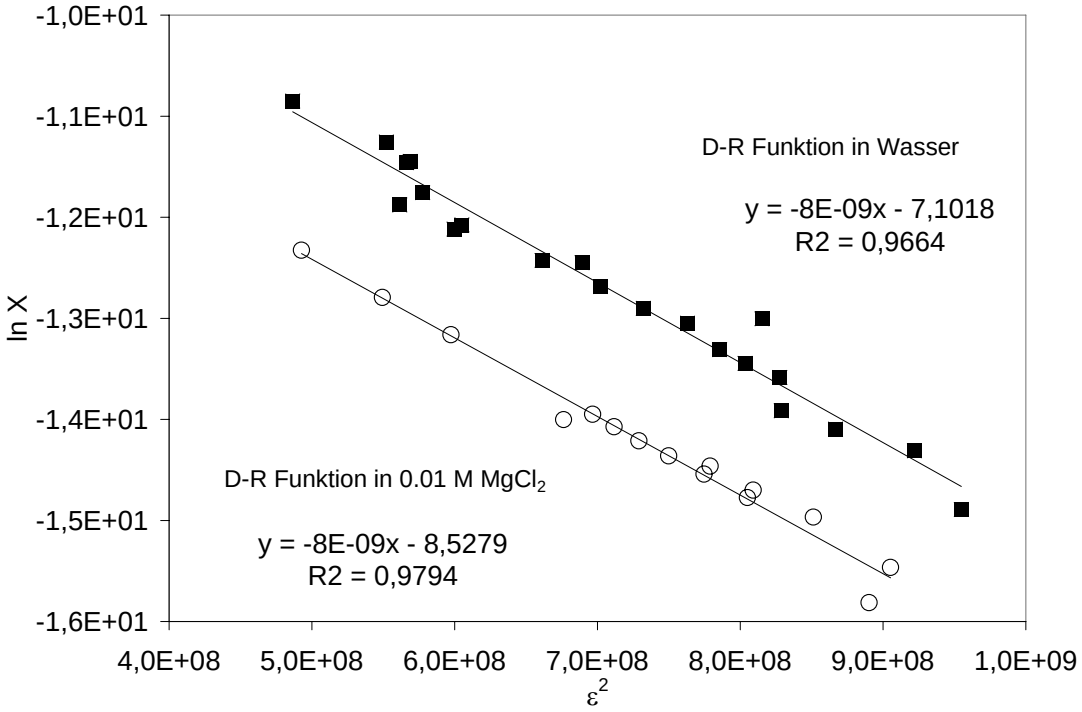


Abbildung 31 D-R-Plots für die Sorption von Iodid in Wasser und in 0,01 M $MgCl_2$-Lösung

Die Steigungsmaße ergeben in beiden Fällen einen Wert von 1 und zeigen dadurch an, dass die Sorption unabhängig von der Konzentration des Radionuklides im untersuchten Konzentrationsbereich ist.

In Abbildung 31 sind die entsprechenden DR-Plots für die Sorption von Iodid dargestellt.

Aus den D-R-Plots werden die freien Energien der Sorption berechnet. Sowohl in Wasser als auch in der 0,01 M $MgCl_2$-Lösung liegen die Energien bei ca. 8 kJ/mol, und damit in dem Energiebereich von 8-16 kJ/mol, der typisch ist für Ionenaustauschprozesse /21/. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass in beiden Medien der identische Mechanismus des Ionenaustauschs vorliegt.

Unter den gewählten Versuchsbedingungen ist eine maximale Austauschkapazität für Chlorid, welches sich in der Zwischenschicht befindet, von 3,19E-03 mol/g möglich. In Wasser wurde eine Kapazität von 8,23 E-04 mol/g bestimmt, und in der 0,01 M $MgCl_2$-Lösung lag der Wert bei 1,98 E-04 mol/g. Mit anderen Worten ausgedrückt bedeutet dies, dass in Wasser durch Iodid maximal 25,8 % der Chloridionen ausgetauscht werden können, wobei in der 0,01 M $MgCl_2$-Lösung der Wert auf 6% sinkt. Deutlich muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass

diese Werte als absolute Maximalwerte zu verstehen sind und im durchgeführten Experiment nicht erreicht wurden.

Deutlich zeigt sich dadurch aber, dass das Chlorid in der Lösung als Konkurrenzanion eine höhere Affinität zum Mg-Al-Cl-Hydrotalkit besitzt. Es konnte gezeigt werden, dass in Lösungen mit höheren Chloridgehalten kein Iodid mehr gebunden wird /22/. Für eine Endlagerung im Salinar muss nochmals betont werden, dass durch den Mg-Al-Cl-Hydrotalkit keine Rückhaltung für Iodid gegeben ist.

4.2.5 Ergebnisse für Pertechnetat

Kinetische Untersuchungen mit Pertechnetat wurden in Wasser, sowie in 0,1 M- und 0,01 M-$MgCl_2$-Lösungen analog zu den kinetischen Untersuchungen mit Iodid durchgeführt.

In den Abbildungen 32 und 33 sind die Kinetiken für die Sorption von Pertechnetat in Wasser und in einer 0,01 M $MgCl_2$-Lösung dargestellt, wobei in Wasser mit bis zu 55% die doppelte Menge adsorbiert wurde. Die Kinetik der Sorption für Pertechnetat ähnelt der jeweiligen von Iodid, denn auch hier wird in Wasser deutlich mehr sorbiert als in der 0,01 M $MgCl_2$-Lösung. Die Sorptionsgleichgewichte wurden in beiden Lösung bereits nach ca. 24

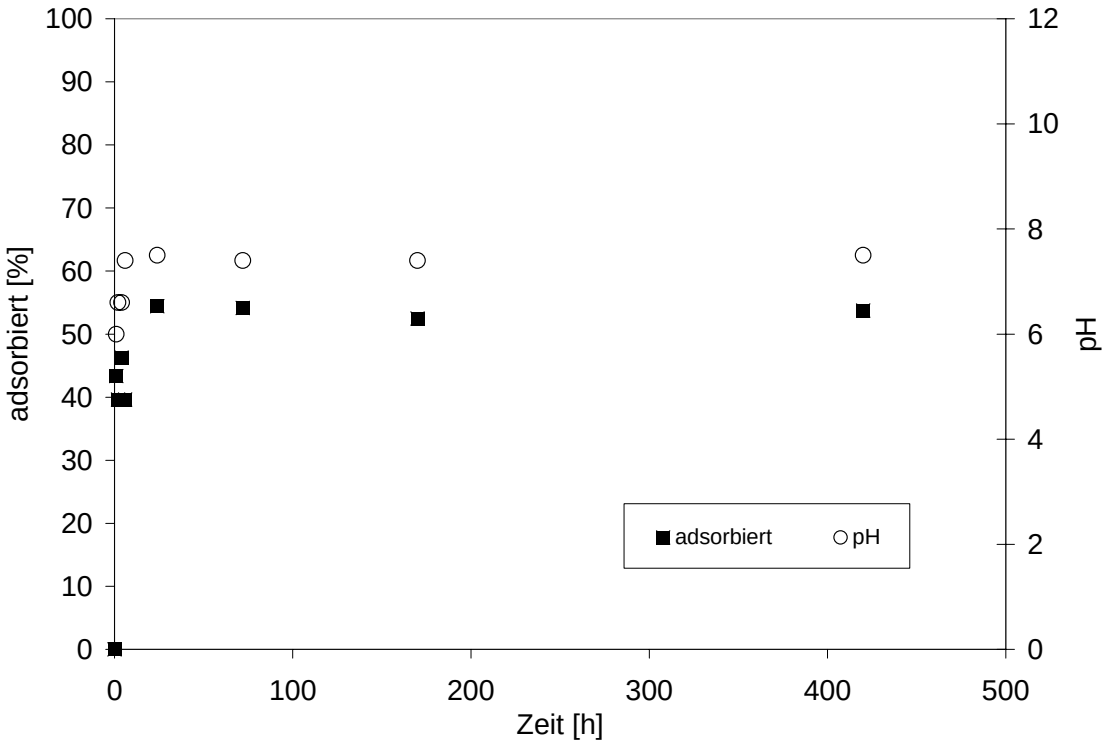


Abbildung 32 Kinetik für die Sorption von Pertechnetat in Wasser

Stunden erreicht. Als ein Hinweis auf das Erreichen des Gleichgewichtes kann der Verlauf des pH-Wertes dienen. Sind die pH-Werte stabil, deutet dies auf eine Gleichgewichtszustand hin. In Wasser liegt der gemessene pH-Wert im Gleichgewicht bei ca. 7,6 und in der 0,01 M $MgCl_2$-Lösung kann der pH-Wert mit 8,2 angegeben werden. In einer 0,1 M $MgCl_2$-Lösung sorbierte kein Pertechnetat.

Die Sorption wurde auch in Abhängigkeit des pH-Wertes untersucht und zeigte sich unabhängig im pH-Bereich zwischen 3,5 und 8.

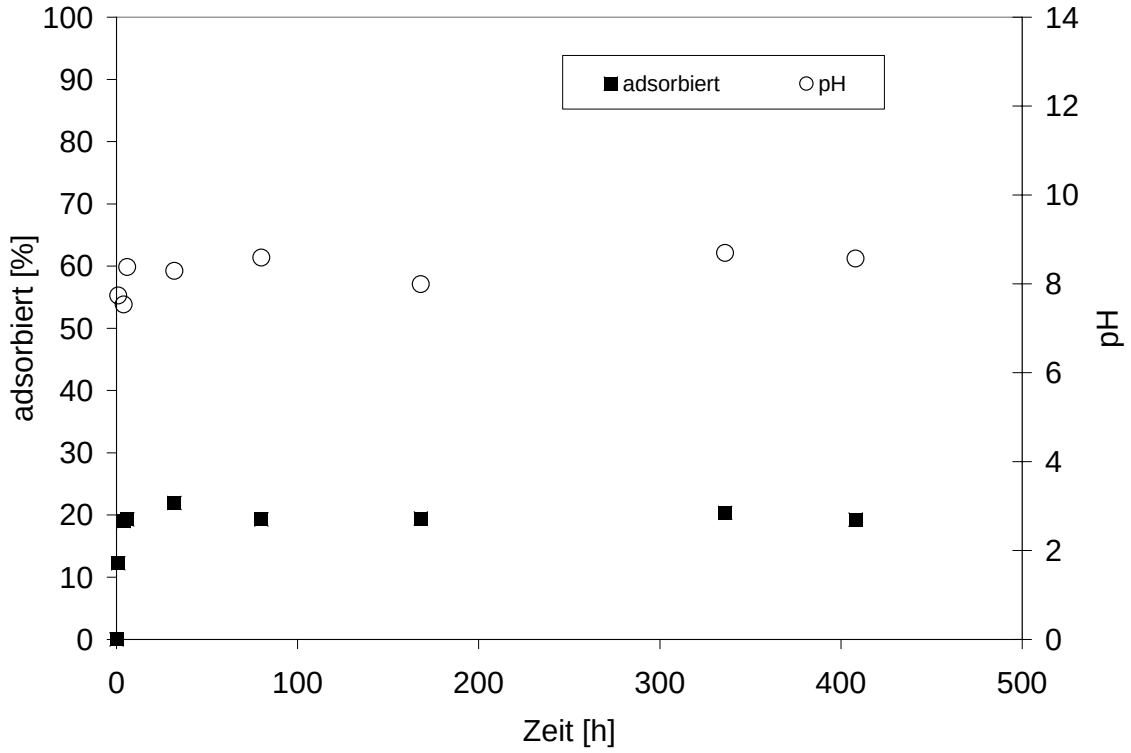


Abbildung 33 Kinetik für die Sorption von Pertechnetat in einer 0,01 M $MgCl_2$-Lösung

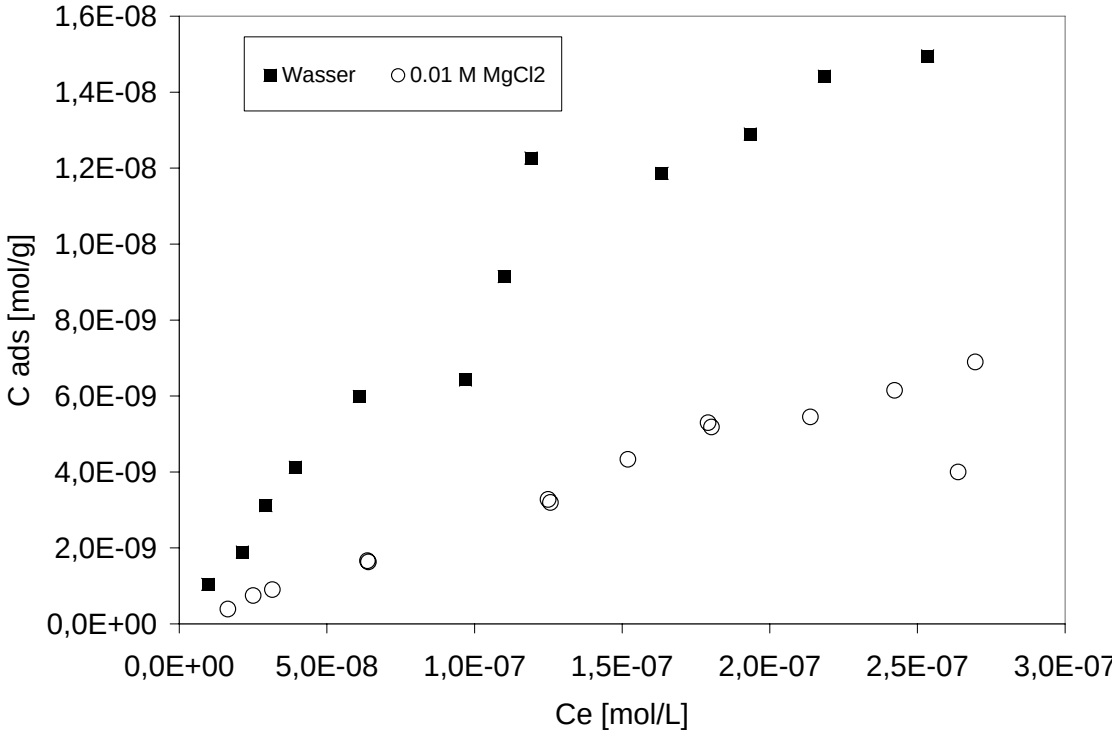


Abbildung 34 Sorptionsisothermen für Pertechnetat in Wasser und in einer 0,01 M $MgCl_2$-Lösung

Des weiteren wurden in Wasser und in einer 0,01 M $MgCl_2$-Lösung die Sorptionsisothermen aufgenommen.

In Abbildung 34 sind die Sorptionsisothermen für Pertechnetat in Wasser und in einer 0,01 M $MgCl_2$-Lösung angegeben. Die Messdaten konnten in hervorragender Weise mit der Freundlich und mit der Dubinin-Radushkevich-Funktion gefittet werden.

Aus den Freundlich-Funktionen (Abbildung 35) ergeben sich Steigungsmaße von 0,92 für die Sorption in der 0,01 M $MgCl_2$-Lösung bzw. 0,83 in Wasser. Im Vergleich zu den Ergebnissen für Iodid liegen die Steigungsmaße nicht bei 1 und deuten im Falle für Pertechnetat an, dass die jeweiligen Sorptionen, insbesondere die in Wasser, abhängig von der Konzentration des Pertechnetat-Ions sind. Warum eine Abhängigkeit von der Konzentration des Pertechnetations vorliegt, kann zum einen durch die unterschiedlichen Affinitäten der betrachteten Ionen und zum anderen durch sterische Aspekte begründet werden. Um weitere Indizien hierfür zu bekommen, wurden die ermittelten Daten aus den D-R-Plots (Abbildung 36) hinzugezogen. Die ermittelten Energien für die Sorption des Pertechnetats ergeben Werte von 11,18 kJ/mol in Wasser und 10 kJ/mol in der 0,01 M $MgCl_2$-Lösung und liegen im Rahmen der Energien für Ionenaustauschprozesse. Im Vergleich zu der Sorption von Iodid liegt also ein identischer

Mechanismus vor. Betrachten wir nun die sich aus den Achsenabschnitten ergebenden Werte für die maximalen Austauschkapazitäten. In Wasser liegt der Wert bei 5,24 E-06 mol/g und in der 0,01 M $MgCl_2$-Lösung bei 5,53 E-06 mol/g. Unter den gewählten Versuchsbedingungen ist eine maximale Austauschkapazität für Chlorid, welches sich in der Zwischenschicht befindet, von 3,19E-03 mol/g möglich. Aus diesen Werten zeigt sich dann, dass sowohl in Wasser als auch in der 0,01 M $MgCl_2$-Lösung maximal ca. 0,016 % von Chlorid gegen Pertechnetat ausgetauscht werden können. Dies ist gegenüber den erreichten Werten von Iodid (26 % in Wasser bzw. ca. 6 % in der 0,01 M $MgCl_2$-Lösung) sehr gering. Insbesondere diese geringen Werte deuten darauf hin, dass das Pertechnetat nicht in der Lage ist, Chlorid zu verdrängen. Neben der geringeren Affinität scheint zusätzlich der größere Raumbedarf des Pertechnetats eine Rolle zu spielen, welcher dazu beiträgt, dass nur die äußeren Stellen der Zwischenschicht für Austauschprozesse zur Verfügung stehen.

Zusammenfassend /23/ kann gesagt werden, dass der Mg-Al-Cl-Hydrotalkit in einem salinaren Endlager auch für Pertechnetat keine Rückhaltung ausüben wird.

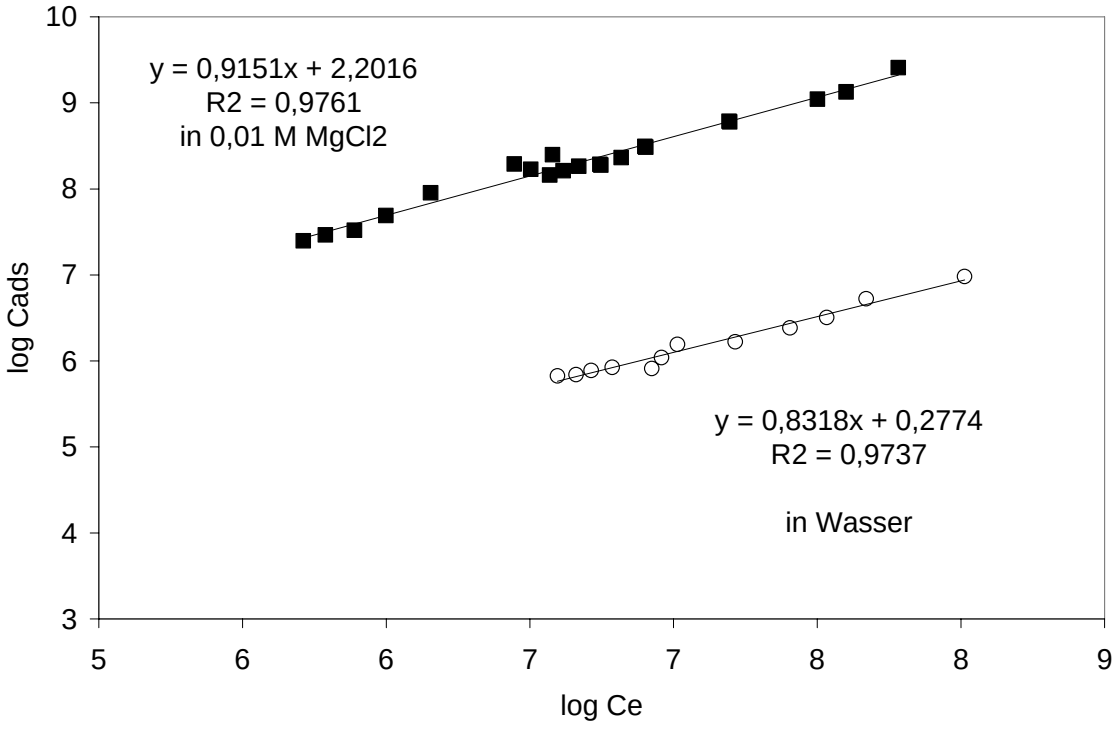


Abbildung 35 Freundlich-Funktionen für die Sorption von Pertechnetat in Wasser und in einer 0,01 M $MgCl_2$-Lösung

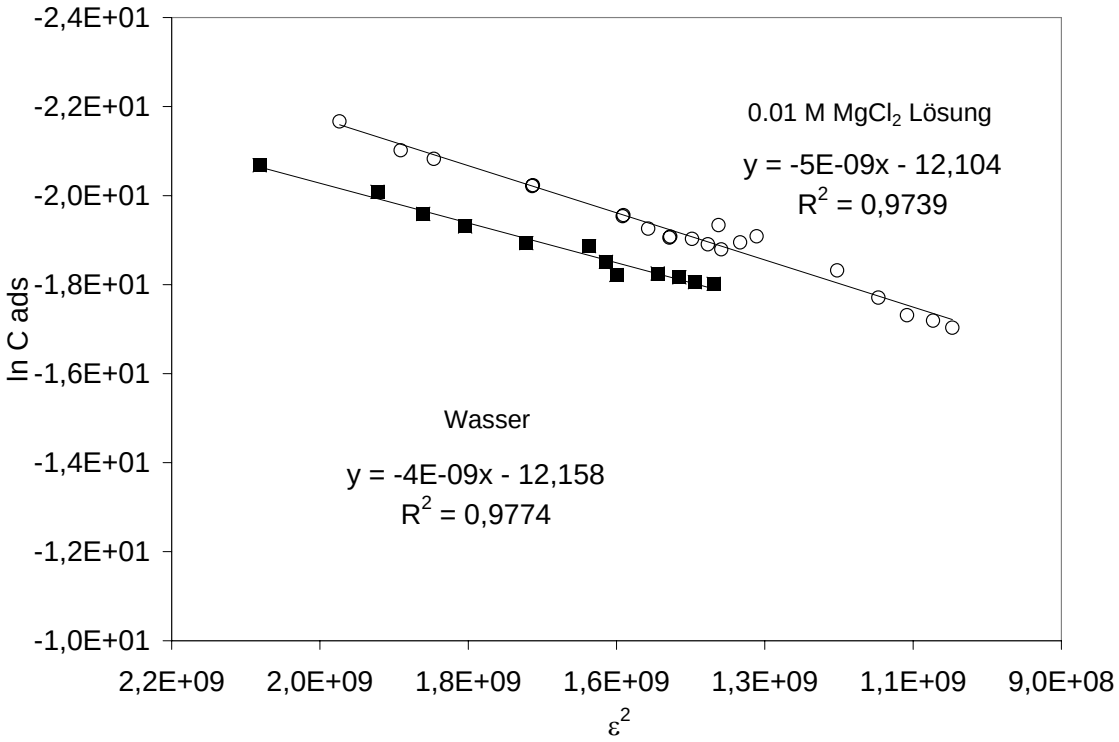


Abbildung 36 D-R-Plots für die Sorption von Pertechnetat in Wasser und in einer 0,01 M $MgCl_2$-Lösung

4.2.6 Ergebnisse für Selenit

Im Gegensatz zu dem monovalenten Iodid (I^-)und dem monovalenten Pertechnetat (TcO_4^-) stellt Selenit (SeO_3^{2-}) ein divalentes Anion dar. Aus der Literatur ist bekannt, dass divalente Anionen eine deutlich höhere Affinität zu Hydrotalkiten besitzen /24/.

Ein divalentes Anion sollte also in der Lage sein, ein monovalentes Anion zu verdrängen. Daher wurden kinetische Untersuchungen in Wasser, in einer 0,01 M $MgCl_2$-Lösung, in einer 0,1 M $MgCl_2$-Lösung und sogar in einer endlagerrelevanten Salzlauge (Lauge 2) durchgeführt. Folgt man der Reihenfolge der angegebenen Medien, so wird die Chloridkonzentration stetig erhöht. Inwieweit die Selenit-Adsorption von der Chloridkonzentration abhängig ist, sollte getestet werden. In den Abbildungen 37 und 38 sind die Ergebnisse für Wasser (chloridfrei) und für Lauge 2 (höchste Chloridkonzentration, ca. 3 molar) dargestellt.

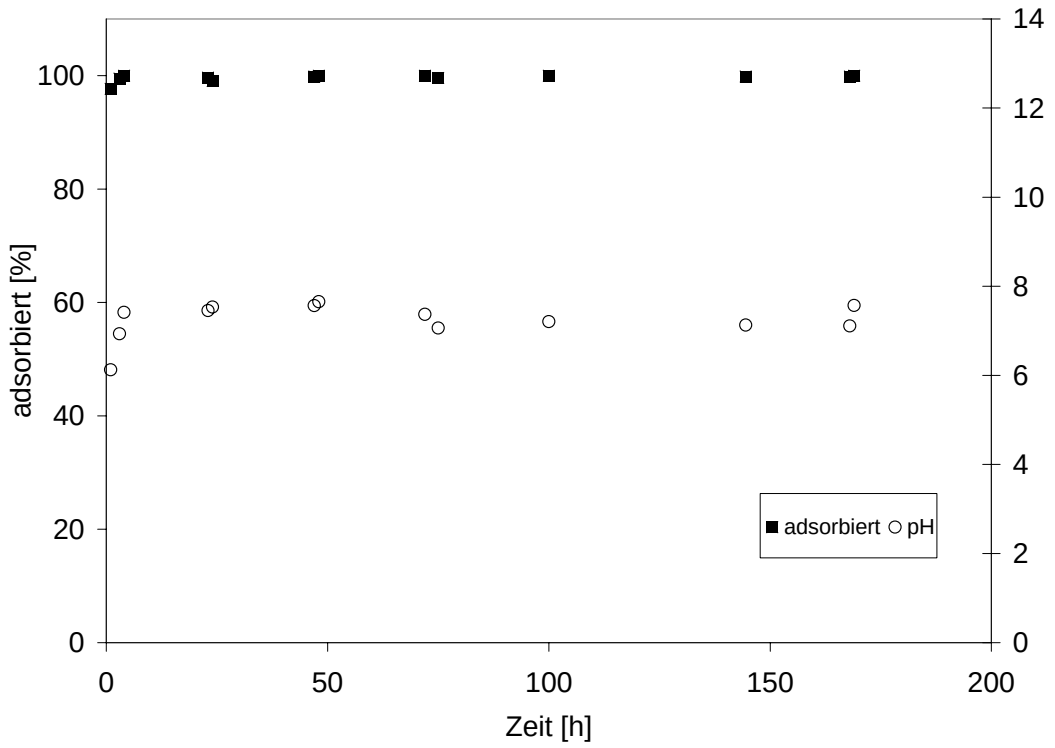


Abbildung 37 Kinetik der Sorption für Selenit in Wasser

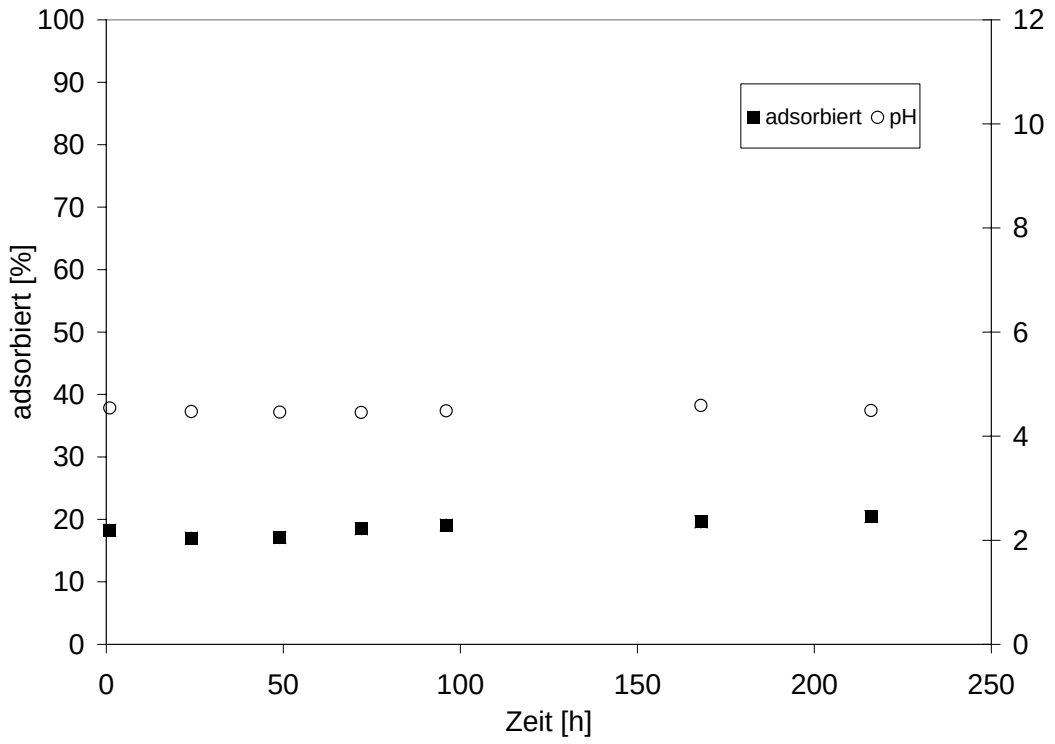


Abbildung 38 Kinetik der Sorption für Selenit in Lauge 2

Die kinetischen Untersuchungen in Wasser zeigen, dass die Sorption ihr Gleichgewicht bereits nach einigen Stunden erreicht und quantitativ ist. Die Ergebnisse für die kinetischen Untersuchungen in einer 0,01 M $MgCl_2$- Lösung sind hierzu äquivalent. Erhöht man die Chloridkonzentration weiter, indem die Untersuchungen in einer 0,1 M $MgCl_2$-Lösung durchgeführt wurden, so werden immerhin noch 80 % des Selinits sorbiert. In der hochgesättigten endlagerrelevanten Chloridlösung (Lauge 2) sinkt die Sorption dann auf 20 %. Die hohe Chloridkonzentration in Lauge 2, die ca. 3 molar ist, scheint die vollständige Adsorption des Selenites zu verhindern. Dies liegt aber nicht an der geringeren Affinität des divalenten Selenitions im Vergleich zu dem monovalenten Chloridion, sondern vielmehr daran, dass mit zunehmender Ionenstärke die Anziehung zwischen den geladenen Teilchen verringert wird. Dies zeigte sich auch in den Untersuchungen von Parida /25/, wo die Sorption des trivalenten Phosphates bereits durch die Gegenwart einer deutlich geringeren Chloridkonzentration (0,0014 molar) von 85 % auf 69% absank.

Die pH-Werte stellten sich, sobald die Gleichgewichte erreicht wurden, in allen Medien auf ca. 7,5 ein. Die Korrektur der pH Werte für Lauge 2 , (zu den in Abbildung 38 angegebenen pH-Werten müssen zur Korrektur noch 1,89 addiert werden), wurde nicht durchgeführt.

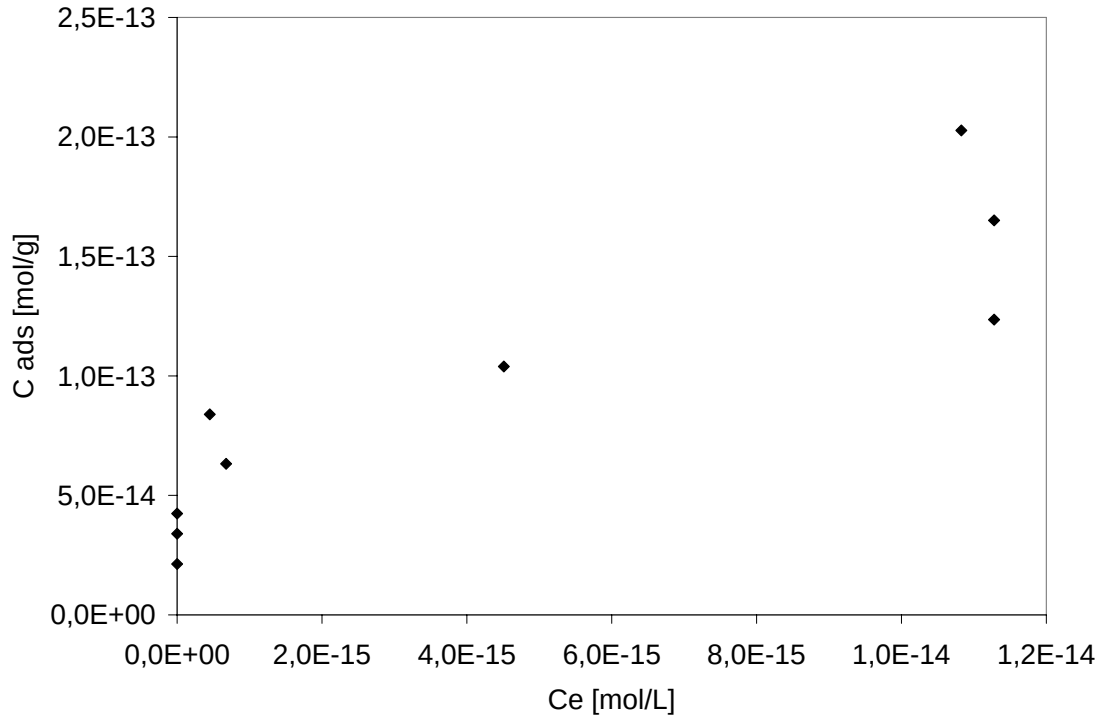


Abbildung 39 Sorptionsisotherme für Selenit in Wasser

In den Abbildungen 39, 40 und 41 sind die Sorptionsisothermen für Selenit in Wasser, in einer 0,1 M $MgCl_2$-Lösung und in Lauge 2 angegeben. Da in Wasser jede eingesetzte Konzentration an Selenit zu ca 100 % gebunden wird, verzerrt diese graphische Darstellung (Abbildung 39) das eigentliche Ergebnis.

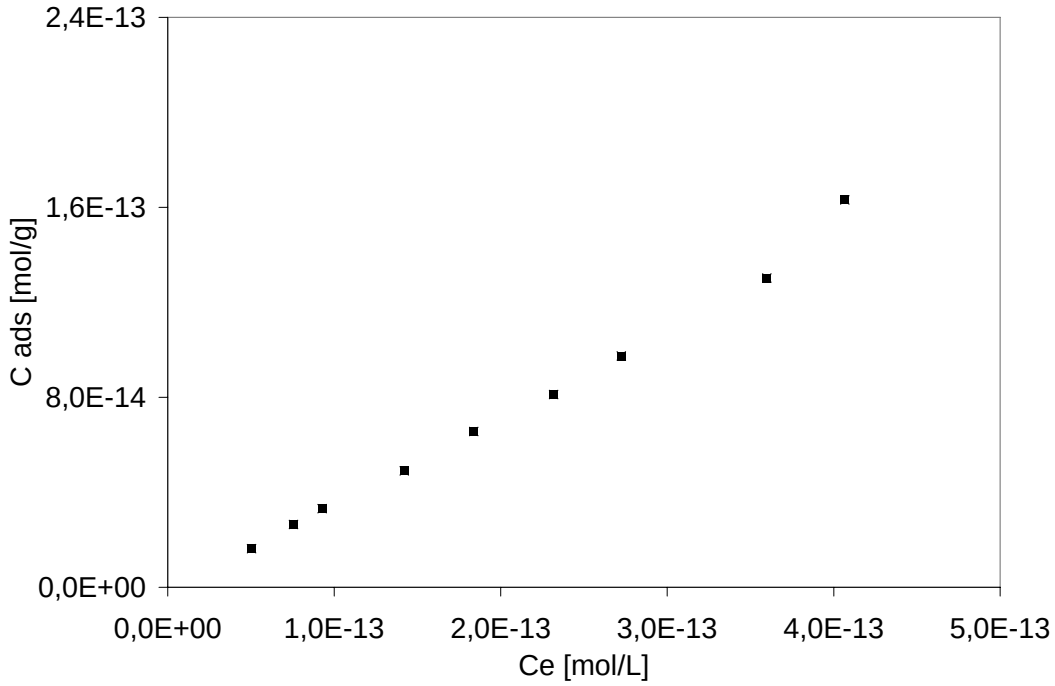


Abbildung 40 Sorptionsisotherme für Selenit in Lauge 2

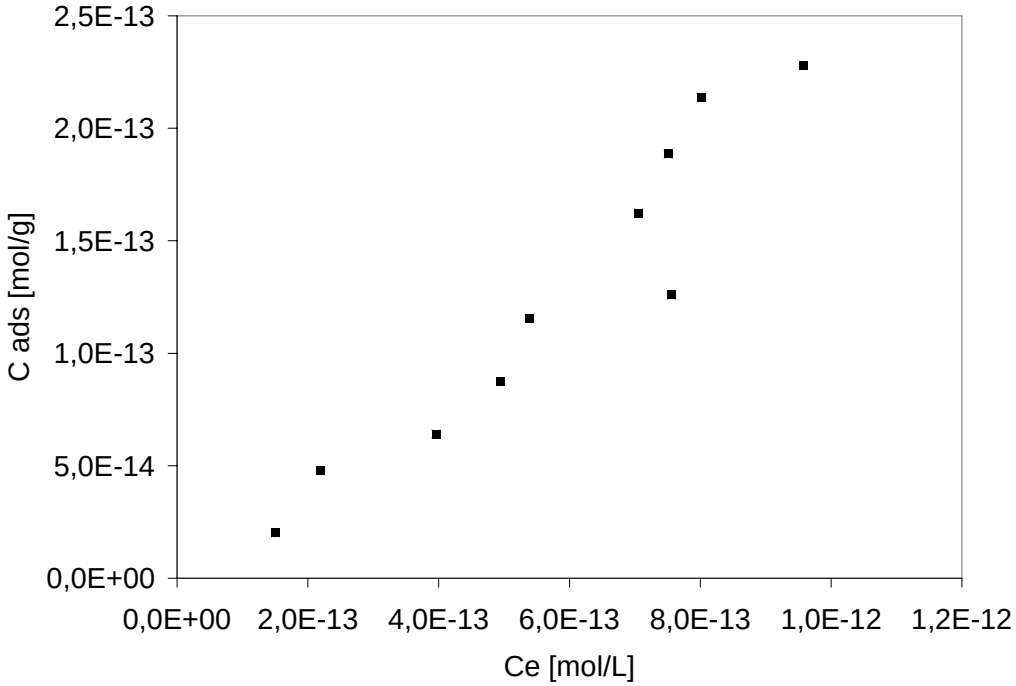


Abbildung 41 Sorptionsisotherme für Selenit in einer 0,1 M $MgCl_2$-Lösung

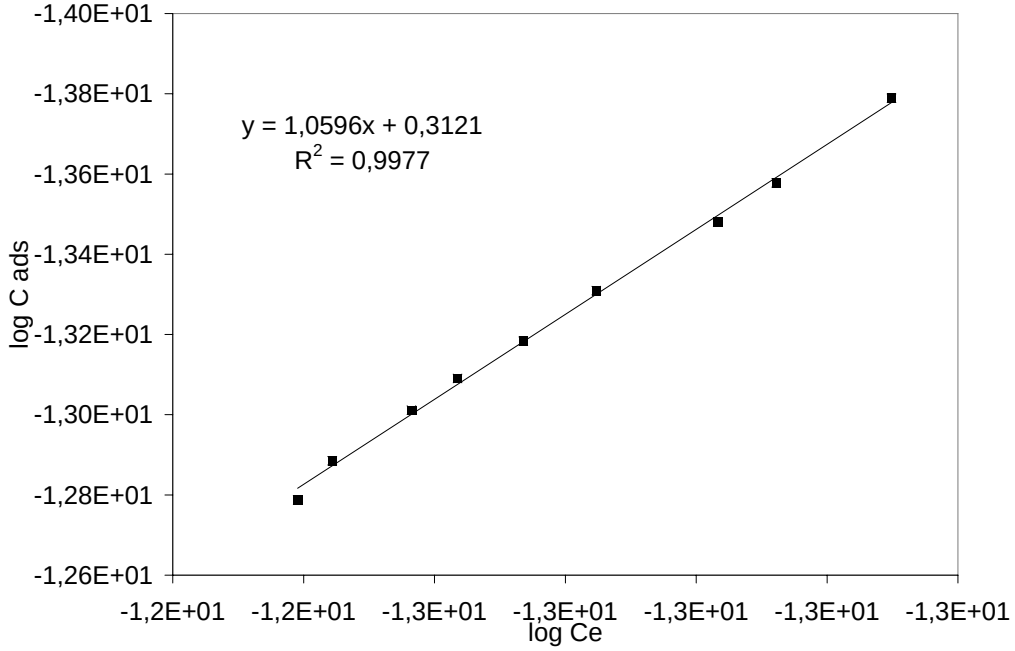


Abbildung 42 Freundlich-Funktion für Selenit in Lauge 2

Die Sorptionsisothermen in Lauge 2 und in der 0,1 M $MgCl_2$-Lösung zeigen einen proportionalen Verlauf. Werden diese Sorptionsdaten für **Lauge 2** mit der Freundlich Funktion (Abbildung 42) gefittet, so ergibt sich ein Steigungsmaß von 1. Dies deutet auf eine konzentrationsunabhängige Sorption hin. Aus dem D-R-Plot (Abbildung 43) lässt sich die Energie der Sorption berechnen. Es wird eine Energie von 12,9 kJ/mol gefunden und dies liegt im Bereich für Ionenaustauschreaktionen. Für die maximale Kapazität wird in Lauge 2 ein Wert von 3,28E-07 mol/g bestimmt.

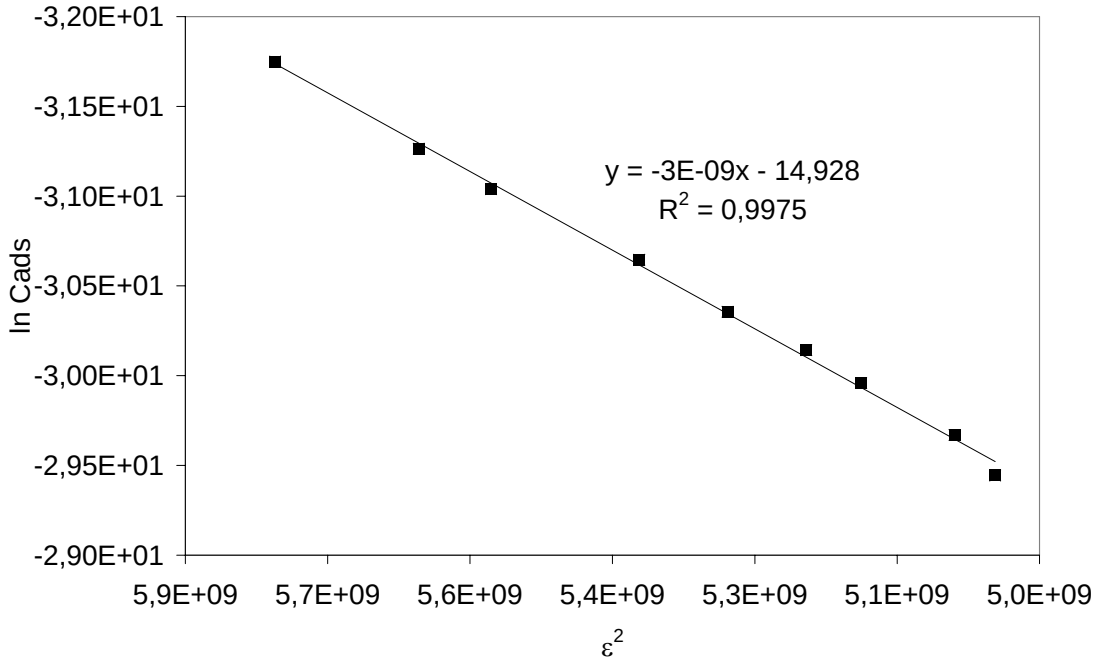


Abbildung 43 D-R-Plot für Selenit in Lauge 2

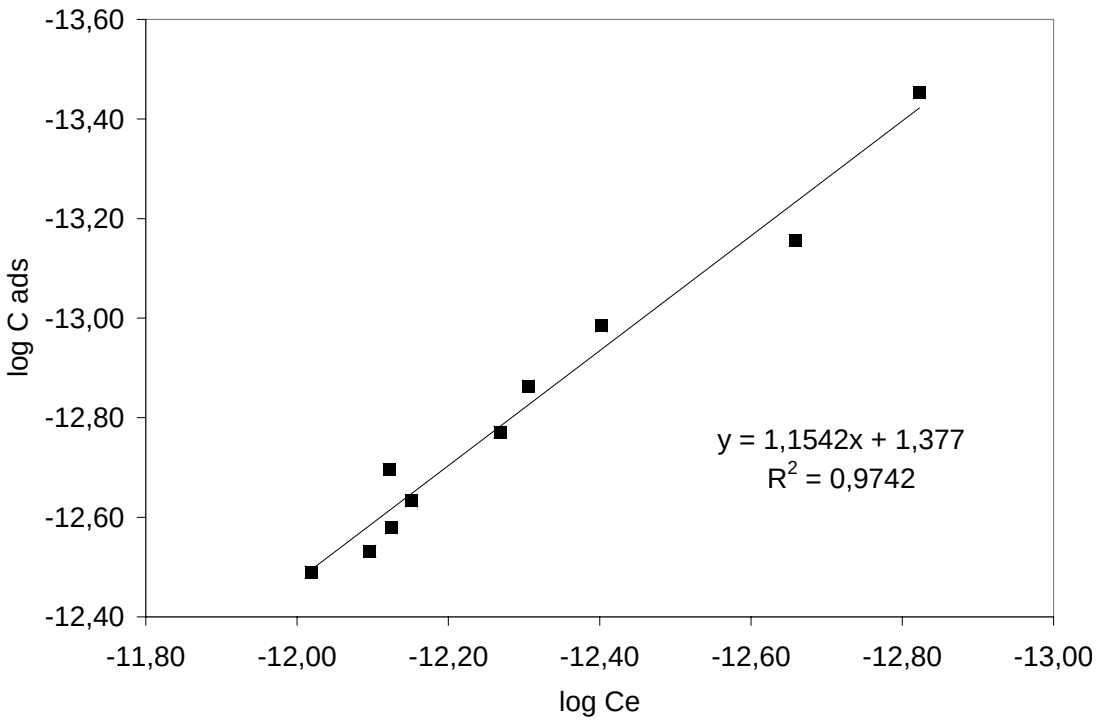


Abbildung 44 Freundlich-Funktion für die Sorption von Selenit in einer 0,1 M $MgCl_2$-Lösung

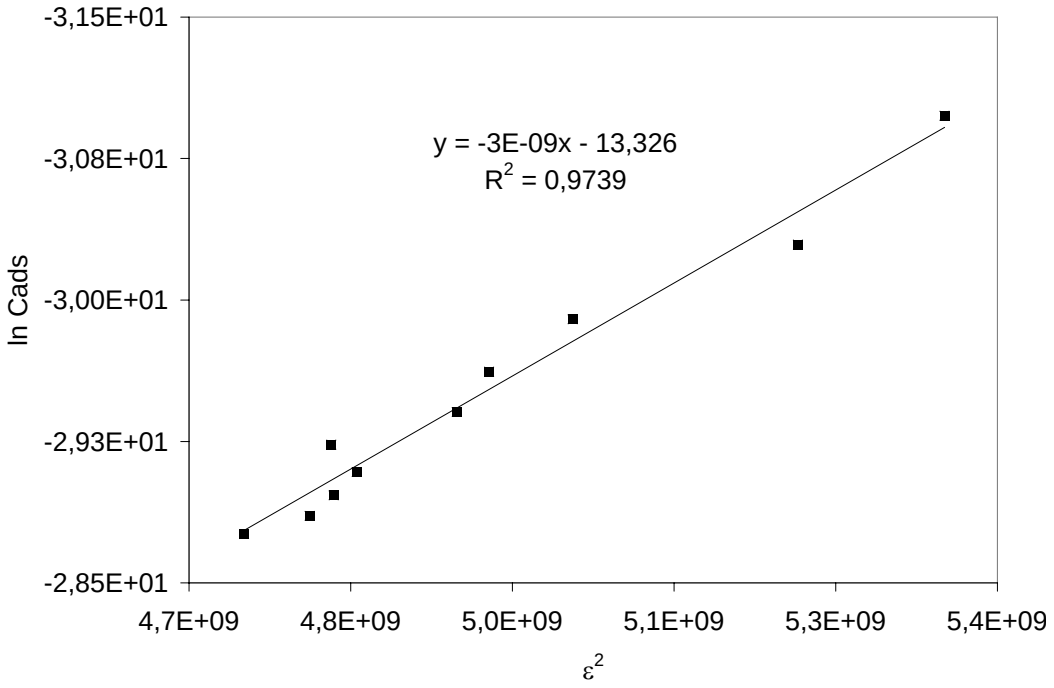


Abbildung 45 D-R-Plot für die Sorption von Selenit in einer 0,1 M $MgCl_2$-Lösung

Für die Sorption in der **0,1 M $MgCl_2$-Lösung** ist in Abbildung 44 die Freundlich-Funktion und in Abbildung 45 der D-R-Plot angegeben. Das Steigungsmaß größer als 1 deutet auf Oberflächenveränderungen an der Feststoffphase mit verstärkter Sorption hin. Die berechnete Sorptionsenergie kann mit 12,909 kJ/mol angegeben werden und liegt im Energiebereich für Ionenaustauschprozesse. Die Austauschkapazität liegt bei 1,63E-06 mol/g

Aus den vorliegenden Versuchsergebnissen kann für die Sorption von Selenit an dem Mg-Al-Cl-Hydrotalkit der Schluss gezogen werden, dass mit einer steigenden Chloridkonzentration der umgebenden aquatischen Phase die Austauschkapazität verringert wird. Nichts desto trotz konnte selbst in der magnesiumchloridreichen Salzlauge ein Austausch festgestellt werden, sodass in einem salinaren Endlager eine Rückhaltung für Selenit durch den Mg-Al-Cl-Hydrotalkit gegeben ist.

4.2.7 Zusammenfassung für die Sorption anionischer Radionuklidspezies

Es wurde untersucht, wie ausgewählte anionische Radionuklidspezies mit dem Mg-Al-Cl-Hydrotalkit wechselwirken. Für die monovalenten Radionuklidspezies Iodid und Pertechnetat und für das divalente Selenit kann folgendes zusammenfassend gesagt werden:

- die Wechselwirkung verläuft in allen Fällen über einen Ionenaustauschmechanismus!
- **Iodid** kann nur bis zu einem berechneten Gleichgewichtszustand von maximal 26 % das Chlorid aus der Zwischenschicht austauschen, wenn in „reinem Wasser“ gearbeitet wird. Ist Chlorid als Konkurrenzanion in der umgebenen wässrigen Lösung vorhanden, nimmt die Austauschkapazität gravierend ab, da Chlorid die höhere Affinität besitzt. Im untersuchten Konzentrationsbereich wurde aus den Freundlich-Daten für Iodid eine Konzentrationsunabhängigkeit ermittelt.
- das Verhalten der Anionen Iodid und **Pertechnetat** ist vergleichbar. Allerdings ist die ermittelten Austauschkapazität für Pertechnetat in Wasser geringer. Dies führen wir insbesondere auf sterische Aspekte zurück. Die ermittelten Daten aus der Freundlich-Funktion deuten auf eine Verknappung der Austauschplätze hin. Dies kann nur dadurch erklärt werden, dass der Austausch zwischen dem „großen“ Pertechnetat und Chlorid lediglich an den äußeren Stellen der Zwischenschichten stattfinden kann.

- Das divalente Anion **Selenit** wurde selbst in der hochkonzentrierten Salzlauge ausgetauscht. Deutlich zeigte sich also hier, dass mit höherer Valenz eine höhere Affinität verbunden ist. Die ermittelten Daten aus der Freundlich-Funktion in Lauge 2 deuten auf ein konzentrationsunabhängiges Austauschverhalten hin.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass im Hinblick auf eine Endlagerung in einem Salinar und unter Einbezug eines Wasserzutrittes als Störfallscenario ein entstehender Mg-Al-Cl-Hydrotalkit keine Rückhaltung bezüglich der Anionen Iodid und Pertechnetat ausüben kann. Für Selenit ist eine Rückhaltung gegeben.

4.2.8 Ergebnisse für Cäsium

Casium gehört zur Gruppe der Alkalimetalle /10/ und aufgrund seiner Stellung im Periodensystem der Elemente ist es bestrebt, durch Abgabe eines Valenzelektrons die Edelgaskonfiguration zu erreichen. Daher kommt Cäsium in seinen Verbindungen nur als monovalentes Kation vor und besitzt auch keine Bedeutung in der Komplexchemie. Kinetische Untersuchungen wurden in einer 0,1 M $MgCl_2$-Lösung und in Wasser durchgeführt, wobei mit einer 4,66E-09 molaren Cs-Lösung gearbeitet wurde.
In der 0,1 M $MgCl_2$- Lösung wurde keine Sorption am Mg-Al-Cl-Hydrotalkit beobachtet. Selbst in Wasser, ohne die Gegenwart von jeglichem „Konkurrenzkation“ wurde Cs quantitativ in Lösung gefunden.
Daher wurden alle weiteren Versuche eingestellt.

4.2.9 Ergebnisse für Strontium

Strontium gehört zur Gruppe der Erdalkalimetalle /10/ und ist aufgrund dieser Zuordnung im Periodensystem der Elemente ist es bestrebt, durch Abgabe seiner beiden Valenzelektronen die Edelgaskonfiguration zu erreichen. Es ist in seinen Verbindungen stets divalent und seine Affinität, Komplexe auszubilden ist vernachlässigbar. In den kinetischen Untersuchungen wurde mit einer Konzentration von 7,31E-9 mol/L gearbeitet. Es konnte in Wasser und in einer 0,1 M $MgCl_2$-Lösung keine Sorption am Mg-Al-Cl-Hydrotalkit beobachtet werden. Daher wurden weitere Versuche eingestellt.

4.2.10 Ergebnisse für Americium

Americium gehört zu der Gruppe der Actiniden /10/ und zeigt ein sehr einfaches Redoxverhalten. Americium ist in seinen Verbindungen und auch im gesamten pH-Bereich in der trivalenten Form stabil. Im Unterschied zu Cäsium und Strontium liegt bei Am eine höhere Valenz und auch eine Neigungen zur Komplexbildung vor.
In Abbildung 46 sind die Ergebnisse für die kinetische Untersuchung in Lauge 2 mit einem Feststoff/Volumenverhältnis von 10g/L angegeben.

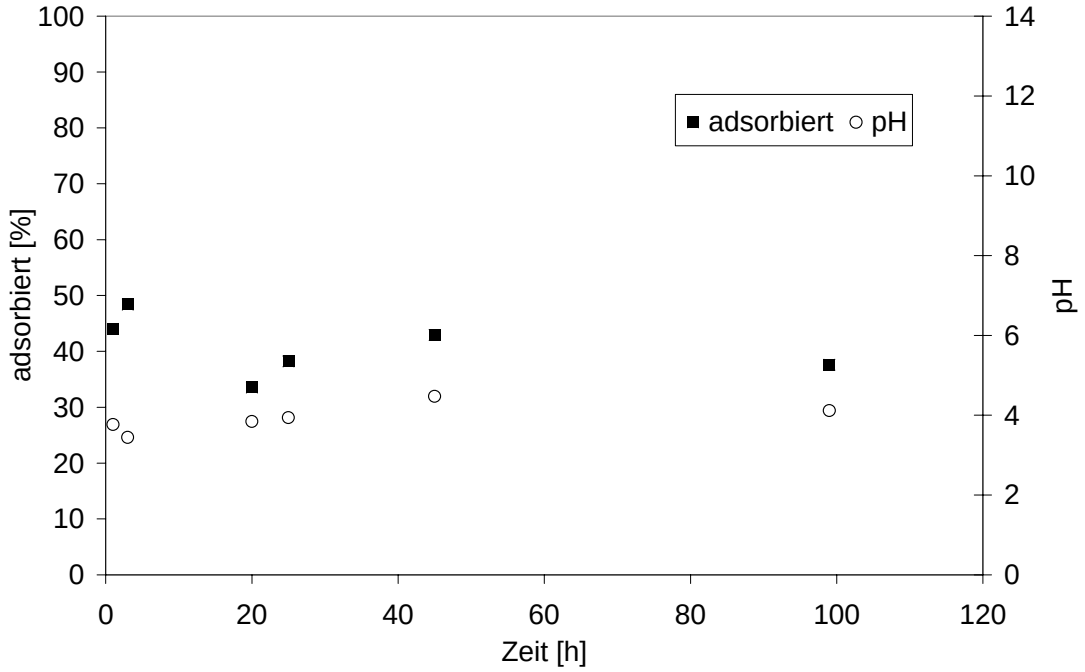


Abbildung 46 Kinetik für die Sorption von Am in Lauge 2 mit einem Feststoff/Volumen-Verhältnis von 10 g/L

.

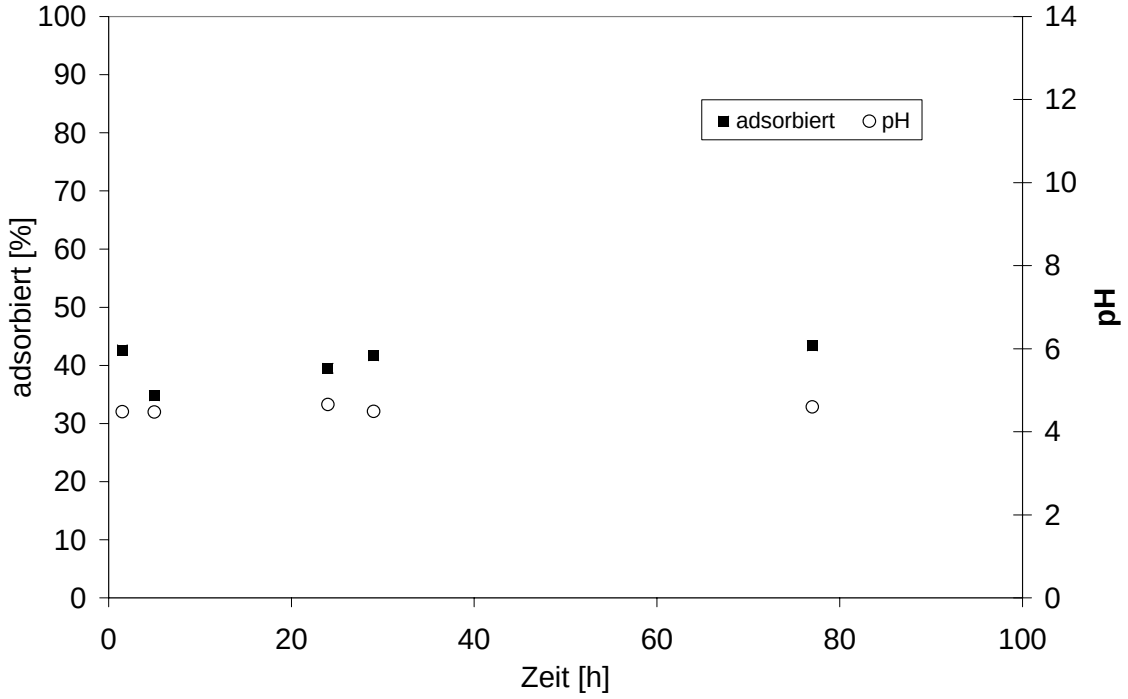


Abbildung 47 Kinetik für die Sorption von Am in Lauge 2 mit einem Feststoff/Volumen-Verhältnis von 0,1 g/L

Americium adsorbierte zu ca. 40 %, wobei das Gleichgewicht in einigen Stunden erreicht wurde. Der pH-Wert stellte sich spontan und stabil auf ca. 4,5 ein. Verringert man das Feststoff/Volumenverhältnis auf 0,1 g/L, so wurde in Lauge 2 das in Abbildung 47 dargestellte kinetische Verhalten ermittelt.

Hinsichtlich des zeitlichen Sorptionsverhaltens konnte demzufolge keine Abhängigkeit von dem veränderten Feststoff/Volumenverhältnis gefunden werden. Die Sorption von Americium betrug in beiden Fällen ca. 40 %. Die pH-Werte stellten sich in einigen Stunden jeweils stabil auf ca. 4,2 ein.

In wieweit der pH-Wert einen Einfluss auf die Sorption nimmt, wurde intensiv für das Feststoff/Volumenverhältnis von 0,1 g/L untersucht. In einigen Versuchsserien wurde der pH-Wert der zugegebenen Americium-Lösung variiert. Diese Americium-Lösung wurde dann zu der Suspension des Mg-Al-Cl-Hydrotalkites in Lauge 2 gegeben. Obwohl die zugesetzten Am-Lösungen einen pH-Bereich von 5 bis 8 umfassten, wurden bei den Probenahmen für alle Proben nur pH-Werte im pH-Bereich von 3,8 bis 4,5 gemessen. (Wie bereits an früherer Stelle erwähnt, sind die gemessenen pH-Werte in Lauge 2 nicht korrigiert. Für die Korrektur müsste 1,89 zu den Messdaten addiert werden.) Dabei wurden die geringsten pH-Werte in den Proben gemessen, zu denen die Americium-Lösung mit dem niedrigsten pH-Wert gegeben wurde. Entsprechend wurden die höchsten pH-Werte (um 4,5) in den Proben gemessen, die mit einer auf pH=8 eingestellten Am-Lösung versetzt wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 48 dargestellt.

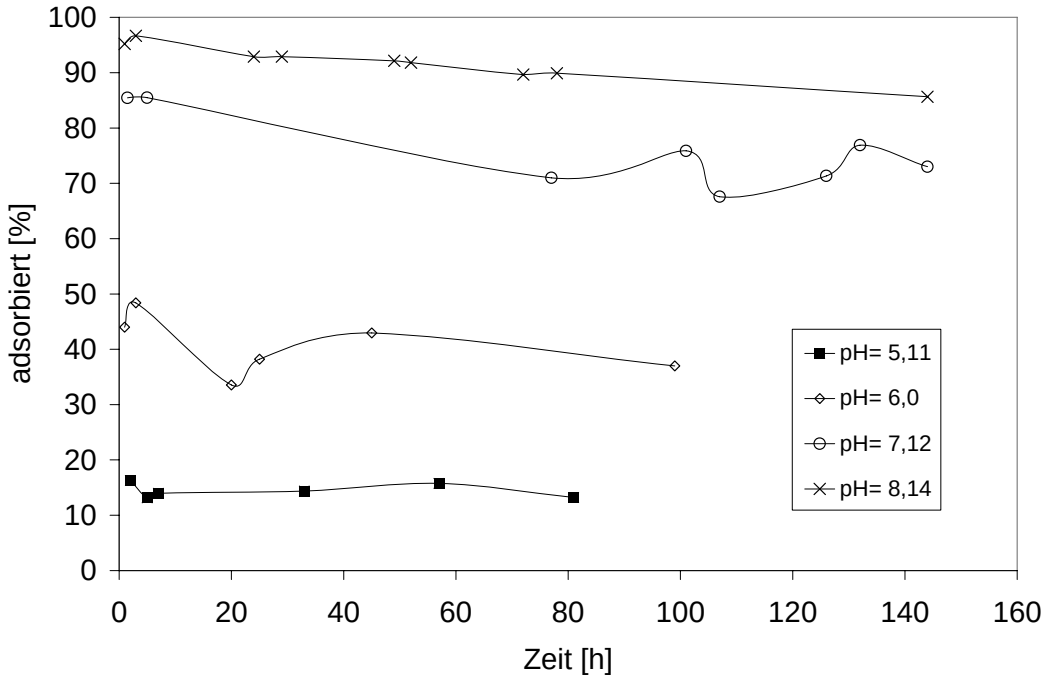


Abbildung 48: Kinetische Messreihen für die Sorption von Am in unterschiedlichen pH-Bereichen mit einer Hydrotalkit-Konzentration von 0,1 g/L

Deutlich zeigt sich somit, dass die Sorption von Americium von dem pH-Wert abhängig ist. Je höher der pH-Wert, desto mehr sorbiert. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass bei einem höheren pH-Wert die Protonen, die an den Hydroxylgruppen gebunden sind, abgespalten werden. Das verbleibende Sauerstoffatom ist negativ geladen und die Sorption zu einem positiven Teilchen wird erleichtert.

Für beide gewählten Feststoff/Volumenverhältnisse in Lauge 2 wurden dann die Adsorptionsisothermen aufgenommen, um über die vorliegenden Sorptionsmechanismen Informationen zu erhalten. In Abbildung 49 ist die Sorptionsisotherme für Americium in Lauge 2 mit einer Hydrotalkit-Konzentration von 10 g/L dargestellt. Die entsprechende Isotherme für eine Konzentration von 0,1 g/L ist in Abbildung 50 angegeben. Beide Isothermen zeigen kein Langmuir-Verhalten, d.h. es wird keine Sättigung erreicht.

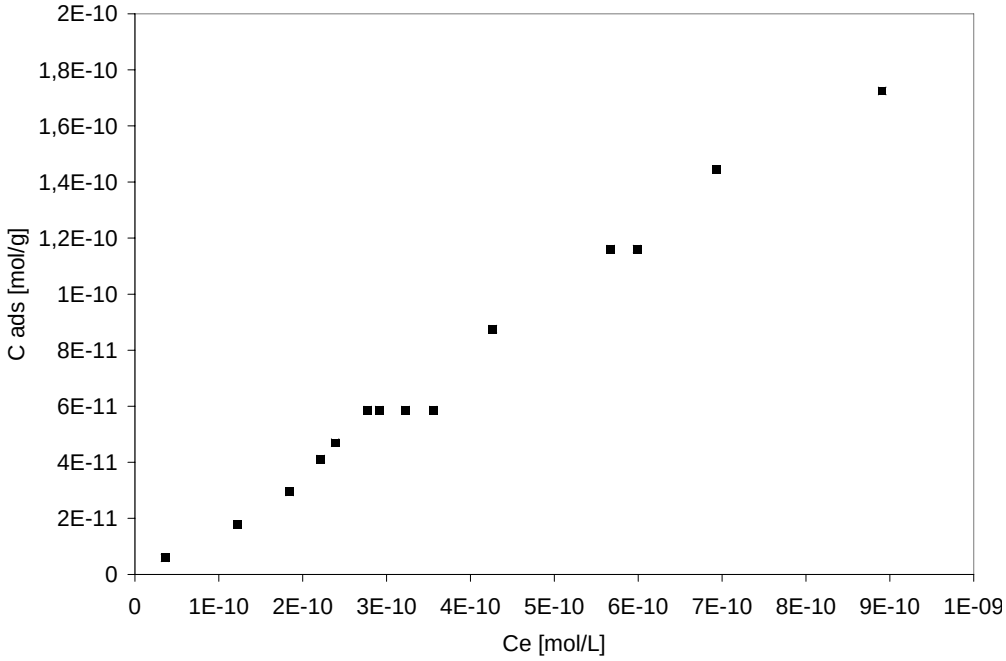


Abbildung 49: Isotherme für Am mit einer Hydrotalkit-Konzentration von10 g/L

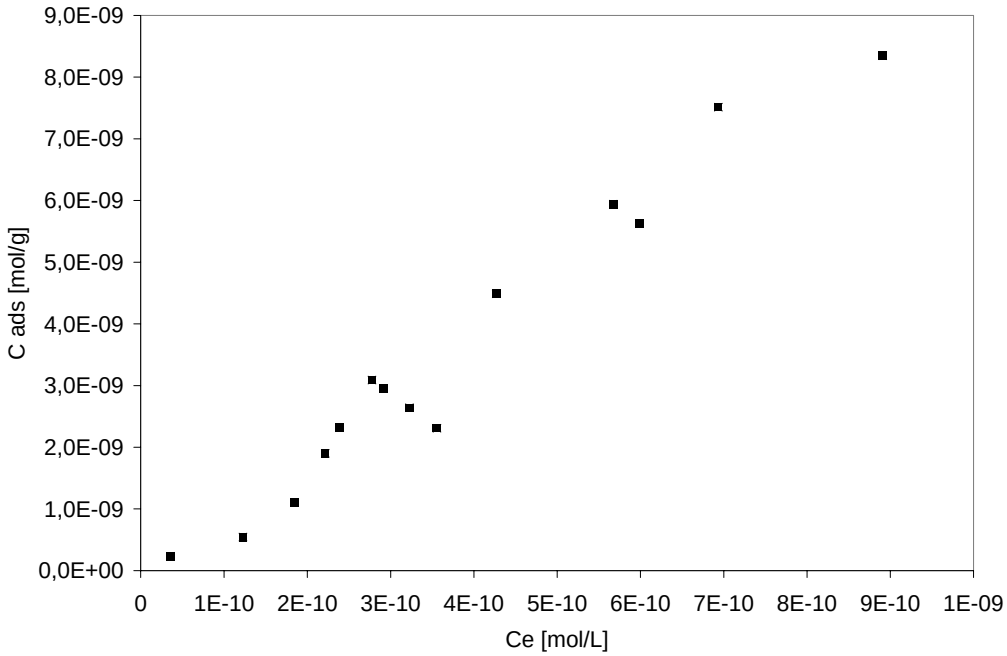


Abbildung 50: Isotherme für Am mit einer Hydrotalkit-Konzentration von 0,1 g/L

In Abbildung 51 sind die entsprechenden Freundlich-Funktionen dargestellt. Deutlich erkennt man, dass beide Funktionen Steigungsmaße besitzen, die größer als 1 sind. Steigungsmaße über 1 deuten darauf hin, dass durch die Sorption die Oberfläche der Feststoffmatrix so verändert wird, dass die nachfolgenden Moleküle verstärkt sorbiert werden

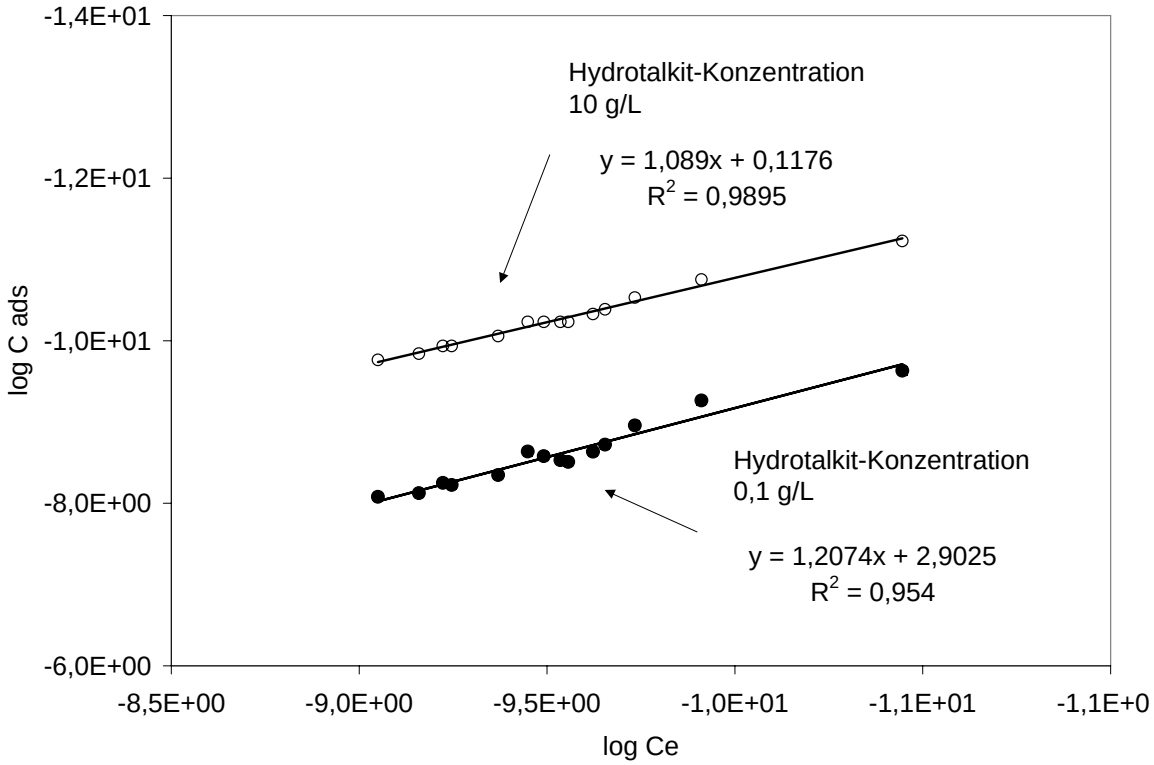


Abbildung 51: Freundlich-Funktionen für die Sorption von Am

Die Sorptionsdaten wurden zusätzlich nach der Dubinin-Radushkevish-Funktion gefittet (Abbildung 52). In beiden Fällen werden identische Adsorptionsenergien von 11,8 kJ/mol berechnet. Die zugrundeliegenden Mechanismen sind demzufolge Ionenaustauschprozesse. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen wurde für das Feststoff/Volumenverhältnis von 0,1g/L eine maximale Austauschkapazität von 10,8E-02 mol/g bzw. für die Konzentration von 10 g/L eine maximale Austauschkapazität von 6,74E-06 mol/g bestimmt.

Aus diesen vorliegenden Ergebnissen kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass Am mit dem Mg-Al-Cl-Hydrotalkit in der $MgCl_2$-reichen Salzlauge eine Wechselwirkung eingeht. Die ermittelten Energien liegen im Bereich von Ionenaustauschprozessen. Eine Rückhaltung durch den Hydrotalkit für Am ist gegeben.

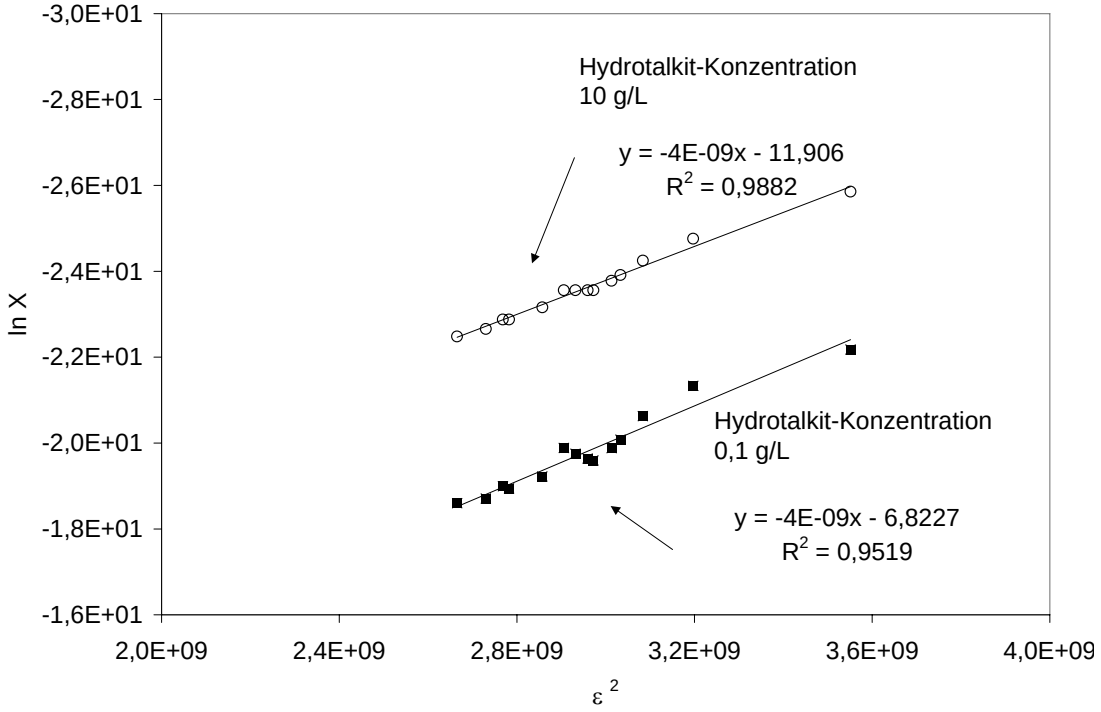


Abbildung 52: D-R-Plots für die Sorption von Am

4.2.11 Ergebnisse für Europium

Europium gehört zur Gruppe der Lanthaniden. Es ist in seinen Verbindungen stets trivalent und besitzt aufgrund der sogenannten Lanthanidenkonzentration einen zum Americium ähnlichen Ionenradius /7/. Dadurch ist es nicht verwunderlich, dass im allgemeinen die „Chemie“ von Americium und Europium ähnlich ist. Inwieweit sich diese Ähnlichkeit auch unter den hier gewählten Versuchsbedingungen zeigen wird, sollte überprüft werden, denn dann könnte das Verhalten des trivalenten Americiums auf die trivalenten Lanthaniden projektiert werden.

Die kinetischen Untersuchungen wurden identisch zu den Versuchen mit Americium durchgeführt. Es wurde in der $MgCl_2$-reichen Lauge mit Feststoff/Volumenverhältnissen von 10 g/L und 0,1 g/L gearbeitet. In Abbildung 53 und Abbildung 54 sind die Ergebnisse aus den kinetischen Untersuchungen angegeben.

In beiden Fällen wird das Gleichgewicht binnen einiger Stunden erreicht. Unterschiedlich ist, dass die pH-Werte um ca. eine Einheit differieren. In der Lauge 2, in der die Hydrotalkit-Konzentration 0,1 g/L beträgt, liegt der pH-Wert bei 4,2 und in Lauge 2 mit einer Hydrotalkit-Konzentration von 10 g/L beträgt der pH-Wert ca. 5,2.

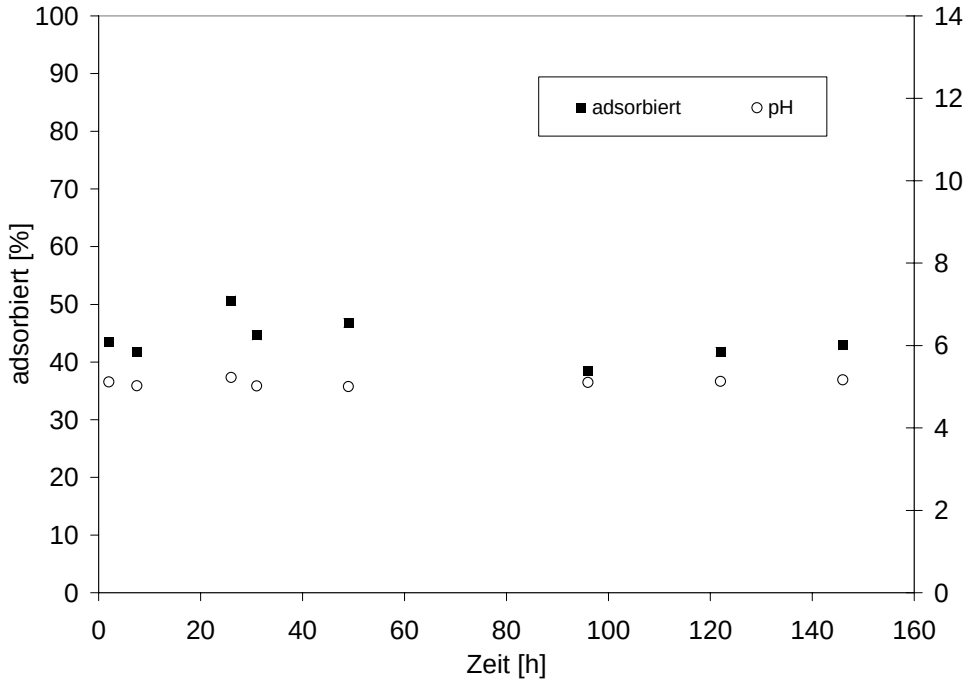


Abbildung 53: Kinetik für die Sorption von Eu mit einer Hydrotalkit-Konzentration von 10 g/L

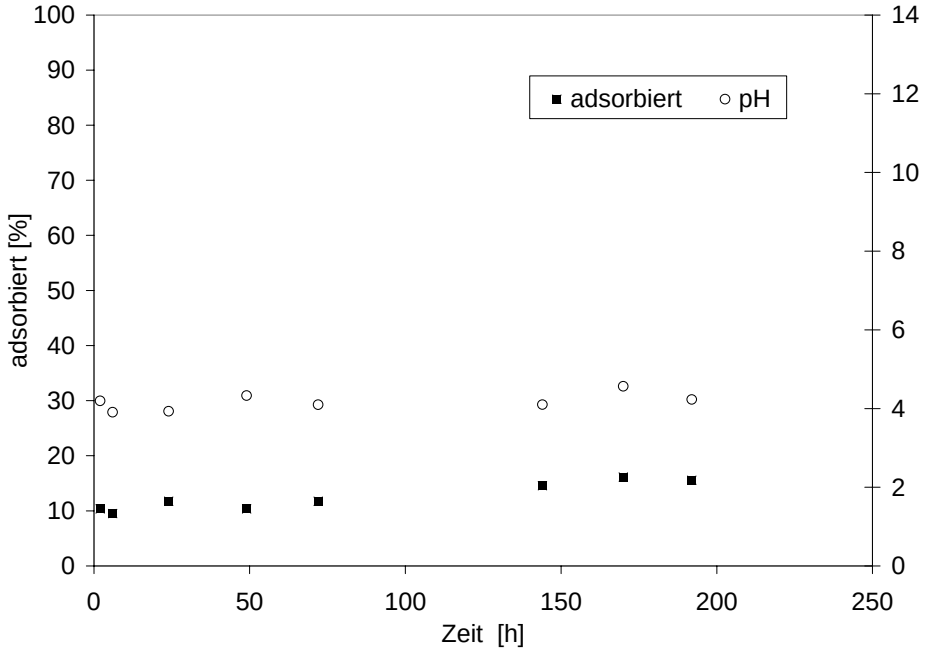


Abbildung 54: Kinetik für die Sorption von Eu mit einer Hydrotalkit-Konzentration von 0,1 g/L

Es ist anzunehmen, dass diese unterschiedlichen pH-Werte dazu führten, dass bei dem höheren pH-Wert ca. 45 % adsorbiert wurde und bei dem geringeren pH-Wert lediglich nur ca. 15 %. In zukünftigen Arbeiten sollten diese Untersuchungen in identischen pH-Bereichen durchgeführt werden. Die entsprechenden Isothermen wurden bei identischen pH-Werten wie die Kinetiken gemessen, d.h. auch hier lag eine pH-Differenz vor.

In den Abbildungen 55 und 56 sind die Sorptionsisothermen zu erkennen. Bei einer Hydrotalkit-Konzentration von 0,1g/L zeigt sich ein proportionaler Verlauf, d.h. es wurde keine Sättigung erreicht. Erhöht man die Konzentration auf 10g/L, so scheint sich die Funktion einem Grenzwert zu nähern. In Abbildung 57 sind die Freundlich-Funktionen dargestellt. Das Steigungsmaß für die Freundlich-Funktion mit einer 0,1 g/L gewählten Hydrotalkit-Konzentration ist 1,17 und zeigt dadurch an, dass die Sorption von Eu durch Oberflächenveränderungen verstärkt wird. Aus dem D-R-Plot, dargestellt in Abbildung 58, konnte die Sorptionsenergie mit 11,18 kJ/mol berechnet werden. Dies zeigt, dass Ionenaustauschprozesse vorliegen. Die ermittelte Kapazität liegt bei 4,41E-05 mol/g. Vergleicht man dazu die Daten für eine eingesetzte Hydrotalkit-Konzentration von 10 g/L, so sind Abweichungen erkennbar. Das Steigungsmaß der Freundlich-Funktion liegt bei 0,77.

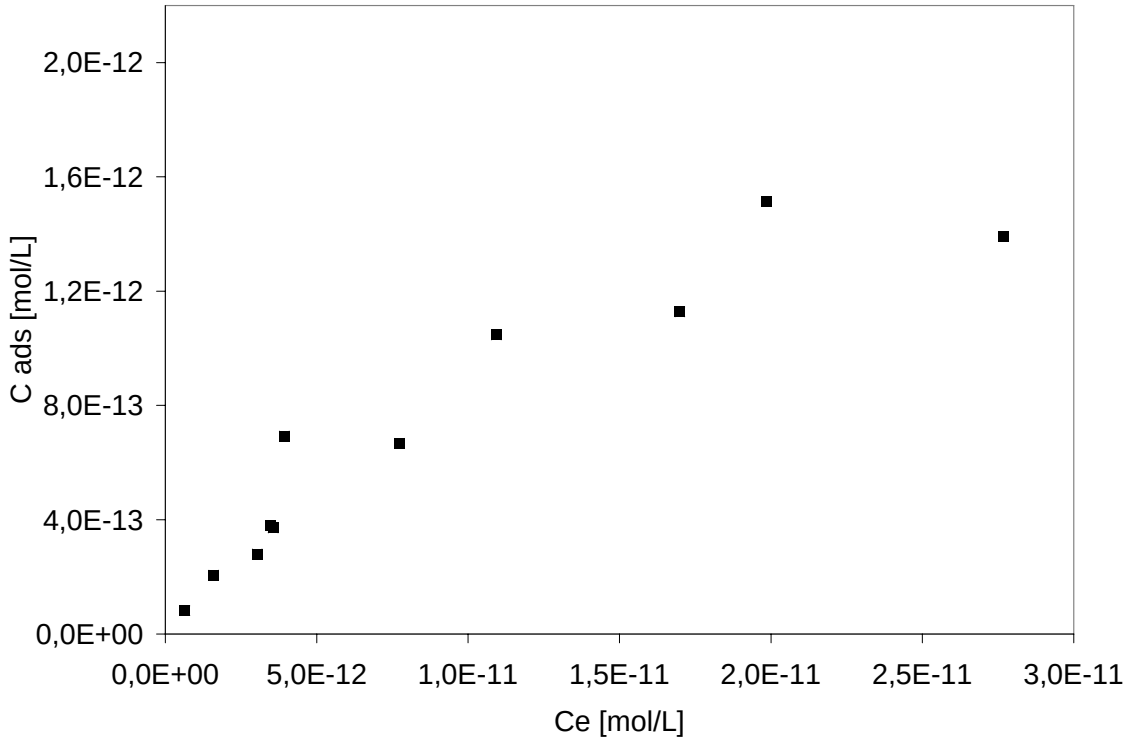


Abbildung 55: Adsorptionsisotherme für Eu mit einer Hydrotalkit-Konzentration von 10g/L

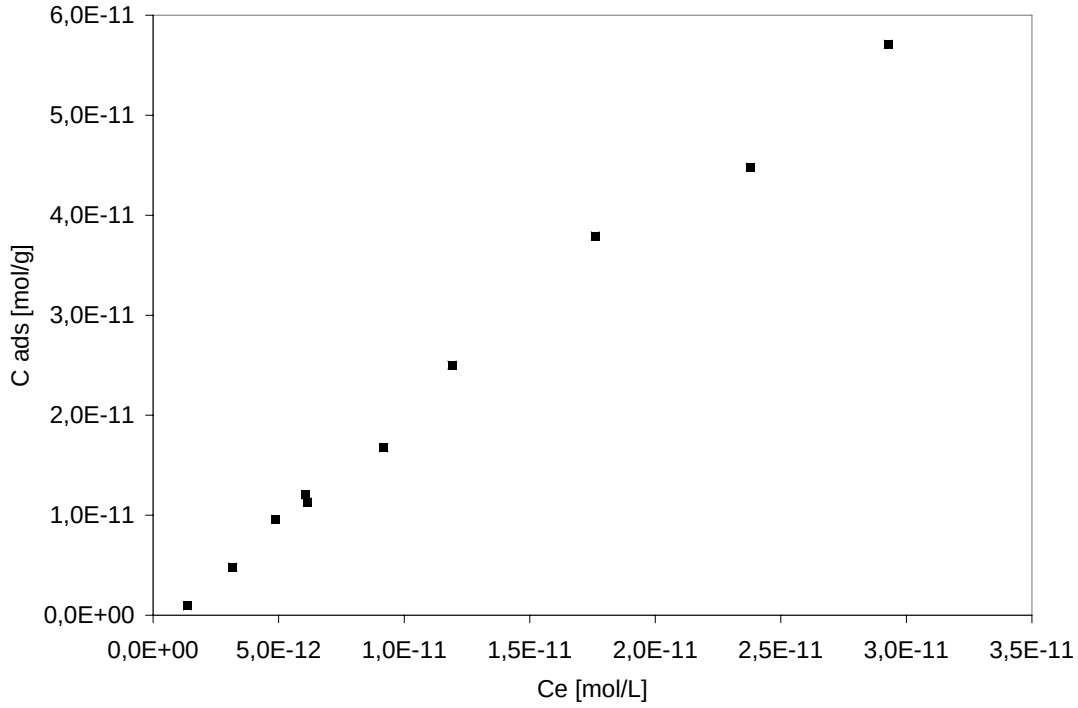


Abbildung 56: Isotherme für Eu mit einer Hydrotalkit-Konzentration von 0,1 g/L

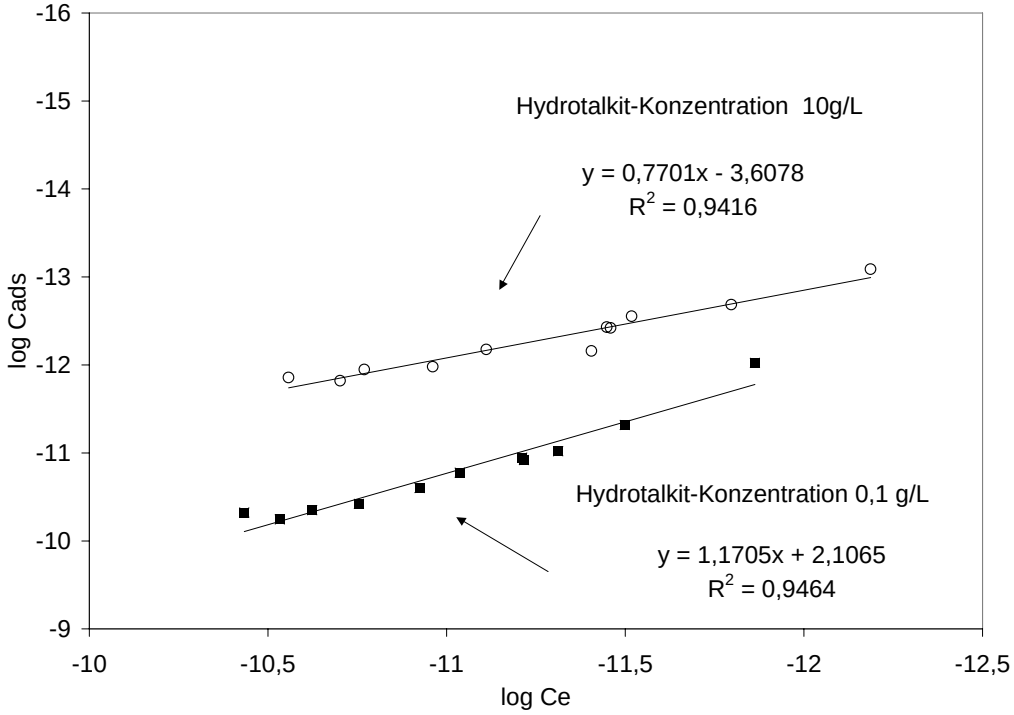


Abbildung 57: Freundlich-Funktionen für Eu

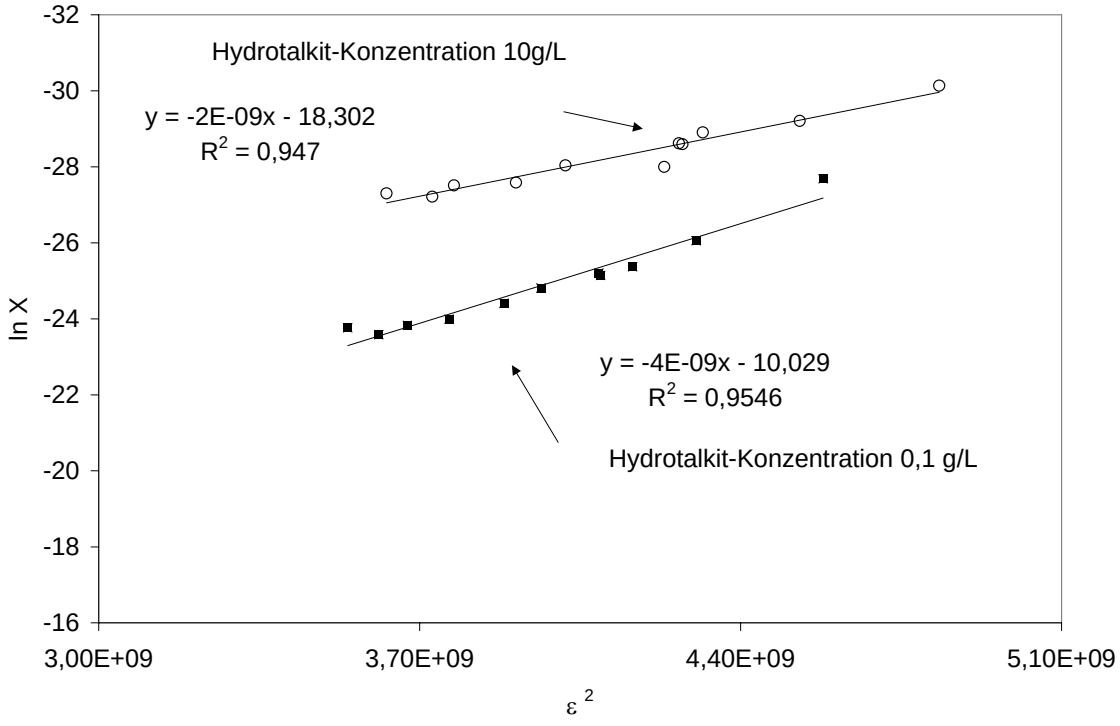


Abbildung 58: D-R-Plots für die Sorption von Eu

Diese Steigung deutet auf eine Verknappung der Sorptionsplätze hin, d.h. eine Sättigung der Feststoffmatrix ist bei zunehmender Konzentration möglich. Dies zeigt sich auch in der deutlich geringeren Kapazität von 1,12E-08 g/mol. Die Sorptionsenergie liegt mit 15,8 kJ/mol im Bereich für Ionenaustauschprozesse.

Im **Vergleich zwischen Am und Eu** kann nun folgendes festgehalten werden:

- für beide Elemente werden die Sorptionsgleichgewichte in einigen Stunden erreicht
- für beide Elemente wurden Sorptionsisothermen ermittelt, die eine Proportionalität anzeigen. Die ermittelte Sorptionsisotherme für Eu bei einem um eine Einheit erhöhten pH-Wert und einem Feststoff/Volumenverhältnis von 10 g/L deutet eine Sättigung an.
- die Messdaten aus den Adsorptionsisothermen konnten mit der Freundlich-Funktion gefittet werden.

  Für **Am** ergeben sich für die unterschiedlichen Feststoff/Volumen-Verhältnisse Steigungsmasse die größer als 1 sind. Dies bedeutet, dass eine Verstärkung der Sorption, aufgrund von Oberflächenveränderungen der Feststoffmatrix, eintritt.

Für **Eu** wurde in dem zu Am identischen pH-Bereich ein Steigungsmaß von 1,17 bei einer Konzentration des Hydrotalkites von 0,1 g/L ermittelt, und damit zeigt sich ein zu Am vergleichbares Verhalten.

Die Daten aus der Freundlich Funktion bei einem erhöhten pH-Wert und einer Hydrotalkit-Konzentration von 10g/L ergeben für Eu ein Steigungsmaß von 0,77. Dies zeigt an, dass die Sorptionsplätze knapp werden und dass es bei zunehmender Konzentration zur Sättigung kommen würde.

- die aus allen D-R-Plots ermittelten Energien für die Sorption für **Am** und **Eu** liegen im Bereich für Ionenaustauschprozesse.

4.2.12 Ergebnisse für Thorium

Thorium tritt hauptsächlich vierwertig auf, daneben sind aber auch zwei und dreiwertige Verbindungen bekannt. In seinem chemischen Verhalten ist Thorium dem IVa-Element ähnlicher als dem homologen Lanthanidenelement Cer. Das Th^{4+} wird in wässriger Lösung leicht hydrolysiert. Hinweise auf eine Existenz von Th^{3+} und Th^{2+} in wässriger Lösung gibt es allerdings nicht /7/.

Die zeitliche Abhängigkeit der Sorption für Th wurde in der magnesiumhloridreichen Lauge untersucht. Es wurde mit Feststoffkonzentrationen von 10 g/L und 0,1 g/L gearbeitet. Die Funktionen, die das kinetische Sorptionsverhalten von Th wiedergeben, sind in den Abbildungen 59 und 60 zu erkennen. Für beide Untersuchungsreihen wurden nach ca. 24 Stunden die Gleichgewichte erreicht und unter den gewählten Bedingungen kann die Sorption als quantitativ bezeichnet werden. Während mit einer gewählten Feststoffkonzentration von 10 g/L die pH-Werte sich auf ca. 4 einstellten, wurde für eine Feststoffkonzentration von 0,1 g/l ein pH-Wert von 2,2 ermittelt.

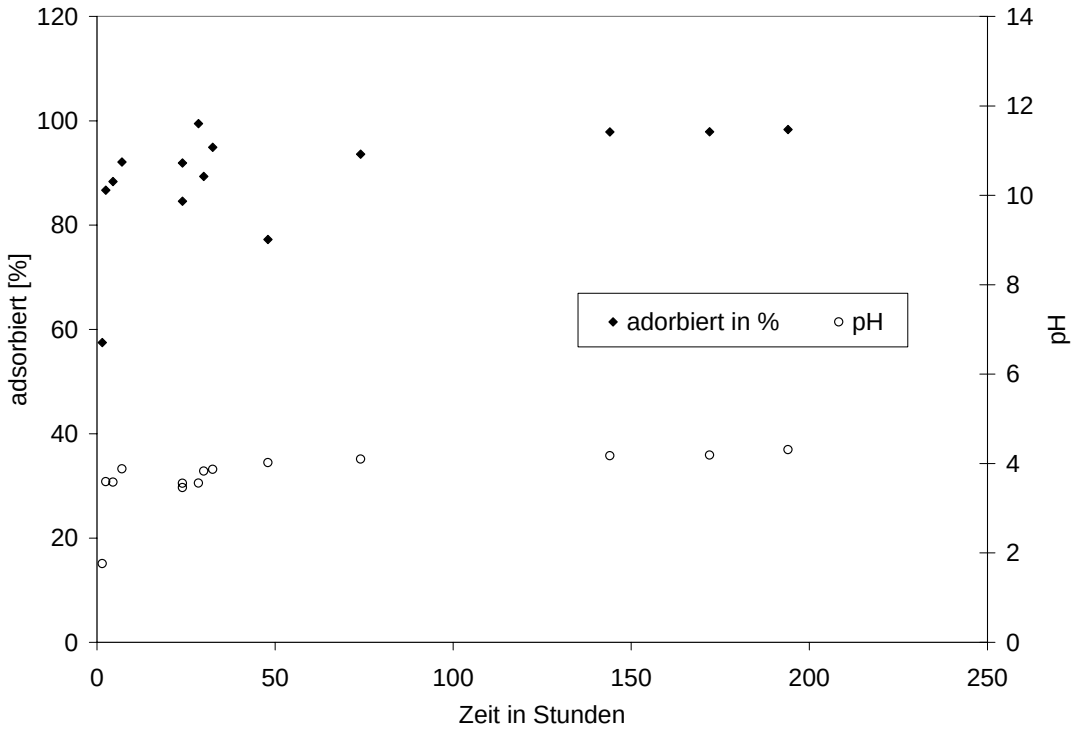


Abbildung 59 Kinetik der Sorption für ^{230}Th für eine Hydrotalkit-Konzentration von 10 g/L

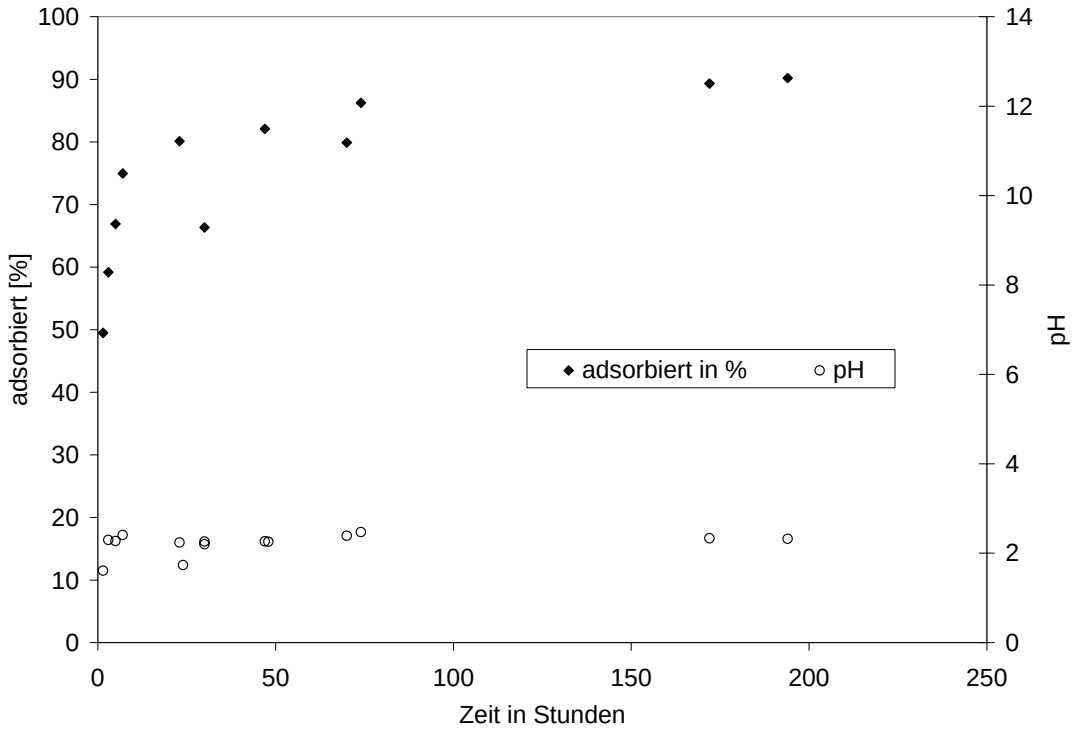


Abbildung 60 Kinetik der Sorption für ^{230}Th für eine Hydrotalkit-Konzentration von 0,1g/L

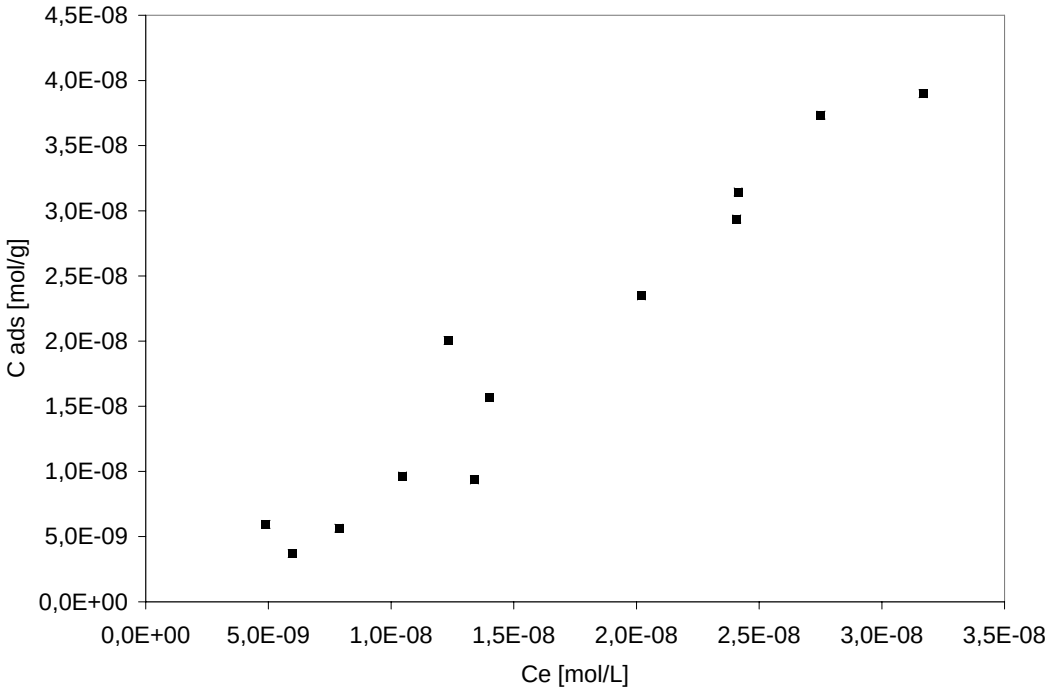


Abbildung 61 Sorptionsisotherme für eine Hydrotalkit-Konzentration von 10 g/L

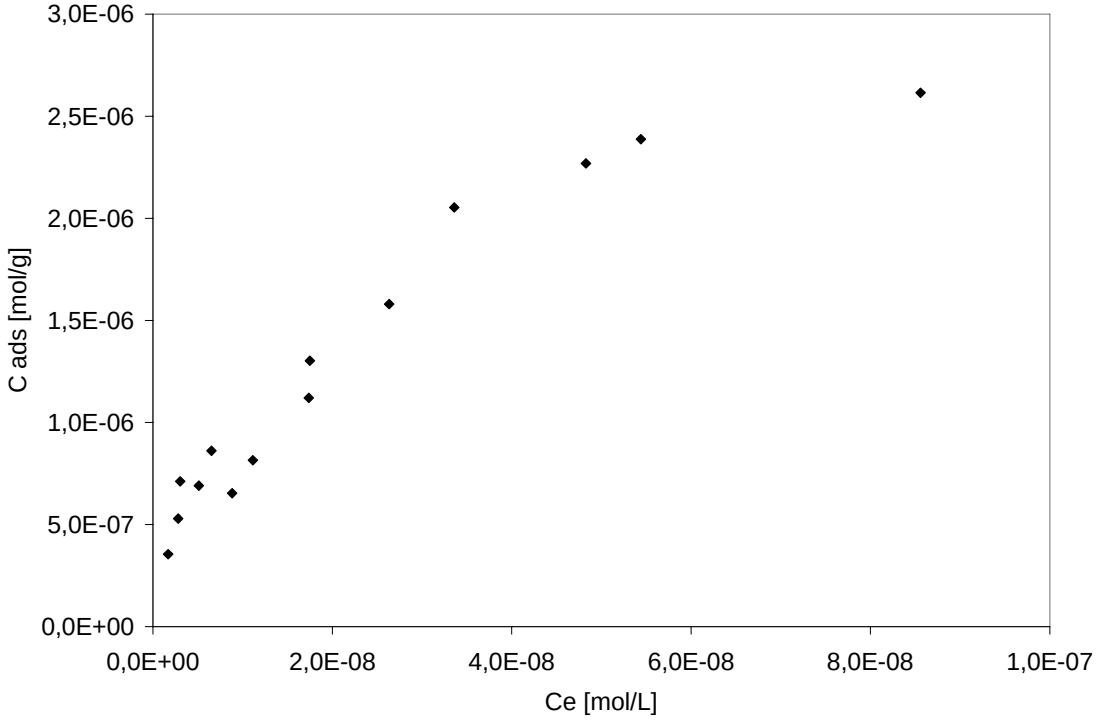


Abbildung 62 Sorptionsisotherme für eine Hydrotalkit-Konzentration von 0,1 g/L

In den Abbildungen 61 und 62 sind die Adsorptionsisothermen dargestellt. Für die unterschiedlichen Hydrotalkit-Konzentrationen deuten sich nach anfänglich proportionalen Verläufen Sättigungen an.

Die ermittelten Messdaten sind nicht mit der Langmuir-Funktion auswertbar. Hingegen wurden mit der Freundlich-Funktion und mit der Dubinin-Radushkevich-Funktion sehr gute Modellierungen vollzogen. So betragen die ermittelten Steigungsmaße aus den Freundlich-Funktionen in beiden Fällen 1 (Abbildungen 63 und 64). Damit ist die Adsorption unabhängig von der eingesetzten Th-Konzentration.

Aus den D-R-Funktionen (Abbildung 65) ergeben sich für die Adsorptionsenergien Werte von 9,13 kJ/mol bei einer Hydrotalkit-Konzentration von 10 g/L bzw. 15,8 kJ/mol bei einer Hydrotalkit-Konzentration von 0,1 g/L. Die Adsorption von Th verläuft in beiden Fällen über Ionenaustauschprozesse. Die maximalen Ionenaustauschkapazitäten können mit 12 E-02 mol/g für eine Feststoffkonzentration von 10 g/L bzw. 6,98 E-05 mol/g für eine Feststoffkonzentration von 0,1 g/L angegeben werden. Die hohen Unterschiede in der Austauschkapazität sind erklärbar durch die stark differierenden pH-Werte. Je höher der pH-Wert also ist, desto höher die Kapazität. In einem höheren pH-Bereich werden die Protonen der Hydroxylgruppen leichter abgespalten und das verbleibende Hydroxylanion kann verstärkt positiv geladene Teilchen binden!

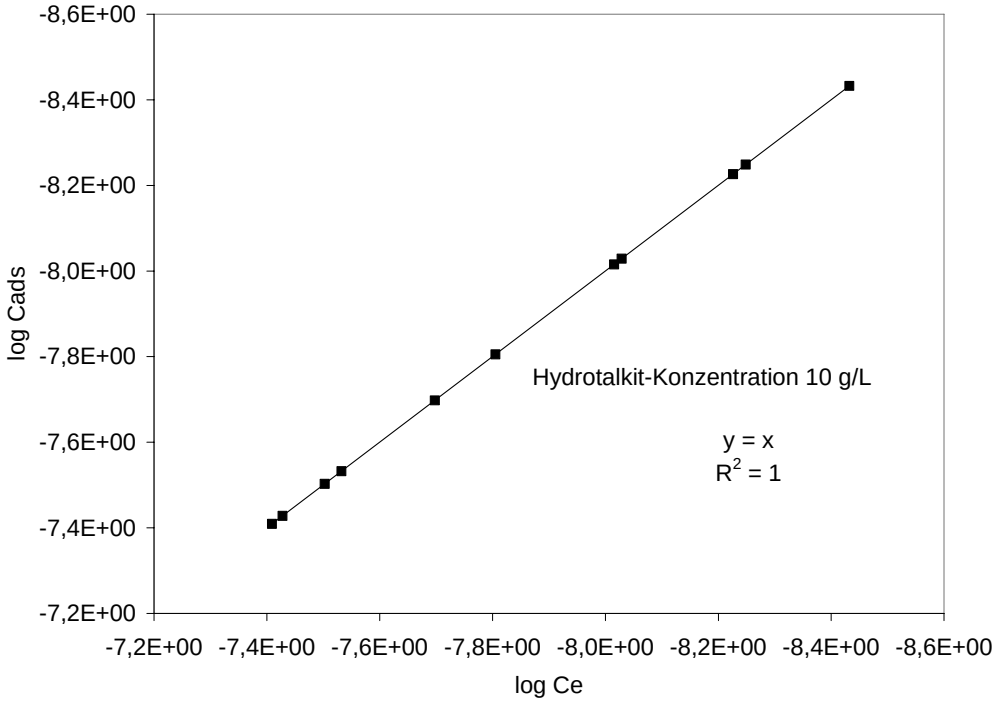


Abbildung 63 Freundlich-Funktion für eine Hydrotalkit-Konzentration von 10 g/L

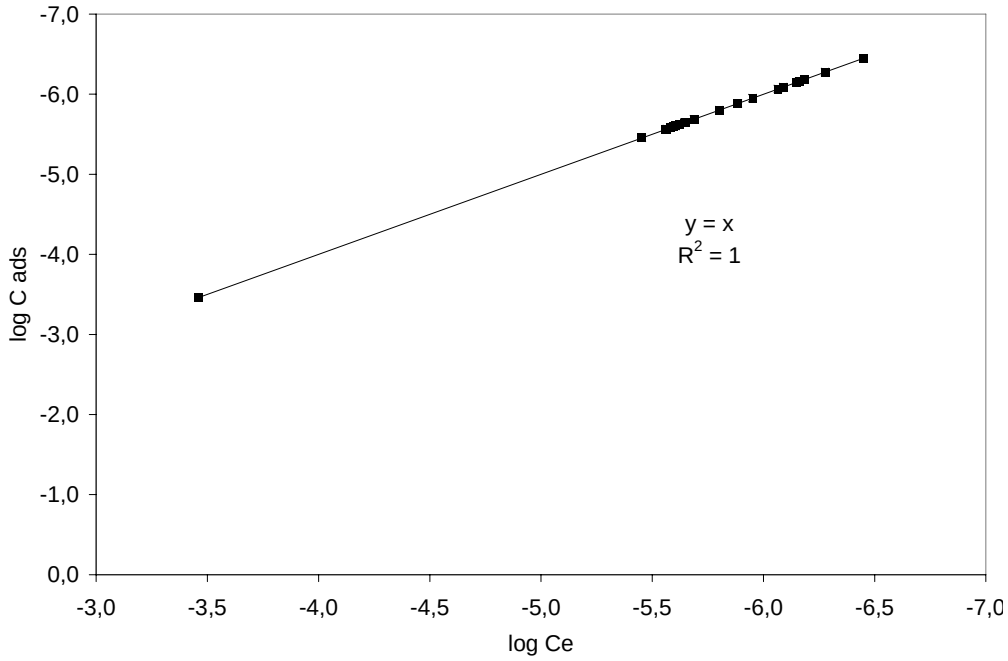


Abbildung 64 Freundlich-Funktion für eine Hydrotalkit-Konzentration für 0,1 g/L

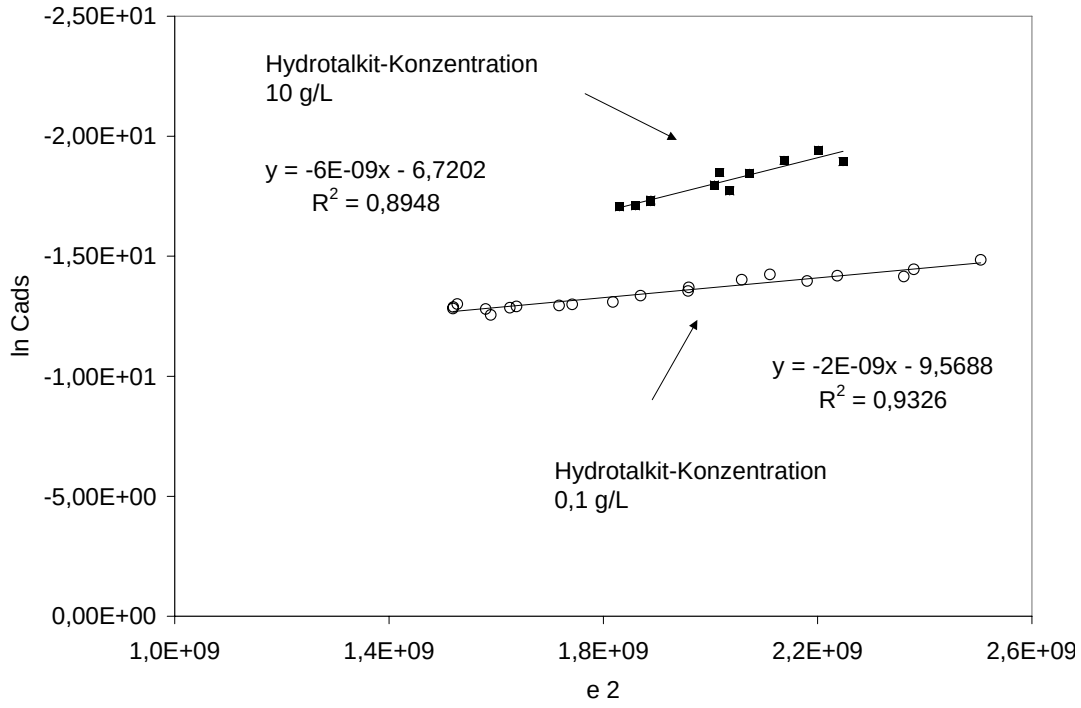


Abbildung 65 D-R-Funktionen für die Sorption von Th

4.2.13 Ergebnisse für Uran

Uran ist im Hinblick auf die zu untersuchenden Forschungsreaktorbrennelemente das „eigentliche“ Element. Es wird in großen Mengen vorhanden sein und es kann davon ausgegangen werden, dass die entstehenden Uranphasen, ähnlich zum identifizierten Mg-Al-Cl-Hydrotalkit, eine Barriere für mobilisierte Radionuklide darstellen können. Momentan und in zukünftigen Arbeiten sind die Identifizierungen der entstehenden Uranphasen in den Formationswässern möglicher Endläger von besonderem Interesse.

In der hier vorliegenden Arbeit sollte gezielt die Wechselwirkung des Mg-Al-Cl-Hydrotalkites mit Uran untersucht werden. Uran ist bezüglich seiner Chemie ein recht komplexes Element /26/. In seinen Verbindungen tritt Uran in den Oxidationsstufen +3 bis +6 auf, wobei in natürlichen Wässern die Oxidationsstufen +4 und +6 bevorzugt werden. Unter reduzierenden Bedingungen dominieren Uranverbindungen, die Uran in der vierwertigen Oxidationsstufe beinhalten. Zudem sind Uran-IV-Verbindungen im allgemeinen schwerer löslich als U-VI-Verbindungen.

In der vorliegenden Arbeit wurden lediglich erste kinetische Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurden in der endlagerrelevanten Salzlauge unbefriedigende Ergebnisse für Uran-VI erzielt. Unter anaeroben Bedingungen kann davon ausgegangen werden, dass U-VI nicht zu U-IV reduziert wurde und in der hexavalenten Form wahrscheinlich auch keine Wechselwirkung mit dem Hydrotalkit eingeht. In zukünftigen Arbeiten soll daher gezielt mit tetravalenten Uranverbindungen gearbeitet werden.

4.2.14 Zusammenfassung für die Sorption kationischer Radionuklidspecies

Für das trivalente Am und Eu sowie für das tetravalente Th kann bezüglich der Wechselwirkung mit dem Mg-Al-Cl-Hydrotalkit in der endlagerrelevanten Salzlauge bei Raumtemperatur und unter anaeroben Bedingungen folgendes festgehalten werden:

- In allen Untersuchungen wird der Sorptionsgleichgewichtszustand bereits in wenigen Stunden erreicht.
- Alle ermittelten Sorptionsenergien deuten in allen Fällen auf das Vorliegen von Ionenaustauschreaktionen hin.
- Deutlich zeigt sich für die Sorption der kationischen Spezies die Abhängigkeit von dem pH-Wert. Je höher der pH-Wert, desto höhere Austauschkapazitäten werden erreicht. Dies wird besonders im Falle des Thoriums deutlich.

Im Hinblick auf eine mögliche Endlagerung in einem Salinar kann davon ausgegangen werden, dass die Radionuklide Am, Eu und Th mit dem entstehenden Mg-Al-Cl-Hydrotalkit eine Wechselwirkung eingehen. Diese Wechselwirkungen können, wie die Versuchsergebnisse zeigen, durch Ionenaustauschprozesse beschrieben werden. Deutlich muss aber hervorgehen werden, dass nicht nur diese Prozesse möglich sind, sondern auch bei veränderten Bedingungen durchaus Oberflächenkomplexierungsreaktionen und/oder Inkorporationen in die sekundären Phasen möglich sind.
In zukünftigen Arbeiten könnten Daten aus spektroskopischen Untersuchungen dazu beitragen, die molekulare Ebene der Prozesse zu beschreiben. Insbesondere wären hierzu Messungen mit der Laserfluoreszenzspektroskopie bzw. mit EXAFS von Interesse.

Des weiteren soll die irreversible Wechselwirkung der Radionuklide mit den sekundären Phasen, insbesondere mit dem Hydrotalkit, untersucht werden. Hierzu müsste gezeigt werden, dass das Radionuklid in die Gitterstruktur des Hydrotalkites eingebaut werden kann. Diese sehr interessanten und essentiellen Untersuchungen sind in zukünftigen Arbeiten als Schwerpunkt geplant. Es soll geklärt werden, welche dreiwertigen und zweiwertigen Radionuklide eingebaut werden können. Ist es sogar auch möglich, ein tetravalentes Element einzubauen? Erste Hinweise in der Literatur deuten dies an /27/.

In ersten Versuchen wurde bereits angetestet, ob es möglich ist, dass trivalente Aluminium durch das trivalente Europium auszutauschen. Aus ersten spektroskopischen Untersuchungen lässt sich ableiten, dass Europium sich in die Gitterstruktur des Mg-Al-Cl-Hydrotalkites eingebaut hat.

4.3 Inkorporationsuntersuchungen

In Lauge 2 korrodiert ein bestrahltes metallisches UAl_x-Al-Brennelement in Gegenwart von Eisen-II-Ionen vollständig innerhalb einiger Monate. Die Radionuklide wurden mobilisiert, dann aber teilweise wieder an den Korrosionsprodukten (sekundären Phasen) gebunden. Als ein kristalliner Phasenbestandteil konnte ein Mg-Al-Cl-Hydrotalkit identifiziert werden. Die selektiven Rückhalteeigenschaften für einige endlagerrelevanten Radionuklide wurden untersucht und sind in Kapitel 4.2 beschrieben. Neben diesem kristallinen Bestandteil bestehen die sekundären Phasen zu mindestens 50% aus amorphen Bestandteilen. Eine Identifizierung dieser amorphen Phasen wird in zukünftigen Arbeiten angestrebt. In wie weit nun diese amorphen Phasen, bzw. die Korrosionsprodukte in ihrer Gesamtheit für ausgewählte endlagerrelevante Radionuklide eine Rückhaltung ausüben, sollte gezielt untersucht werden. Im Vergleich zu den durchgeführten Sorptionsuntersuchungen müssen für die Inkorporationsuntersuchungen die folgenden Gesichtspunkte herausgestellt werden:

a.) die Sorptionsversuche sind bisher nur mit einem kristallinen Phasenbestandteil der Korrosionsprodukte, dem Mg-Al-Cl-Hydrotalkit, durchgeführt worden. Bei den Inkorporationsversuchen sind aber alle Korrosionsprodukte beteiligt.

b.) die Sorptionsversuche sind unter einer Argonschutzgasatmosphäre durchgeführt worden. Aufgrund der Eisenkorrosion stellten sich bei den Inkorporationsexperimenten zudem reduzierende Bedingungen ein.

c.) bei den Sorptionsexperimenten diente der kristalline Hydrotalkit als Feststoffmatrix und wurde zu Versuchsbeginn zugesetzt. Bei den Inkorporationsversuchen waren die Radionuklidspecies in Lösung vorhanden, während die Feststoffphasen durch Korrosionsprozesse erst entstanden sind. Daher kann es neben der Sorption an diesen Phasen unter diesen Bedingungen auch zu einem Einbau in die Gitterstruktur, sprich, es kann zu einer Inkorporation kommen.

Die ersten durchgeführten Versuchsansätze sind auf das System Aluminium-Eisen in den Formationswässern möglicher Endläger beschränkt worden. Aluminium wird mit dem Brennstoff (sowohl bei dem metallischen U/Al-Al-Brennelementtyp als auch bei dem U_3Si_2-Al-Brennelementtyp) verpresst und dient zusätzlich als Hüllmaterial. Eisen ist der Hauptwerkstoff des Brennelementkontainers und liegt unter reduzierenden Bedingungen in der divalenten Form vor. In zukünftigen Arbeiten sollen diese ersten Ansätze auf

unbestrahlten Brennstoff ausgeweitet werden. Dann käme Uran bzw. Uransilicid als Komponente hinzu.

4.3.1 Experimentelle Durchführung

Alle Versuche wurden unter einer Argonschutzgasatmosphäre bei 70 °C durchgeführt, wobei für die Versuche Nr. 1 bis Nr. 6 Dreihalskolben mit Rückflusskühler und für die Versuche Nr. 7 bis Nr. 10 Autoklaven als Reaktionsgefäße eingesetzt wurden. Bei jedem Versuchsansatz wurde das entsprechend der Tabelle 7 angegebene Formationswasser vorgelegt und dann wurden 2,5 g Eisen-II-Chlorid-Hexahydrat zugegeben. Nach vollständiger Auflösung des Eisenminerals wurden 1,25 g Aluminiumspäne und die Radionuklidlösung zugegeben. Nach vollständiger Korrosion der Aluminiumspäne (Zeitdauer ca. 8-12 Wochen) wurde die Lösung von den entstandenen Korrosionsprodukten separiert und über einen 450-nm-Filter filtriert. Alsdann wurden 50 µl des Filtrates zu 49,95 mL einer 0,1 M Salpetersäure gegeben und mittels ICP-OES auf Aluminium und Eisen untersucht. Die Radionuklidkonzentration des Filtrates wurde mittels der beta-Spektrometrie ermittelt. Die Korrosionsprodukte wurden nach Trocknung vollständig in einer 8 M Salpetersäure gelöst, und über einen 450 nm Filter filtriert. Die Elementanalyse des Filtrates wurde dann entsprechend der obigen Beschreibung durchgeführt.

Tabelle 7: Versuchsansätze zu den Inkorporationsuntersuchungen

Nr.	Wässer	Volumen	Nuklid	Nuklid-Spezifikation	Nuklid-Vol.	Gesamt-Volumen	Radionuklid-Konzentration im Gesamtvolumen
		[mL]			[mL]	[mL]	[mol/L]
1	Salzw.	100	I-129	I^-	4	104	1,77E-05
2	Salzw.	100	Tc-99	TcO_4^-	2	102	1,19E-05
3	Salzw.	100	Se-75	SeO_3^{2-}	4	104	1,32E-12
4	Salzw.	100	Am-241	Am^{3+}	2	102	2,68E-10
5	Salzw.	100	Pu-239/40	Pu^{4+}	2	102	1,67E-07
6	Salzw.	100	U-236	U^{6+}	2	102	6,49E-08
7	Granitw.	100	Pu-239/40	Pu^{4+}	2	102	1,67E-07
8	Tonw.	100	Pu-239/40	Pu^{4+}	2	102	1,67E-07
9	Granitw.	100	U-236	U^{6+}	2	102	6,49E-08
10	Tonw.	100	U-236	U^{6+}	2	102	6,49E-08
	Salzw.	entspricht Lauge 2					
	Granitw. entspricht Äspö-wasser						
	Tonw. entspricht Mont-Terri Wasser						

4.3.2 Ergebnisse für die anionischen Radionuklidspezies

Als anionische Radionuklidspecies wurden Iodid, Pertechnetat und Selenit eingesetzt. Der pH-Wert während und nach Abschluss der Versuchsreihe in Lauge 2 betrug 4,5. Die in Abbildung 66 angegebene Elementverteilung wurde nach Abschluss der Versuche ermittelt.
Deutlich sind Tendenzen zu erkennen, die wie folgt erklärt werden können:
Selenit wurde vollständig in den sekundären Phasen gefunden. Aufgrund der Ergebnisse aus den Sorptionsuntersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass Selenit in der Zwischenschicht des entstandenen Hydrotalkits vorliegt. **Pertechnetat** ist unter diesen Bedingungen nun auch quantitativ im Feststoff vorhanden. Für dieses Verhalten können zwei Erklärungen angegeben werden. Zum einen ist eine Reduktion des heptavalenten Pertechnetates nicht auszuschließen. Eine andere Wertigkeit bedingt ein anderes chemisches Verhalten und entsprechende schwerlösliche Technetiumphasen können ausfallen. Zum anderen liegt als Feststoffphase nicht nur eine einzige kristalline Verbindung vor, sondern zusätzlich amorphe Phasen, die als Sorbens dienen können. Diese zusätzlich amorphen Phasen sind ebenso wie der kristalline Mg-Al-Cl-Hydrotalkit jedoch nicht in der Lage**, Iodid** zu immobilisieren. Iodid muss als ein mobiles Radionuklid im Hinblick auf eine Endlagerung betrachtet werden.

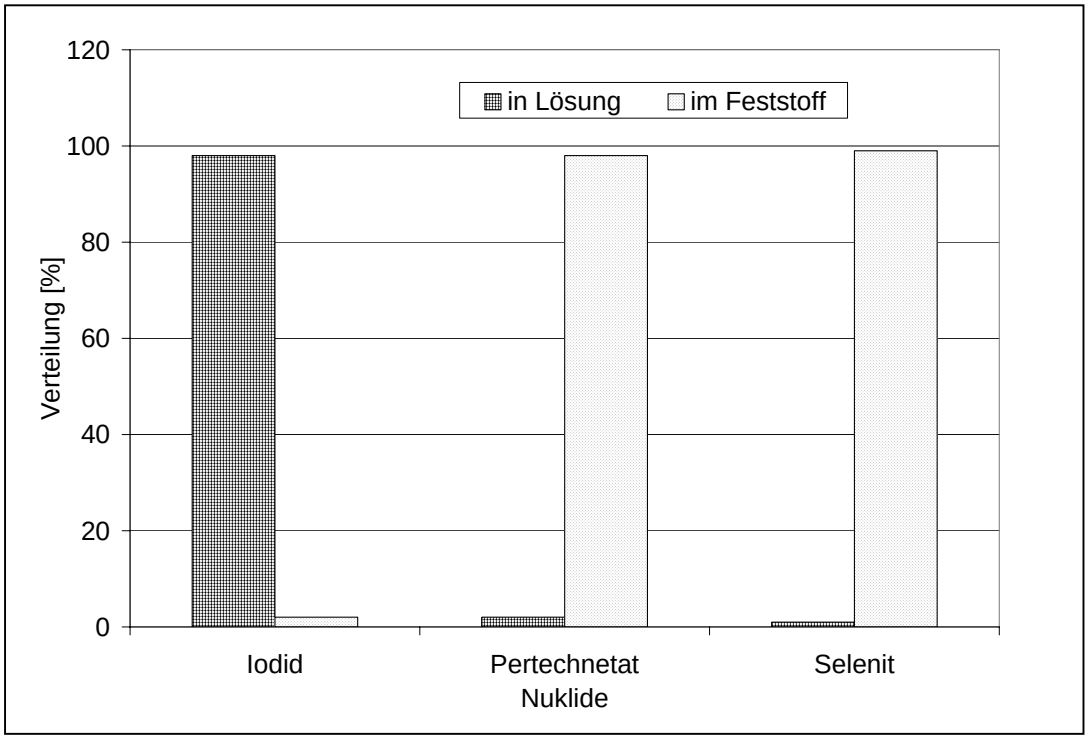


Abbildung 66: Prozentuale Aktivitätsverteilung der anionischen Radionuklidspezies in Lauge 2

4.3.3 Ergebnisse für die kationischen Radionuklidspezies

Als kationische Radionuklidspezies wurden Am^{3+}, Pu^{4+} und U^{6+} eingesetzt. Der pH-Wert während und nach Abschluss der Versuchsreihe in **Lauge 2** betrug 4,5. Wie in Abbildung 67 dargestellt, zeigen Am, Pu und U ein identisches Verhalten. Sie sind quantitativ in den Korrosionsprodukten vorhanden. Es ist zu erwarten, dass unter den reduzierenden Versuchsbedingungen hexavalente U-Verbindungen zu vierwertigen Verbindungen reduziert werden. Insbesondere diese vierwertigen Verbindungen sind schwer löslich. Dadurch kann das Verhalten von Uran beschrieben werden. Der vierwertige Zustand des Plutoniums kann teilweise unter diesen Bedingungen noch bis zur Dreiwertigkeit reduziert werden. Eigenständige Uran bzw. Plutoniumphasen sind wahrscheinlicher als Inkorporationen in eine Hydrotalkit-Struktur. Für Am gehen wir von einem anderen Verhalten aus. Am als trivalente Spezie könnte wie das dreiwertige Aluminium in eine Hydrotalkit-Struktur eingebaut, sprich inkorporiert werden. Natürlich sind auch Sorptionen dieser Radionuklidspezies an den Korrosionsprodukten möglich.



Abbildung 67: Prozentuale Aktivitätsverteilung der kationischen Radionuklidspezies in Lauge 2

Mit U und Pu wurden zusätzlich Versuche in **Mont-Terri Wasser** und in **Äspöwasser** durchgeführt. Der in Äspö-Wasser gemessene pH-Wert lag im Bereich um 3,6 und der in Mont-Terri Wasser gemessene Wert lag bei ca. 3,5. Für U und für Pu sind die ermittelten Verteilungen zwischen Lösung und Feststoff in Abbildung 68 dargestellt. Pu zeigt sowohl in Äspöwasser als auch in Mont-Terri-Wasser eine gewisse Mobilität (bis zu 10 %). Für U deutet sich in Äspöwasser mit ca. 8 % ebenfalls eine Mobilität an. Ob diese ersten Ergebnisse reproduzierbar sind, wird in zukünftigen Arbeiten überprüft.

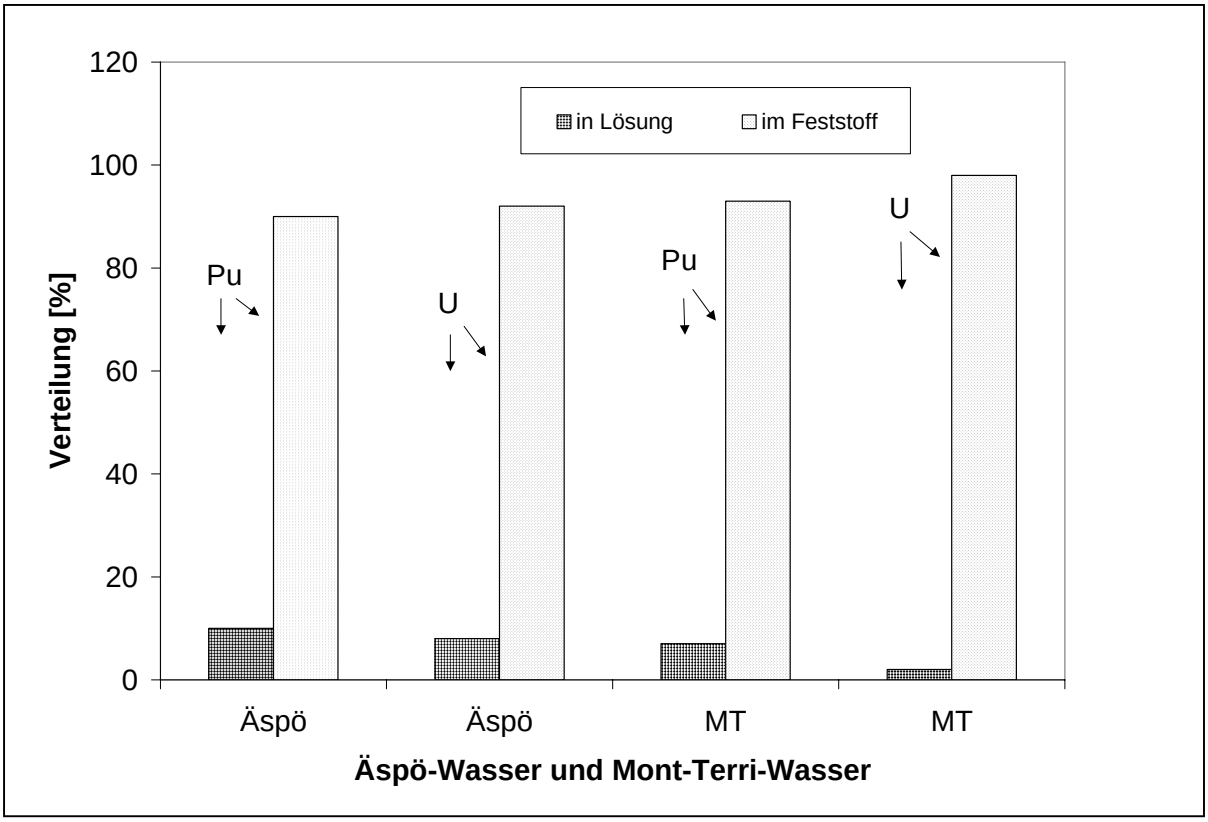


Abbildung 68: Prozentuale Verteilung von Uran und Plutonium in Äspö-Wasser und in Mont-Terri-Wasser

Grundsätzlich können für die Immobilität der Nuklide U und Pu die identischen Gründe, die bereits für die Ergebnisse in Lauge 2 erörtert wurden, angegeben werden. Da in diesen Medien nur bedingt ein Mg-Al-Cl-Hydrotalkit entstehen kann, ist dies ein weiteres Indiz dafür, dass Pu und U eigenständige schwerlösliche Phasen bilden. Des weiteren kann die Sorption an den sekundären Phasen nicht ausgeschlossen werden. Weitere Untersuchungen sollen folgen.

4.3.4 Zusammenfassung für die Inkorporationsuntersuchungen

Zusammenfassend können aus den ersten Ergebnissen der Inkorporationsuntersuchungen folgende Schlüsse gezogen werden:
Iodid als monovalente, anionische Spezies wird weder durch die kristalline Mg-Al-Cl-Hydrotalkitkomponente in schwach mineralisierten chloridhaltigen Lösungen (dies wurde durch die Sorptionsuntersuchungen gezeigt), noch durch die kristallinen und amorphen Korrosionsprodukte des Aluminiums, entstanden in der magnesiumchloridreichen Salzlauge in Gegenwart von Eisen-II Chlorid, zurückgehalten. Iodid kann und muss daher als mobiles Radionuklid betrachtet werden.

Das monovalente Anion Pertechnetat zeigte unter den Versuchsbedingungen der Inkorporation ein anderes Verhalten. Unter den reduzierenden Bedingungen ist eine Reduktion des heptavalenten Technetiums sehr wahrscheinlich und die Bildung von schwer löslichen Tc-II-Verbindungen möglich. Unter reduzierenden Bedingungen kann davon ausgegangen werden, dass Technetium nicht mobil sein wird und durch die Korrosionsprodukte zurückgehalten wird. Für zukünftige Arbeiten wäre eine Untersuchung mit dem kristallinen Mg-Al-Cl.-Hydrotalkit unter reduzierenden Bedingungen interessant.

Das divalente Anion Selenit wird vollständig durch die sekundären Phasen zurückgehalten. Inwieweit es in der Zwischenschicht des entstehenden Mg-Al-Cl-Hydrotalkites gebunden ist, soll in zukünftigen Arbeiten verifiziert werden. Auf jeden Fall kann unter den untersuchten Bedingungen Selenit als immobiles Anion angesehen werden.

Die Aktiniden U, Pu und U lagen in der magnesiumchloridreichen Salzlauge unter den anaeroben und reduzierenden Bedingungen immobilisiert vor. Identisch durchgeführte Versuche in den schwächer mineralisierten Wässern Mont Terri und Äspö zeigten identische Tendenzen. Die allerdings mit bis zu 10 % festgestellte Mobilisierung , insbesondere von Pu, sollte in zukünftigen Arbeiten verifiziert werden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die direkte Endlagerung bestrahlter Forschungsreaktor-Brennelemente wird in der Bundesrepublik Deutschland als möglicher Entsorgungsweg betrachtet. Tiefe geologische Formationen bestehend aus Salz, Ton oder aus Granit werden als Endläger diskutiert. In Ton- und in Granitformationen sind immer Porenwässer vorhanden, wogegen ein Wasserzutritt zu den trockenen Salzformationen als Störfallscenario betrachtet wird. Hinsichtlich einer Endlagerung stellen sich die Fragen, wie diese Formationswässer mit dem Brennelementkontainer und den Brennelementen wechselwirken und wenn es zur Korrosion kommt, wie sich die mobilisierten Radionuklide verhalten. Das Konzept einer sicheren Endlagerung sieht vor, dass auch für künftige Generationen keine Gefährdung vorhanden ist, d.h. es muss verhindert werden, dass mobilisierte Radionuklide in die Biosphäre eintreten können. Um erste Antworten zu diesem essentiellen Fragenkomplex geben zu können, sind die in diesem Bericht aufgeführten Untersuchungen durchgeführt worden.

So wird angestrebt, das Verhalten **unbestrahlter Forschungsreaktor-Brennelemente** in den **drei endlagerrelevanten Formationswässern** (Salzlauge 2, Granitwasser (Äspö-Typ), und Tonporenwasser (Mont-Terri-Typ)) in Gegenwart von Eisen (Hauptwerkstoff des Brennelementkontainers) bei 90 °C und unter anaeroben Bedingungen zu beschreiben. Als Forschungsreaktor-Brennelemente wurden Brennelemente mit metallischen U/Al-Al und U_3Si_2-Al Dispersionsbrennstoffen untersucht. Beide Brennstofftypen zeigten in dem jeweiligen Formationswasser ein ähnliches Verhalten. Innerhalb eines Jahres korrodierten alle Proben vollständig, und in den entstandenen Korrosionsprodukten konnten die Matrixelemente U, Si, und Al quantitativ nachgewiesen werden. Die aufgrund der Metallkorrosion gebildete Menge an Wasserstoff war in allen Formationswässern mit ca. 7,0E-05 mol/cm^2 gleich. Gegenüber den schwächer mineralisierten Wässern waren die in der Salzlauge ermittelten Korrosionsraten etwashöher. Dies kann mit der schnelleren Auflösung der Passivierungsschicht des Aluminiums, die durch die höhere Chloridkonzentration, den niedrigeren pH-Wert und durch die Bildung von Lokalelementen bedingt wird, erklärt werden. Im Hinblick auf eine Endlagerung stellen die Brennelemente also keine Barriere für eine Radionuklidrückhaltung dar. Vielmehr kann unter diesen Bedingungen kann von einer sofortigen Auflösung der Brennelemente ausgegangen werden.

Aus identisch durchgeführten Auslaugversuchen mit **bestrahlten Forschungsreaktor-Brennelementen** liegen zur Zeit noch zu wenige Daten vor, um hieraus belastbare Tendenzen

abzuleiten. Interessant wird es sein, für beide Brennelementtypen in den drei Formationswässern festzuhalten, wann welche Radionuklide in Lösung gehen, und nach vollständiger Korrosion der Brennelementproben die Einteilung von mobilen und immobilen Radionukliden zu ermitteln. Erstmalig könnte dann ein vollständiger Datensatz über das Verhalten der in diesen Brennelementtypen vorhandenen Radionuklide in diesen drei Formationswässern aufgestellt werden.

In der vorangegangenen Projektphase wurde beschrieben, dass ein bestrahltes, metallisches UAl_x-Al Brennelement in Salzlauge 2 in einigen Monaten vollständig korrodierte. In der vorliegenden Arbeit sollte der **Radionuklidgehalt der Korrosionsprodukte** ermittelt und das Verhalten der in den Korrosionsprodukten befindlichen Radionuklide gegenüber **veränderlichen geochemischen Bedingungen** untersucht werden. Es konnte festgestellt werden, dass die Elemente Cs, Sr und Tritium nur zu ca. 5 % in den Korrosionsprodukten (sekundären Phasen) enthalten und damit als mobile Radionuklide zu klassifizieren sind. Dagegen wurden die Aktiniden U, Am und Pu durch die sekundären Phasen größtenteils immobilisiert.

Änderungen der geochemischen Bedingungen wurden durch Variationen der Ionenstärke der umgebenen Salzlauge simuliert. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass es dadurch zu Phasenumwandlungsprozessen kommt. Zudem konnten aus technischen Gründen diese Versuche nur unter aeroben Bedingungen durchgeführt werden. Insbesondere der Wechsel von anaeroben zu aeroben Bedingungen führte zur Mobilisierung der Aktiniden Am und U. Für Uran, welches unter den anaeroben Bedingungen in vierwertiger Form vorliegt, kann davon ausgegangen werden, dass nun vermehrt leichtlösliche hexavalente Verbindungen gebildet werden. Für Am ist die Bildung leicht löslicher Carbonylkomplex-Verbindungen nicht auszuschließen. Die beobachtete Immobilität für Pu kann aufgrund gebildeter schwerlöslicher Hydroxy-Oxy-Polymere erklärt werden.

Erste Anstrengungen wurden bereits in der letzten Projektphase unternommen, die sekundären Phasen, die bei der vollständigen Korrosion eines unbestrahlten UAl_x-Al Brennelementes in Salzlauge 2 entstanden sind, zu charakterisieren. Ein **Mg-Al-Cl-Hydrotalkit** konnte als kristalliner Phasenbestandteil identifiziert werden. In der vorliegenden Arbeit wurde eine selektive Synthese entwickelt und ein vollständiger

analytischer Datensatz ermittelt. Dann wurden **Sorptionsuntersuchungen** mit endlagerrelevanten Radionukliden in der endlagerrelevanten Salzlauge 2 durchgeführt. Für anionische Radionuklidspezies können Sorptionen dadurch zustande kommen, dass sie das in der Zwischenschicht befindliche Chlorid verdrängen. Es wurden zwei monovalente und ein divalentes Anion eingesetzt. Für die monovalenten Radionuklidspezies Iodid und Pertechnetat übte der Mg-Al-Cl-Hydrotalkit unter den gewählten anaeroben Versuchsbedingungen in der endlagerrelevanten Salzlauge 2 keine Rückhaltung aus. Das in hoher Konzentration vorhandene monovalente Chlorid besitzt eindeutig eine höhere Affinität zum Mg-Al-Cl-Hydrotalkit. Dagegen wurde für das divalente Selenit eine Rückhaltung festgestellt.
Neben diesen anionischen Radionuklidspezies wurden folgende kationischen Radionuklidspezies untersucht: das monovalente Cs, das divalente Sr, die trivalenten Elemente Eu und Am , das tetravalente Th und das hexavalente U. Kationische Radionuklidspezies können an den Hydroxylgruppen binden, indem sie die Protonen verdrängen. Für Cs und Sr wurde keine Sorption mit dem Mg-Al-Cl-Hydrotalkit beobachtet. Für Eu, Am und Th übte der Hydrotalkit dagegen eine Rückhaltung aus. Die Sorptionsenergien konnten bestimmt werden und liegen im Bereich von Ionenaustauschprozessen. Das hexavalente U geht mit dem Mg-Al-Cl-Hydrotalkit keine Wechselwirkung ein. Interessant werden Versuche mit tetravalentem U sein, wobei dann zu klären ist, ob Uran sorbiert oder eigene Phasen ausbildet.

Neben diesen gezielten Sorptionsuntersuchungen wurden zudem Experimente durchgeführt, die einen näheren Bezug zum Endlagerszenario aufweisen. Es wurde untersucht, welche Immobilisierungen für die oben genannten anionischen **Radionuklidspezies** sowie für U-VI, Am-III und für Pu-IV erreicht werden können, wenn diese in einem **endlagerrelevanten Formationswasser** vorliegen in denen Eisen-II-Ionen und eine Aluminiumprobe (Hüllmaterial der Brennelemente) zugesetzt werden. Die stattfindende Korrosion bedingt in der Salzlauge die Bildung des Mg-Al-Cl-Hydrotalkites, gleichzeitig entstehen weitere kristalline, aber auch amorphe Phasen, die identifiziert werden müssen. Dies gilt auch für die sekundären Phasen, die in den schwächer mineralisierten Formationswässern entstehen. Ein weiterer Unterschied zu den Sorptionsuntersuchungen ist, dass die Korrosion reduzierende Bedingungen hervorruft. Die Ergebnisse zeigten, dass unter diesen Bedingungen nun kein Pertechnetat und kein U-VI in Lösung nachgewiesen werden konnte. Beide Elemente wurden reduziert und bilden dann schwerlösliche Verbindungen, sorbieren oder werden inkorporiert. Iodid blieb als einziges Element mobil.

Aus den vorliegenden Ergebnissen wird deutlich, dass das Verhalten der Radionuklide im Nahfeld maßgeblich von deren Valenzen bestimmt wird, die wiederum durch das geochemische Umfeld geprägt werden. Im Hinblick auf das Verhalten der Radionuklide ist es also nicht gleich, ob sich aerobe, anaerobe oder reduzierende Bedingungen einstellen. Des weiteren kommt im Nahfeldbereich den sekundären Phasen eine besondere Bedeutung zu, denn unter den Bedingungen einer Endlagerung und mit der Annahme, dass genügend Wasser vorhanden ist, damit es in den drei Endlagerformationen zur vollständigen Korrosion der Brennelementbehälter und der Brennelemente kommt, stellen die sekundären Phasen die erste Barriere dar, um mobilisierte Radionuklide zu immobilisieren.

Aus der Gesamtbetrachtung des jetzigen Kenntnissstandes leitet sich für zukünftige Arbeiten die folgenden Themenkomplexe ab:

Das Korrosionsverhalten der bestrahlten Dispersionsbrennstoffe (UAl_x-Al und U_3Si_2-Al) in den drei Formationswässern soll beschrieben werden. Es soll festgehalten werden, wann welches Radionuklid mobilisiert wird und welche Radionuklide nach vollständiger Korrosion mobil oder immobil vorliegen. Um diese Ergebnisse „chemisch“ erklären zu können, ist es zwingend erforderlich, die Identifizierungen der Phasenbestandteile der Korrosionsprodukte durchzuführen. Weiterhin sollte die Stabilität dieser Phasen in einem sich ändernden geochemischen Umfeld untersucht und beschrieben werden. Hierauf aufbauend sollen dann die Wechselwirkungen zwischen diesen Phasen und den Radionukliden untersucht werden. Die Frage, ob diese Wechselwirkungen durch eine reversible Sorption oder durch eine irreversible Inkorporation zu beschreiben sind, müssen beantwortet werden, denn bei einer Inkorporation wird das Radionuklid nur dann wieder mobilisiert, wenn sich die Wirtsphase auflöst, d.h. hier sind Kenntnisse über das Löslichkeitsprodukt erforderlich.

Diese zukünftigen Arbeiten sind aus unsere Sicht erforderlich, damit verlässliche Aussagen über das langfristige Verhalten mobilisierter Radionuklide im Nahfeld eines Endlagers möglich sind.

6. Literatur

/1/ www.bfs.de/kerntechnik

/2/ Thamm, G.,
Disposal of Irradiated Elements from German Research Reactors- Status and Outlook;
Trans. Int. Conf. Research reactor Fuel management (RRFM 1999) , 30-3-1999

/3/ www.bfs.de/endlager

/4/ Brücher, H., Curtius, H., Fachinger, J. Kaiser, G., Mazeina, L., Nau, K.,
Untersuchungen zur Radionuklidfreisetzung und zum Korrosionsverhalten von bestrahltem Kernbrennstoff aus Forschungsreaktoren unter Endlagerbedingungen,
Berichte des Forschungszentrums Jülich, 4104, ISSN 0944-2952, (2003)

/5/ Brücher, H., Rainer, H., Fachinger, J. Kaiser, G., Syuhada, I., Zschunke, S., Nau, K.,
Untersuchungen zur Radionuklidfreisetzung durch Einwirkung konzentrierter Salzlaugen auf Alu-MTR-Brennelemente,
Berichte des Forschungszentrums Jülich, 3594, ISSN 0944-2952, (1998)

/6/ Atkins, P. W.,
Physical Chemistry,
Oxford University Press, 1986

/7/ Holleman, A.F. , Wiberg, E.,
Lehrbuch der Anorganischen Chemie,
Walter de Gruyter-Berlin-New York 1976

/8/ Grambow, B., Müller, R.,
Chemistry of Glass Corrosion in High Saline Brines,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 176, 229-240, (1990)

/9/ Duff, C. M., Coughlin, J. U., Hunter, D. B.,
Uranium co-precipitation with iron oxide minerals,
Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 66, 3533-3547,(2002)

/10/ Schmidt, M.,
Anorganische Chemie, Band 2,
Bibliographisches Institut Mannheim/Wien/Zürich, 1984, ISBN 3-411-00150-X

/11/ Choppin, G. R., Bond, A.H., Hromadka, P. M.,
Redox speciation of plutonium,
Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 219, 203-210, (1997)

/12/ Kümmel, R., Worch, E.,
Adsorption aus wässriger Lösung,
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1990,
ISBN 3-342-00421-5

/13/ Allmann, R.,
Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen $[Me(II)_{1-x} Me(III)_x (OH)_2]^{x+}$,
Chimia, Vol. 24, 99-108, (1970)

/14/ Rennemann, F.,
Untersuchung zur Protonenmobilität in synthetischen Hydrotalkiten,
Dissertation, Universität Mainz, 1997

/15/ Weiss A., Toth E.,
Untersuchungen zur Synthese, Quellungseigenschaften und Anionenaustausch von kristallchemisch modifizierten Doppelhydroxiden vom Hydrotalkit-Typ.
Jahrestagung der DTTG-Freiberg, 267-276, (1996).

/16/ López, T., Bosch, P., Asomoza, M., Gómez, R., Ramos, E.,
DTA-TGA and FTIR spectroscopies of sol-gel hydrotalcites: aluminium source effect on physicochemical properties,
Materials Letters, Vol. 31, 311-316, (1997)

/17/ Olsbye, U., Akporiaye, D., Rytter, E., Ronnekleiv, M., Tangstad, E.,
On the stability of mixed M^{2+} / M^{3+} *oxides*
Applied catalysis Vol. 224, 39-49, (2002)

/18/ Miyata, S.,
The synthesis of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties
Clays and Clay Minerals, Vol. 31, 369-375 (1975)

/19/ Seidel, M.,
Sorption von Metallen und Halbmetallen an Sedimenten im bergbaulich beeinflussten Feuchtgebiet Lengenfeld/Vogtland,
Institut für Geologie, Technische Universität Bergakademie Freiberg,
Freiberg On-line, Geoscience Vol. 8.

/20/ a.) Giles, C.H., Mac Ewan, T. H., Nakhwa, S. N., Smith, D.,
Studies in Adsorption. Part XI, A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanism and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids,
Proc. 2nd Internat. Congr. Surface Activity, Vol. 3, 3973-3993, (1960)

b.) Lang, H., Wolfum, C.,
Nuclide sorption on heterogeneous natural surfaces,
Water-Rock Interaction, Miles, 1989 Balkema, Rotterdam, ISBN 90 6191 970 3

/21/ Khan S.A., Reman R.-U. & Khan M.A.,
Adsorption of Cs(I), Sr(II) and Co(II) on Al_2O_3,
Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 190, 81-96, (1995)

/22/ H. Curtius, Z. Kattilparampil,
Sorption of iodine on Mg-Al-double layered hydroxide,
Clay Minerals, Vol.40, 455-461, (2005)

/23/ H. Curtius, D. Wellens, R. Odoj,
Sorption of Technetate on Mg-Al-Layered Double Hydroxide,
Advances in Nuclear and Radiochemistry , S.M. Qaim , H.H. Coenen, Vol. 3, 593-595, (2004) Sixth International Conference on Nuclear and Radiochemistry, NRC 6,

/24/ Ulibarri, M. A., Pavlovic, I., Barriga, C., Hermosín, M.C., Cornejo, J.,
Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crytallinity,
Applied Clay Science, Vol. 18, 17-27, (2001)

/25/ Das, J., Patra, B.S., Baliarsingh, N., Parida, K.M.,
Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions,
Applied Clay Science, Vol. 32, 252-260, (2006)

/26/ Baes, C. F., Mesmer, R. E.,
The Hydrolysis of Cations,
John Wiley & Sons ,(1976), ISBN O-471-03985-3

/27/ Velu, S., Suzuki, K., Ohashi, F., Tomuta, T.,
Synthesis of new Sn incorporated layered double hydroxides and their evolution to mixed oxides
Materials Research Bulletin, Vol. 34, 1707-1717, (1999)

7. Anhang

7.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Druckaufbau für die FR-Brennelemente in Mont-Terri-Wasser

Abbildung 2: Schematische Zeichnung eines Glasautoklaven

Abbildung 3: Versuchseinrichtung für die Auslaugversuche mit unbestrahlten FR-Brennelementen

Abbildung 4: Druckentwicklung für die Auslaugversuche in Mont-Terri Wasser

Abbildung 5: Druckentwicklung für die Auslaugversuche in Salzlauge (Lauge 2)

Abbildung 6: Druckentwicklung für die Auslaugversuche in Äspö-Wasser

Abbildung 7: pH-Entwicklung während der BE-Korrosion in Mont-Terri-Wasser

Abbildung 8: pH-Entwicklung während der BE-Korrosion in Lauge 2

Abbildung 9: pH-Entwicklung während der BE-Korrosion in Äspö-Wasser

Abbildung 10: FOI für Eisen im Verlauf der Auslaugversuche in Lauge 2

Abbildung 11: FOI für Eisen im Verlauf der Auslaugversuche in Mont-Terri-Wasser

Abbildung 12: FOI für Eisen im Verlauf der Auslaugversuche in Äspö-Wasser

Abbildung 13: Versuchseinrichtung für die Remobilisierungsversuche

Abbildung 14: Radionuklidverteilung nach der vollständigen Korrosion eines U/Al-Al-Brennelementes in Lauge 2

Abbildung 15: Remobilisierungsraten für die Aktiniden U, Am, und Pu in Lauge 2

Abbildung 16: Remobilisierungsraten für HTO, Sr und Cs in Lauge 2

Abbildung 17: Remobilisierungsraten für Uran in Medien unterschiedlicher Ionenstärke

Abbildung 18: Remobilisierungsraten für Plutonium in Medien unterschiedlicher Ionenstärke

Abbildung 19: Schematische Darstellung eines $[Mg_2Al(OH)_8]^+ Cl^- 3 H_2O$ Hydrotalkit-Types

Abbildung 20: Thermogravimetrische und differenzkalorimetrische Aufnahme eines synthetisierten Mg-Al-Cl-Hydrotalkites
Aufnahme 21: REM Aufnahme eines synthetisierten Mg-Al-Cl-Hydrotalkites
Aufnahme 22: IR Aufnahme eines synthetisierten Mg-Al-Cl-Hydrotalkites
Abbildung 23: XRD Aufnahme eines synthetisierten Mg-Al-Cl-Hydrotalkites
Abbildung 24: Ermittelte Korngrößenverteilung eines synthetisiertenHydrotalkites
Abbildung 25: Schematische Übersicht über die Sorptionsprozesse
Abbildung 26: Kinetik der Sorption für Iodid in Wasser
Abbildung 27: Kinetik der Sorption für Iodid in 0,01 M $MgCl_2$-Lösung
Abbildung 28: Kinetik der Sorption für Iodid in 0,1 M $MgCl_2$-Lösung
Abbildung 29: Isothermen für die Sorption von Iodid in Wasser und in einer 0,01 M $MgCl_2$-Lösung
Abbildung 30: Freundlich-Funktionen für die Sorption von Iodid in Wasser und in einer 0,01 M $MgCl_2$-Lösung
Abbildung 31: D-R-Plots für die Sorption von Iodid in Wasser und in einer 0,01 M $MgCl_2$-Lösung
Abbildung 32: Kinetik für die Sorption von Pertechnetat in Wasser
Abbildung 33: Kinetik für die Sorption von Pertechnetat in einer 0,01 m $MgCl_2$-Lösung
Abbildung 34: Sorptionsisothermen für Pertechnetat in Wasser und in einer 0,01 M $MgCl_2$-Lösung
Abbildung 35: Freundlich-Funktionen für die Sorption von Pertechnetat in Wasser und in einer 0,01 M $MgCl_2$-Lösung
Abbildung 36: D-R-Plots für die Sorption von Pertechnetat in Wasser und in einer 0,01 M $MgCl_2$-Lösung
Abbildung 37: Kinetik der Sorption für Selenit in Wasser
Abbildung 38: Kinetik der Sorption für Selenit in Lauge 2
Abbildung 39: Sorptionsisotherme für Selenit in Wasser
Abbildung 40: Sorptionsisotherme für Selenit in Lauge 2
Abbildung 41: Sorptionsisotherme für Selenit in einer 0,01 M $MgCl_2$-Lösung
Abbildung 42: Freundlich-Funktion für Selenit in Lauge 2
Abbildung 43: D-R-Plot für Selenit in Lauge 2
Abbildung 44: Freundlich-Funktion für die Sorption von Selenit in einer 0,01 M $MgCl_2$-Lösung

Abbildung 45: D-R-Plot für die Sorption von Selenit in einer 0,01 M $MgCl_2$-Lösung
Abbildung 46: Kinetik für die Sorption von Am in Lauge 2 mit einem Feststoff/Volumen-Verhältnis von 10 g/L
Abbildung 47: Kinetik für die Sorption von Am in Lauge 2 mit einem Feststoff/Volumen-Verhältnis von 0,1 g/L
Abbildung 48: Kinetische Messreihen für die Sorption von Am in unterschiedlichen pH-Bereichen mit einer Hydrotalkit-Konzentration von 0,1 g/L
Abbildung 49: Isotherme für Am mit einer Hydrotalkit-Konzentration von 10 g/L
Abbildung 50: Isotherme für Am mit einer Hydrotalkit-Konzentration von 0,1 g/L
Abbildung 51: Freundlich-Funktionen für die Sorption von Am
Abbildung 52: D-R-Plots für die Sorption von Am
Abbildung 53: Kinetik für die Sorption von Eu mit einer Hydrotalkit-Konzentration von 10 g/L
Abbildung 54: Kinetik für die Sorption von Eu mit einer Hydrotalkit-Konzentration von 0,1 g/L
Abbildung 55: Adsorptionsisotherme für Eu mit einer Hydrotalkit-Konzentration von 10 g/L
Abbildung 56: Isotherme für Eu mit einer Hydrotalkit-Konzentration von 0,1 g/L
Abbildung 57: Freundlich-Funktionen für Eu
Abbildung 58: D-R-Plots für die Sorptionen für Eu
Abbildung 59: Kinetik der Sorption für ^{230}Th für eine Hydrotalkit-Konzentration von 10 g/L
Abbildung 60: Kinetik der Sorption für ^{230}Th für eine Hydrotalkit-Konzentration von 0,1 g/L
Abbildung 61: Sorptionsisotherme für eine Hydrotalkit-Konzentration von 10 g/L
Abbildung 62: Sorptionsisotherme für eine Hydrotalkit-Konzentration von 0,1 g/L
Abbildung 63: Freundlich-Funktion für eine Hydrotalkit-Konzentration von 10 g/L
Abbildung 64: Freundlich-Funktion für eine Hydrotalkit-Konzentration von 0,1 g/L
Abbildung 65: D-R-Funktionen für die Sorption von Th
Abbildung 66: Prozentuale Aktivitätsverteilung der anionischen Radionuklidspezies in Lauge 2
Abbildung 67: Prozentuale Aktivitätsverteilung der kationischen Radionuklidspezies in Lauge 2

Abbildung 68: Prozentuale Verteilung von Uran und Plutonium in Äspö-Wasser und in Mont-Terri-Wasser
Abbildung 69: Darstellung eines Brennelementes aus dem FRM-II-Reaktor
Abbildung 70: Darstellung eines DIDO-Brennelementes im ursprünglichen (oben) und im geschnittenen Zustand (unten)

7.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Versuchsansätze mit bestrahlten FR-Brennelementen

Tabelle 2: Versuchsansätze mit unbestrahlten FR-Brennelementen

Tabelle 3: Volumetrische Daten und Gewichtsangaben zu den Referenz-Aliquoten

Tabelle 4: Radionuklidinventar und Aluminiumgehalt der Aliquote

Tabelle 5: Daten zu den anionischen Radionuklidspecies aus zertifizierten Lösungen

Tabelle 6: Daten zu den kationischen Radionuklidspecies aus zertifizierten Lösungen

Tabelle 7: Versuchsansätze zu den Inkorporationsuntersuchungen

Tabelle 8: Zusammensetzung der Lauge 2 bei 25 °C

Tabelle 9: Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes der Lauge 2

Tabelle 10: Elementkonzentration in mg/Liter des Äspö-Wassers

Tabelle 11: Salzkonzentration in Gramm pro Liter für den Standard-Typ A1, Mont-Terri Opalinustonwassser

Tabelle 12 Radionuklidinventar eines Brennelementstreifens im Zeitverlauf über 15 Jahren, Entladung: 17.06.1990, Abbrand: 54%, Aktivitätsangaben in Bq

Tabelle 13: Aktivitätsangaben für die gamma-Strahler (Bezugsdatum: 11.10.1986) bestrahlter Uransilizid-Brennelementstreifen

7.3 Abkürzungen

AK HAW:	Arbeitskreis High Active Waste
BE:	Brennelement
DIDO:	Deuterium-Deuterium-Oxygenium reactor
DOC:	Dissolved Organic Carbon
FIAP:	Fraction of Inventory in Aqueous Phase
FIGP:	Fraction of Inventory in Gaseous Phase
FISP:	Fraction of Inventory in Solid Phase
FR:	Forschungsreaktor
FR-BE:	Forschungsreaktorbrennelement
FRJ-2:	Forschungsreaktor Jülich 2 Typ DIDO
FRM-II:	Forschungsreaktor München 2
FZJ:	Forschungszentrum Jülich GmbH
GGG40:	Globulärer Graphitgrauguss
HEU:	High Enriched Uranium
LEU:	Low Enriched Uranium
LWR:	Leichtwasserreaktor
MTR:	Materialtestreaktor
MTR-BE:	Materialtestreaktor-Brennelement
NAGRA:	Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle (Schweiz)
RFR:	Rossendorfer Forschungsreaktor
SEM:	Scanning Electron Microscopy
SUR:	Siemens Unterrichtsreaktor
TOC:	Total Organic Carbon
TRIGA	Training, Research, Isotopes, General Atomics (Forschungsreaktor-Typ)
VKTA	Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V.
XRD:	X-Ray Diffraction

7.4 Liste aller verwendeten Chemikalien und Geräte

Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien hatten p.A.-Qualität und wurden von den Firmen Merck, Fluka oder Riedel-de Haen bezogen.

Aceton
Aluminiumnitrat
Ammoniumdihydrogenphosphat
Ammoniummolybdophosphat, Fa. Biorad
Ammoniumthiocyanat
Ascorbinsäure
Bathophenanthrolin
Borsäure
Calciumdichloriddihydrat
Calciumsulfatdihydrat
Chloroform
Eisen
Eisen(II)chloridtetrahydrat
Eisen(III)chloridhexahydrat
Flusssäure 40%
Hydroxylaminhydrochlorid
8-Hydroxychinolin
Instagel+, Fa. Packard
Kaliumchlorid
Kaliumsulfat
Magnesiumchloridhexahydrat
Magnesiumsulfatheptahydrat
Natriumacetat
Natriumcarbonat
Natriumfluorid
Natriumhydrogencarbonat
Natriumhydroxid
Natriumnitrit
Natriumsulfat
n-Octyl-phenyl-(N,N)-diisobutylcarbamoyl-phosphinoxid, Fa. Eichrom
Oxalsäure
Pufferlösung pH 3
Pufferlösung pH 7
Pufferlösung pH 10
1-Propanol
Salpetersäure 65 %
Salzsäure 12%
Sr-Resin™, Fa. Eichrom
Sulfanilsäure
TEVA- Resin™, Fa. Eichrom
Thenoyltrifluoroaceton
Toluol
Tributylphosphat
Tri-n-octylphosphinoxid
TRU- Resin™, Fa. Eichrom
UTEVA- Resin™, Fa. Eichrom
Wasserstoffperoxid 30%
Xylol

Geräte

Gerät	Bezugsquelle
Trockenschrank:	Fa. Heraeus
Ultraschall-Reinigungsgerät:	Fa. Bandelin GmbH & Co, Berlin
pH-Messgerät:	Fa. Methrom
pH- Elektrode,Ross-Einstabmesskette,:	Fa. Orion
Eh-Elektrode, kombinierte Platinelektrode	Fa. Metrohm
Photometer Cadas 100	Fa. Dr. Lange
Rasterelektronenmikroskop (REM), SEM 840 mit angeschlossener EDX-Einheit Tracor Northern 5502 (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)	Fa. Jeol
Mixerstab (T8 Ultra-Turax)	Fa. IKA-Werke
Zentrifuge Hettich EBA 3S, 8x15 Rotor	Fa. Faust
Automatische Pipette EDP, 2500 µl	Fa. Kleinfeld
Waage, Modell MP-3000	Fa. YMC Europa GmbH
Gaschromatographie: SiChromat 2 Trennsäulen: Porapak QS	Fa. Siemens
LSC-Messgerät, TRI-CARB 2770 TR/SC	Fa. Canberra-Packard
Titrationsprozessor, Titrino 706	Fa. Methrom
BET (N_2); Quantosorb Junior	Fa. Quantochrom
XRD, Stoe-Stadi-Diffraktometer, Rad.: CuKa 1; λ = 1,5405	Fa. STOE
FT-IR, Equinox	Fa. Bruker
Alpha-Spektrometrie, Gitterionisationskammer	Fa. MAB, München
Granulometer, Cilas 920	Fa. Quantachrom
ICP-OES: Elan 6100 DRC	Fa. Perkin Elmer

7.5 Standardlösungen

Die verwendeten Radionuklide wurden aus sogenannten „Stocklösungen“ entnommen, die aus zertifizierten Standardlösungen (M. Blaseg GmbH ,Isotopen Dienst) hergestellt wurden.

7.6 Strukturmaterial

Als Strukturmaterial wurde Aluminium 99,5 mit den Abmessungen 40 x 20 x1,5 mm verwendet.

7.7 Unbestrahlte Brennelement-Abschnitte

Unbestrahlte metallische U/Al-Al-Brennelement-Stücke mit den Abmessungen 20 x 28 x 1,5 mm wurden verwendet. Ein solcher Abschnitt besitzt im Mittel ein Gewicht von ca. 2 g. Der Gewichtsanteil für Uran-Gesamt beträgt 0,12 g, wobei 0,107g des Gewichtes ^{235}U zuzuschreiben ist (die Anreicherung an ^{235}U liegt bei 90%). Aluminium stellt mit 1,88 g die Restmenge.

Unbestrahlte U_3Si_2-Al Brennelement-Stücke mit den Abmessungen 40 x 20 x 1,36 mm wurden verwendet. Das Gewicht beträgt im Mittel 4 g. Der Gewichtsanteil für Uran-gesamt beträgt 1,44 g, wobei ^{235}U nur ca. 0,003 g ausmacht (^{235}U Anreicherung liegt nur bei 0,21 %). Der Siliziumanteil macht ca. 0,255 g. Für Aluminium kann eine Gewichtsmenge von ca. 2,2 g angegeben werden, wobei die Mengen an Aluminium aus der AlFeNi-Deckschicht nicht berücksichtigt wurden.

7.8 Zusätze

Als Zusätze wurde Eisen-II-chloridhexahydrat verwendet.

7.9 Sorbentien

Für die Sorptionsuntersuchungen wurde der synthetisierte Mg-Al-Cl-Hydrotalkit verwendet.

7.10 Herstellung und Zusammensetzung der verwendeten Salzlauge, des Granitwassers und des Tonporenwassers

7.10.1 Lauge 2 ($MgCl_2$-reiche Lauge)

937,08 g Magnesiumdichloridhexahydrat wird in einen 1-L-Messkolben mit ca. 300 mL Wasser überführt, auf 80°C erwärmt und so lange gerührt, bis der größte Teil des Magnesiumchlorids gelöst ist. Dann werden 0,126 g Magnesiumsulfatheptahydrat, 4,13 g Natriumchlorid, 1,42 g Kaliumchlorid und 39,68 g Calciumdichloriddihydrat der Lösung zugefügt. Nach ca. drei Stunden wird die Lösung vollständig klar. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das restliche Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt.
Die Zusammensetzung der Lösung 2 und die Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes sind in Tabelle 8 und 9 angegeben.

Tabelle 8 Zusammensetzung der Lauge 2 bei 25°C

Salze	Konzentration [Mol/1000 Mol H_2O]
NaCl	1,49
KCl	0,40
$MgCl_2$	97,21
$CaCl_2$	5,68
$CaSO_4$	0,01

Tabelle 9: Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes der Lauge 2

Temperatur [°C]	25	40	55	70	85
pH-Wert	4,52	4,17	4,14	3,97	3,61

7.10.2 Granitwasser (Äspö-Wasser)

Das Granitwasser (Typ Äspö) wurde uns direkt aus Schweden aus dem Untertagelabor in Äspö durch Herrn Dr. Christer Svemar zur Verfügung gestellt. Das Wasser wurde aus einer Tiefe von 420 m am 21.09.2004 entnommen und besitzt die in Tabelle 10 angegebenen Elementkonzentrationen, den aufgeführten pH-Wert und die entsprechende elektrische Leitfähigkeit.

Tabelle 10 Elementkonzentrationen in mg/Liter des Äspö-Wassers

Na	K	Ca	Mg	HCO3	Cl	SO4	Br	Si	Fe	Mn	Li	**COND(mS/m)**
1480	29,3	611	106	170	3360	325	29,8	5,63	0,843	0,59	0,407	**1020**

pH	F	DOC	NO2_N	NO3_N	NH4_N	I	PO4_P	Sr	S2
7,45	1,45	5,6	0,0003	0,0006	0,943	0,182	0,0013	5,08	0,093

7.10.3 Tonporenwasser (Mont- Terri Opalinustonwasser)

Eine Anweisung zur Herstellung von Mont-Terri Opalinustonwasser des Standard-Typs A1 wurde uns von Herrn Dr. Sven Hagemann (GRS-Braunschweig) auf Basis eines technischen Berichtes des Mont Terri Projektes (TN 99-31) zur Verfügung gestellt. Die in Tabelle 11 angegebenen Salze wurden in einem Liter deionisierten Wasser bei Raumtemperatur in einer Inertgas-Atmosphäre gelöst. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von konz. Salzsäure bzw. konz. Natronlauge auf 7,6 eingestellt.

Tabelle 11 Salzkonzentrationen in Gramm pro Liter für den Standard-Typ A1, Mont-Terri Opalinustonwasser

NaCl	KCl	$MgCl_2 \cdot 6\ H_2O$	$CaCl_2 \cdot 2\ H_2O$	$SrCl_2 \cdot 6\ H_2O$	Na_2SO_4	$NaHCO_3$
12,380	0,120	3,436	3,788	0,134	2,00	0,05

7.11 Analytische Verfahren

7.11.1 Probenvorbereitung in den Heißen Zellen

Bei den Auslaugversuchen mit den bestrahlten Brennelementen wurden bei jeder Probenahme 5 mL entnommen. Diese 5 mL wurden sogleich unter einer Argonatmosphäre über einen 450-nm-Filter filtriert. Alsdann erfolgten eine pH- und Eh-Messung. Nach erfolgter Messung wurden aus dem Filtrat ein Milliliter entnommen und dieser mit 9 mL einer 0,1 M Salpetersäure verdünnt. Die Probe wurde anschließend aus der Heißen Zelle ausgeschleust und die nachfolgend aufgelisteten Elemente wurden bestimmt.

7.11.2 Bestimmung der Radionuklide $^{134/137}Cs$, ^{60}Co, $^{154/155}Eu$, ^{144}Ce

Eine Probe mit dem Volumen von 10 mL wurde γ-spektrometrisch vermessen. Als Ergebnis ergab sich die Aktivität des Cäsiums. Da Cäsium als Hauptaktivitätsträger Signale der anderen Radionuklide überdeckt, erfolgte eine Abtrennung des Cäsiums mit Hilfe eines Kationenaustauschers. Hierzu wurden die 10-mL-Probenlösung zu 3 g Ammoniummolybdatophosphat (AMP) gegeben und mit 6,7 mL konzentrierter Salpetersäure versetzt. Es wurde kurz geschüttelt, und nach 24 Stunden Standzeit bei Raumtemperatur erfolgte die Abtrennung des AMPs mittels Filtration (450-nm-Filter). 10 mL dieser Lösung wurden γ-spektrometrisch erneut vermessen, wobei nun die Aktivität der Radionuklide ^{60}Co, $^{154/155}Eu$, ^{144}Ce, ^{144}Pr, ^{125}Sb und ^{106}Ru bestimmt werden konnte.

7.11.3 Bestimmung von ^{90}Sr

Die Abtrennung von Strontium erfolgte mittels einer Festphasenextraktion. Dazu wurde ein Milliliter aus der Probenlösung genommen, die nach der Cäsiumabtrennung vorliegt, 100 µl einer 1000- bzw. 10000-ppm-Strontiumnitratlösung und 0,5 mL konzentrierte Salpetersäure zugesetzt. Die Probe lag dann in einer HNO_3-Konzentration von 8 mol/L vor und hatte ein Volumen von 1,6 mL. 1000 mg Sr-Resin™ wurden mit 5 mL 3 M HNO_3 aufgeschlämmt und in eine 6-mL-PE-Säule überführt. Nachdem die Säule mit 5 mL 8 M HNO_3 konditioniert wurde, wird die Probenlösung aufgegeben. Das Probengefäß wurde mit 5 mL 8 M HNO_3 gespült und diese Lösung wurde auch auf die Säule gegeben. Zur Abtrennung von störenden Nukliden wurde die Säule mit 10 mL 8 M HNO_3 gewaschen, bevor das Strontium mit 10 mL einer 0,05 M HNO_3 von der Säule eluiert wurde. 1 mL des Eluates wurden dann mit einem

Milliliter deionisiertem Wasser und 18 mL Instagel versetzt und der ^{90}Sr-Gehalt mittels LSC bestimmt. Nach zwei Monaten wurde das nachgewachsene ^{90}Y zur Kontrolle nachgemessen.
Zur Ausbeutebestimmung der Strontiumabtrennung wurde 1 mL des Eluates so verdünnt, dass die Aktivität der Probenlösung unter 10 Bq/mL lag. Mittels ICP-OES wurde dann die Konzentration des natürlichen Strontiums bestimmt.

7.11.4 Bestimmung von ^{99}Tc

Zur Bestimmung von ^{99}Tc wurden die Auftragslösung und die Waschlösung aus der Strontiumabtrennung vereinigt, eingedampft und anschließend mit 2 mL einer 2 M HNO3-Lösung aufgenommen. Die Technetiumbestimmung erfolgte durch eine Festphasenextraktion. Dazu wurden 1000 mg TEVA-Resin™ mit 5 mL 3 M HNO_3 aufgeschwemmt und in eine 6-mL-PE-Säule überführt. Anschließend wurde die Säule mit 10 mL 2 M HNO_3 konditioniert und dann wurde die Probe aufgetragen. Das Probengefäß wurde mit 5 mL einer 2 M HNO_3 gespült und auch auf die Säule aufgetragen. Nach dem Auftrag wurde zur Abtrennung der störenden Radionuklide die Säule mit 10 mL einer 2 M HNO_3 nachgewaschen. Das Technetium wurde anschließend mit 10 mL einer 8 M HNO_3 eluiert. Das Eluat wurde bis fast zur Trockene eingedampft und mit 1 mL einer 2 M HNO_3 aufgenommen. Diese Lösung wurde mit 1 mL deionisiertem Wasser und 18 mL Szintillationsgel versetzt und der Technetiumgehalt mittels LSC bestimmt.

7.11.5 Bestimmung von ^{3}H

In ein hohes 50-mL-Becherglas wurden 9 mL deionisiertes Wasser und 0,1 mL Probelösung (aus einer ausgeschleusten Parallelprobe) gegeben. Dann wurde eine Glasdreifußapparatur eingesetzt, das Becherglas mit einem Uhrglas abgedeckt und mit einem Magnetrührer die Lösung auf maximal 70 °C erwärmt. Innerhalb von 5 bis 6 Stunden sammeln sich in der Glasdreifußapparatur ca. 2 bis 3 mL Lösung. Diese Lösung enthält nur Tritium in Form von HTO als Radionuklid. 2 mL der Lösung wurden mit 18 mL Instagel versetzt. Im Anschluss erfolgte eine LSC-Messung.

7.11.6 Bestimmung der alpha-Nuklide

Je nach Probenherkunft und Nachweisempfindlichkeit wurden unterschiedliche Verfahren eingesetzt.

Abtrennung von Am/Cm und U/Pu mittels Festphasenextraktion

1 mL der cäsiumfreien Probenlösung oder 50 µl der Originalprobe wurden mit 50 bis 100 mBq ^{243}Am, 50 mBq ^{233}U und 50 bis 100 mBq ^{236}Pu versetzt. Anschließend wurde die Lösung auf eine HNO_3-Konzentration von 3 mol/L eingestellt mit 100 µl einer 1M Eisen(II)sulfamatlösung und 50µl einer 0,1 M Hydroxylaminhydrochloridlösung versetzt. Nach einer Wartezeit von 10 min wurde 100µL einer 0,1 M $Al(NO_3)_3$-Lösung und 100 µL einer 1 M $NaNO_2$-Lösung hinzu gegeben.

500 mg TRU-Resin™ wurden in 5 mL 3 M HNO_3 aufgeschlämmt und in eine 6-mL-PE-Säule überführt. Zur Reinigung wurde die Säule mit 10 mL 0,05 M HNO_3 versetzt und dann mit 10 mL 3 M HNO_3 konditioniert. Anschließend wurde die Probenlösung aufgegeben. Zur Abtrennung der Spaltprodukte und der Salzfracht wurde die Säule mit 10 mL 3 M HNO_3 gewaschen. Mit 10 mL 4 M HCl wurden die Elemente Americium und Curium eluiert. Anschließend können die auf der Säule verbliebenen Aktiniden mit einer 0,5 M Oxalsäurelösung eluiert werden. Die Eluate wurden eingeengt und die Aktiniden mittels Elektrodeposition in ges. Amoniumchloridlösung auf einer hochglanzpolierten, verchromten Messingplatte abgeschieden. Die Elektrolysezeit beträgt ca. 1 h bei einer Stromstärke von 1,2 Ampere. Da die Oxalsäure die Elektrodeposition störte, wurde sie durch mehrmaliges Abrauchen mit HNO_3/H_2O_2 zerstört.

Extraktion von Plutonium mit TTA

Zur Abtrennung von Plutonium mit TTA (Thenoyltrifluoraceton) wurde 1 mL der cäsium-freien Probenlösung auf eine HNO_3-Konzentration von 1 mol/L eingestellt und zur Qualifizierung eine entsprechende Menge an ^{236}Pu als Tracer zugegeben. Dann wurde durch Zugabe von 32 mg $FeCl_2$ und 50 µL einer 2,5 M Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung das gesamte Plutonium in die Oxidationsstufe +3 überführt. Nach einer Wartezeit von ca. 10 min wurde das Plutonium durch Zugabe von 200 µL einer 2,5 M $NaNO_2$-Lösung zu Pu(IV) oxydiert. Aus dieser Lösung wurde das Pu(IV) mit 2 mL einer 0,5 M TTA-Lösung in Xylol extrahiert. Aus 1 mL der organischen Phase wurde dann das Plutonium mit 1 mL 8M HNO_3 reextrahiert. 0,5 mL der HNO_3-Lösung wurden dann auf einem Edelstahltarget mit einem IR-Strahler eingedampft. Das Target wurde anschließend α-spektrometrisch vermessen.

Extraktion von Neptunium mittels TTA

Zur Abtrennung von Neptunium mit TTA (Thenoyltrifluoraceton) wurde 1 mL der cäsium-freien Probenlösung auf eine HNO_3-Konzentration von 1 mol/L eingestellt. Dann wurde

durch Zugabe von 32 mg $FeCl_2$ und 50 µL einer 2,5 M Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung das gesamte Neptunium in die Oxidationsstufe +4 überführt. Aus dieser Lösung wurde das Np(IV) mit 2 mL einer 0,5 M TTA-Lösung in Xylol extrahiert. Aus 1 mL der organischen Phase wurde dann das Neptunium mit 1 mL 8 M HNO_3 reextrahiert. 0,5 mL der HNO_3-Lösung wurden dann auf einem Edelstahltarget mit einem IR-Strahler eingedampft. Das Target wurde anschließend α-spektrometrisch vermessen.

Extraktion von Uran, Plutonium, Americium und Curium mittels Extraktion mit TOPO

Je nach Dosisleistung der Probe wurden zwischen 0,1 und 1 mL Probenlösung entnommen. Mit konzentrierter Salpetersäure und Wasser wurde die Probenlösung auf 10 mL verdünnt, wobei die Molarität an Salpetersäure ca. 7 M sein musste. Diese 10 mL Probenlösung wurde dreimal mit je einem Milliliter TOPO (Trioctylphosphinoxid, 0,25 M in n-Heptan) extrahiert. Anschließend wurde ein Aliquot der organischen Phase auf einem Edelstahltarget aufgedampft und α-spektrometrisch vermessen. Die wässrige Phase wurde mit Natronlauge auf eine Salpetersäurekonzentration von 0,4 M eingestellt. Es erfolgte im Anschluss ein identisches Extraktionsverfahren mit TOPO. Ein Aliquot der organischen Phase wurde eingedampft und aus der α-spektrometrischen Messung ließen sich dann die Aktivitäten der Radionuklide ^{241}Am, ^{244}Cm, und ^{237}Np bestimmen.

Bestimmung von Americium und Curium mittels Extraktion mit CMPO

Zur Bestimmung des Americiums und Neptuniums wurden aus 1 mL cäsiumfreier Probenlösung die Aktiniden mit einer Lösung von 0,25 m/l CMPO und 0,75 m/l TBP in Heptan extrahiert. 1 mL der organischen Phase wurden auf einem 20-cm-Edelstahltarget eingedampft und α-spektrometrisch vermessen. Aus dem Summenpeak für ^{241}Am und ^{238}Pu sowie ^{237}Np und ^{234}U wurde der bekannte Anteil an Plutonium und Uran aus der TOPO-Extraktion abgezogen.

Direkte Abscheidung und Messung der Aktiniden

50 µL der unverdünnten Orginalprobenlösung wurden in 5 mL gesättigte Ammoniumchloridlösung gegeben und mit 50 bis 100 mBq ^{243}Am und 50 bis 100 mBq ^{236}Pu versetzt. Die Aktiniden werden mittels Elektrodeposition in ges. Ammoniumchloridlösung auf einer hochglanzpolierten, verchromten Messingplatte abgeschieden. Die Elektrolysezeit beträgt ca. 1 h bei einer Stromstärke von 1,2 A. Die abgeschiedene Probe wurde dann mit einem Oberflächensperrschichtdetektor vermessen. Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist zum einem eine gute Probenpräparation, damit das Spektrum eine ausreichend

hohe Auflösung hat. Zum anderen muss die Nuklidverteilung zwischen ^{238}Pu und $^{239/240}$Pu genau bekannt sein, da ^{241}Am von ^{238}Pu im Alphaspektrum überlagert wird. Da das Verhältnis der verschiedenen Plutoniumisotope chemisch nicht verändert werden kann, kann von dem Summenpeak aus ^{241}Am und ^{238}Pu der Plutoniumanteil subtrahiert werden. Das Verhältnis von ^{238}Pu zu $^{239/240}$Pu wurde zuvor in abgetrennten Plutoniumproben bestimmt. Damit diese Subtraktionsmethode hinreichend genaue Ergebnisse liefert, sollten die einzelnen Peaks mindestens 100 Counts beinhalten. Besser ist eine Anzahl von 500 bis 1000 Impulsen. Damit ergaben sich Messzeiten von 12 bis 24 Stunden je nach Nuklidkonzentration.

G. 1: $\mathrm{CPS}\ (^{241}\mathrm{Am}) = \mathrm{CPS}\ (^{241}\mathrm{Am} + {}^{238}\mathrm{Pu}) - \mathrm{CPS}(^{239/240}\mathrm{Pu}) * V$

G. 2: $V = \mathrm{CPS}\ (^{238}\mathrm{Pu}) / \mathrm{CPS}\ (^{239/240}\mathrm{Pu})$

7.12 Bestrahlte Brennelemente

Zum Einsatz kamen zwei unterschiedliche Brennelement-Typen. Ein Brennelement-Typ besitzt als Brennstoff eine metallische Uran/Aluminium-Dispersion und wurde im Forschungsreaktor DIDO (Abbildung 70) des Forschungszentrums Jülich verwendet. Der zweite Brennelement-Typ besitzt als Brennstoff eine U_3Si_2-Aluminium Dispersion und wird im Münchener Forschungsreaktor FRM-II (Abbildung 69) eingesetzt wird.

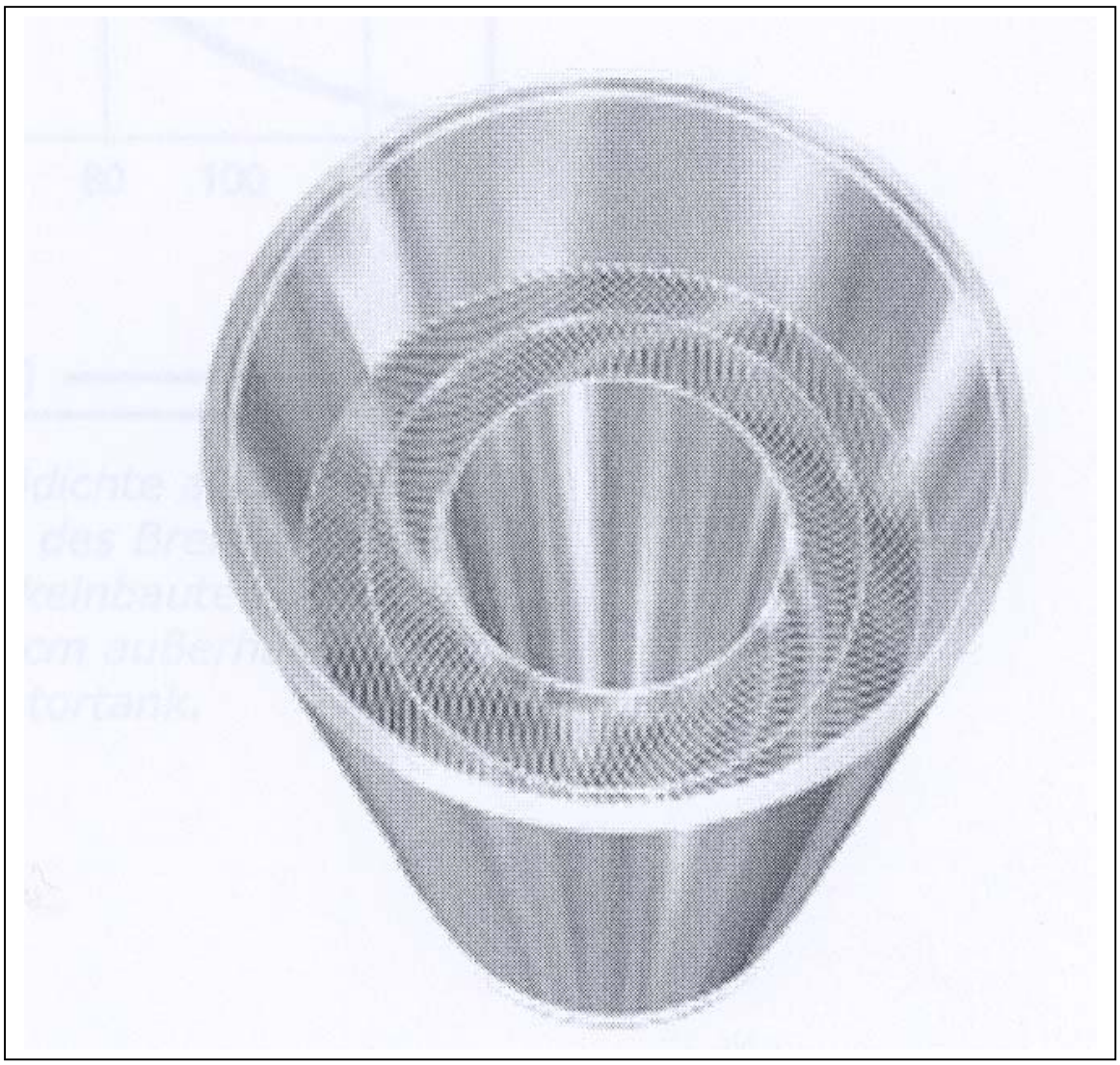


Abbildung 69 Darstellung eines Brennelementes aus dem FRM-II Reaktor

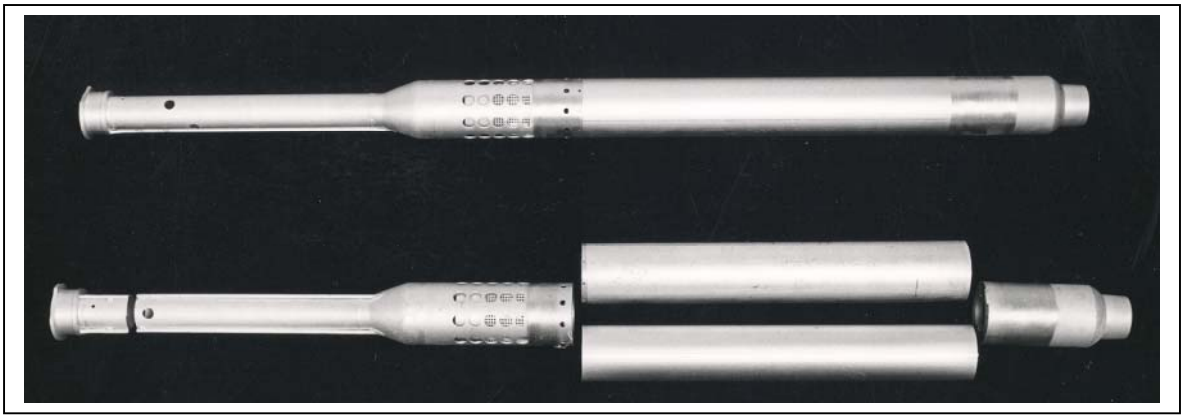


Abbildung 70 Darstellung eines DIDO-Brennelementes im ursprünglichen (oben) und im geschnittenen Zustand (unten)

7.12.1 Metallischer U/Al-Brennstoff-Typ

Das Brennelement mit metallischem U/Al-Brennstoff kann wie folgt charakterisiert werden:
Der Brennstoff macht 20 Gewichtsprozent des Brennelementes aus und ist mit einem 80%-igen ^{235}U-Anteil als hochangereichert zu klassifizieren. Die Gesamtdicke einer Brennelementplatte von 1,36 mm ergibt sich dadurch, dass 0,6 mm Brennstoff beidseitig mit jeweils 0,38 mm Aluminium verpresst werden. Drei solcher Platten werden dann gebogen und zu einem Rohr verschweißt. Vier konzentrische Rohre mit unterschiedlichen Durchmessern bilden mit Kopf- und Fußstück ein tubulares Brennelement. Nach Abtrennung der Kopf- und Endstücke haben die Rohre eine Länge von 62 cm. Aus dem inneren Brennstoffrohr, welches einen Innendurchmeser von 6,38 cm hat, wurden für die Experimente drei Rohrstücke geschnitten. Jedes Rohrstück wurde dann wiederum in fünf Ringe zerteilt, aus denen die für die Versuche verwendeten Brennelementabschnitte mit den Maßen 20 mm x 40 mm x 1,36 mm geschnitten wurden. Ein solcher Brennelementabschnitt wiegt im Durchschnitt 3,4 g, wobei Aluminium mit ca. 3,15 g die höchste Gewichtsmenge ausmacht. Die Uran-Gesamtmenge kann mit 0,25 g angegeben werden, wobei ^{235}U alleine 0,195 g ausmacht.
In Tabelle 12 sind die in einem Brennelementstreifen wesentlich, vorhandenen Radionuklide aufgelistet. Den Angaben liegen gammaspektrometrische Messungen und Berechungen (Korigen) zugrunde.

Tabelle 12 Radionuklidinventar eines Brennelementstreifens im Zeitverlauf über 15 Jahre, Entladung: 17.06.1990, Abbrand: 54%, Aktivitätsangaben in Bq

Nuklid	Entladung 17.06.1990 Aktivität in Bq	nach 1 Jahr Aktivität in Bq	nach 5 Jahren Aktivität in Bq	nach 15 Jahren Aktivität in Bq
H-3	2,10E+05	1,98E+05	1,58E+05	9,02E+04
U-234	5,00E+02	5,17E+02	5,88E+02	7,53E+02
U-235	1,15E+04	1,15E+04	1,15E+04	1,15E+04
U-236	3,97E+04	3,97E+04	3,97E+04	3,97E+04
U-238	7,90E+02	7,90E+02	7,90E+02	7,90E+02
Np-237	5,42E+03	7,91E+03	7,91E+03	7,92E+03
Pu-238	5,21E+06	6,35E+06	6,15E+06	5,69E+06
Pu-239	2,11E+06	2,40E+06	2,39E+06	2,39E+06
Pu-240	1,34E+06	1,34E+06	1,34E+06	1,34E+06
Pu-241	1,98E+08	1,89E+08	1,56E+08	9,70E+07
Am-241	1,08E+04	3,19E+05	1,41E+06	3,36E+06
Cm-244	1,79E+04	1,73E+04	1,48E+04	1,01E+04
Se-79	4,42E+04	4,42E+04	4,42E+04	4,42E+04
Kr-85	1,46E+09	1,37E+09	1,06E+09	5,56E+08
Sr-90	1,19E+10	1,16E+10	1,05E+10	8,21E+09
Y-90	1,19E+10	1,16E+10	1,05E+10	8,21E+09
Zr-93	3,76E+05	3,80E+05	3,80E+05	3,80E+05
Tc-99	1,55E+06	1,66E+06	1,66E+06	1,66E+06
Ru-106	2,18E+10	1,10E+10	7,09E+08	7,46E+05
Rh-106	1,93E+11	1,10E+10	7,09E+08	7,46E+05
I-129	2,02E+03	2,37E+03	2,37E+03	2,37E+03
Cs-134	2,59E+09	1,85E+09	4,83E+09	1,67E+07
Cs-135	4,80E+03	5,78E+03	5,78E+03	5,78E+03
Cs-137	1,18E+10	1,15E+10	1,05E+10	8,36E+09
Ce-144	3,69E+11	1,52E+11	4,32E+09	5,91E+05
Pr-144	4,95E+11	1,52E+11	4,32E+09	5,91E+05
Eu-152	8,41E+04	7,97E+04	6,44E+04	3,78E+04
Eu-154	1,22E+08	1,13E+08	8,16E+07	3,64E+07
Eu-155	3,36E+07	2,92E+07	1,64E+07	3,87E+06

7.12.2.1 Uransilizid-Brennstoff-Typ

Aus dem Forschungszentrum Geesthacht wurden uns bestrahlte U_3Si_2-Brennstoffplatten (Abbrand: 63%) zur Verfügung gestellt. Diese Platten wurden am 13.03.1985 in den Reaktor eingesetzt und am 11.10. 1986 aus dem Reaktor entnommen Eine Brennstoffplatte hat die Abmessungen von 200 mm x 60 mm x 1,27 mm, wobei die Abmessungen der inneren Brennstoffzone mit 180 mm x 50 mm x 0,51 mm anzugeben sind. Rahmen und Deckblech sind aus dem Werkstoff AlMg2. Der eigentliche Brennstoff besteht aus U_3Si_2 (^{235}U ist mit ca. 19,75 % angereichert), welcher mit Al verpresst und dann mit AlMg2 umhüllt wurde. Aus einer solchen Platte wurden aus der Brennstoffzone insgesamt 8 Plättchen mit den Maßen 40 mm x 20 mm x 1,27 mm geschnitten. Das Gewicht eines Plättchens kann
im Durchschnitt mit ca. 4,5 g angegeben werden. Insgesamt sind in jedem Plättchen dann 1,704 g (7,15E-03 mol) U, 2,66 g Al und 0,134 g (4,77E-03 mol) Si nach der Bestrahlung

(Bezugsdatum: 11.10.1986) enthalten. Die Plättchen wurden einer gamma-spektrometrischen Messungen unterzogen und diese Messdaten sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Aktivitätsangaben für die Gamma-Strahler (Bezugsdatum: 11.10.1986) bestrahlter Uransilizid-Brennelementstreifen

Proben-plättchen	**Gewicht in g**	**Maße in mm**	**Co-60 in Bq**	**Cs-134 in Bq**	**Cs-137 in Bq**	**Eu-154 in Bq**
1	4,484	40 x 20 x 1,37	7,74E+06	1,13E+10	1,74E+10	3,37E+08
2	4,421	40 x 20 x 1,37	1,55E+08	1,04E+10	1,61E+10	3,16E+08
3	4,485	40 x 20 x 1,37	1,05E+08	1,01E+10	1,71E+10	3,27E+08
4	4,474	40 x 20 x 1,37	7,08E+07	1,09E+10	1,70E+10	3,36E+08
5	4,535	40 x 20 x 1,37	6,08E+07	1,00E+10	1,58E+10	3,05E+08
6	4,601	40 x 20 x 1,37	6,25E+07	9,92E+09	1,68E+10	3,20E+08
7	4,557	40 x 20 x 1,37	7,78E+07	9,42E+09	1,64E+10	3,16E+08
8	4,647	40 x 20 x 1,37	6,59E+07	1,04E+10	1,79E+10	3,43E+08
Mittelwert	**4,5255**		**7,57E+07**	**1,03E+10**	**1,68E+10**	**3,25E+08**