

# **Rückhaltung von Iod durch die Eisen- Sekundärphasen Grünrost und Magnetit**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
genehmigte

DISSERTATION

von

**Tim Platte**

aus

Frankfurt am Main

Referent: Prof. Dr. Horst Geckeis

Korreferent: Prof. Dr. Petra Panak

Tag der mündlichen Prüfung: 18.10.2021

Karlsruhe 2021



## **Eidesstattliche Versicherung**

Ich versichere hiermit, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst zu haben und keine anderen Quellen oder Hilfsmittel verwendet zu haben als die hier angegebenen. Außerdem versichere ich, dass alle Stellen der Arbeit, die aus anderen Quellen wörtlich oder sinngemäß übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht worden sind und die schriftliche Version der Arbeit mit der digitalen übereinstimmt. Die Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis wurde in der jeweils gültigen Fassung beachtet.

Karlsruhe, der 20.10.2021



## Danksagung

Diese Dissertation entstand unter der Leitung von Prof. Dr. Horst Geckeis am Institut für Nukleare Entsorgung des Karlsruher Institut für Technologie. Ich danke zunächst Prof. Dr. Horst Geckeis für die Betreuung dieser Arbeit, der umfassenden Hilfe sowie der vielen Möglichkeiten an seinem Institut. Ich danke außerdem Prof. Dr. Petra Panak für die Übernahme des Korreferats. Auch möchte ich mich bei Dr. Marcus Altmaier für seine Unterstützung und Hilfsbereitschaft bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Dr. Nicolas Finck, für seine nie endende Unterstützung und die vielen konstruktiven Diskussionen. Ich hätte mir keinen besseren Betreuer vorstellen können, der sowohl durch seine Erfahrung, seine Geduld als auch durch sein fachliches Wissen überzeugt.

Ich bedanke mich bei den vielen Menschen, die zu den Analyseergebnissen beigetragen haben: Dieter Schild (XPS, SEM), Eva Soballa (SEM), Stefanie Kuschel (IC), Frank Geyer (ICP-MS), Annika Fried (ICP-MS), Stephanie Kraft (ICP-OES), Stefan Mangold (XAS), Kathy Dardenne, (XAS), Tim Prüßmann (XAS) und Jörg Rothe (XAS).

Auch bedanke ich mich bei Frank Heberling und Robert Polly aus der theoretischen Chemie und ihre große Unterstützung bei allen theoretischen Rechnungen und Fragen zu Modellen. Außerdem bedanke ich mich bei dem INE Strahlenschutz und der INE Werkstatt.

Auch möchte ich mich bei meinen Kollegen der Sekundärphasengruppe Nikoleta und Pelin für ihren Optimismus und ihre stetige Hilfsbereitschaft bedanken.

Ich danke außerdem Daniel, Tobias, Sarah und Florian für die vielen unterhaltsamen Diskussionen und fachliche Unterstützung sowie vielen weiteren Kollegen für die wundervolle Arbeitsatmosphäre und zahlreiche tolle Mittagspausen: Bianca, Aaron, Nadine, Sanduni, Nese, Agost, Yuri, Claudia und Christian.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Bruder Sascha sowie meinen Eltern Siegfried und Brigitte, die mir meinen Lebensweg ermöglicht haben und stets für mich da waren.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei meiner wundervollen Frau Selina für all die Unterstützung, Liebe und Geduld.

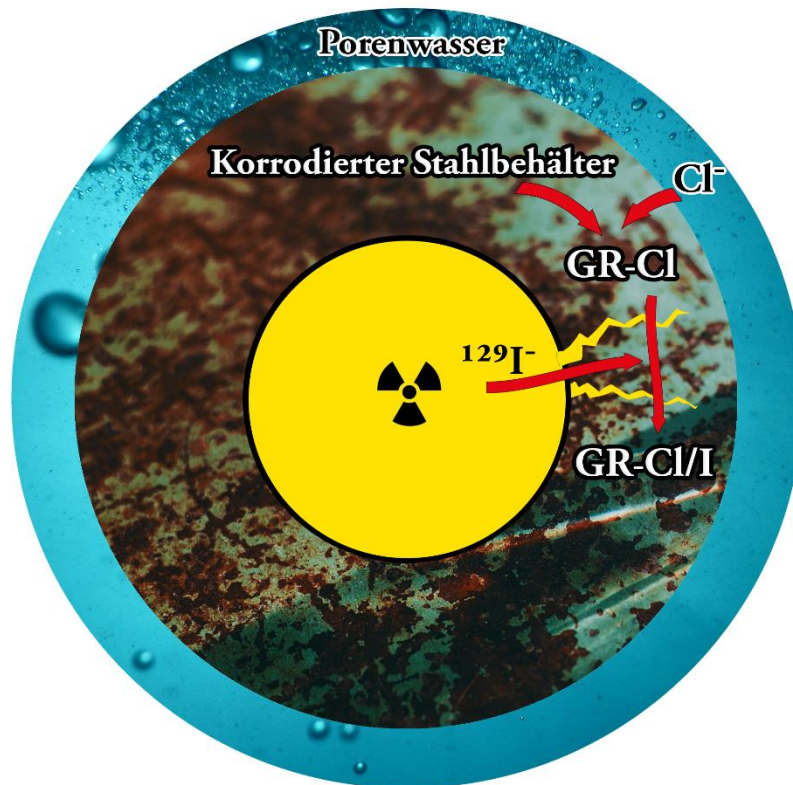
Für meine Eltern



## Zusammenfassung

Das langlebige Spaltprodukt  $^{129}\text{I}$  spielt eine essentielle Rolle in der Sicherheitsanalyse für tiefengeologische Endlager radioaktiver Abfälle.<sup>1</sup> Erwartungsgemäß liegt das Iod hierbei als anionische Spezies  $\text{I}^-$  vor und kann somit nur sehr schlecht von geologischen und technischen Barrieren wie z. B. Bentonit zurückgehalten werden. *Layered double hydroxides* (LDH) hingegen weisen aufgrund ihrer permanent positiven Schichtladung eine hohe Anionenaffinität auf und sind in der Lage, diverse Anionen zu binden. Zu diesen gemischtvalenten, eisenhaltigen LDH gehört unter anderem Grünrost (GR), welcher sich beispielsweise durch den Kontakt von Porenwasser mit Stahlkanistern als Korrosionsprodukt bilden kann. Die Bildung solcher Sekundärphasen stellt daher eine potenziell zusätzliche chemische Barriere für die Rückhaltung von anionischen Spaltprodukten wie z. B.  $\text{I}^-$  dar. Aufgrund der im Porenwasser vorhandenen Chloridionen wird in dieser Arbeit GR-Cl als eine Eisenkorrosionsphase in Betracht gezogen, welches in verschiedenen suboxischen und anoxischen Umgebungen auftreten und eine Rolle in der Rückhaltung von Iodid spielen kann.<sup>2</sup> In diesem Sinne tragen die in dieser Studie gewonnenen Erkenntnisse zur Entwicklung von Sicherheitsuntersuchungen für tiefengeologische Endlager bei.

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Wechselwirkungsmechanismen zwischen  $\text{I}^-$  und GR-Cl untersucht. Der erste Teil der Arbeit behandelt **die Sorption von  $\text{I}^-$  an bereits vorliegendem GR** (Teil I: Sorption). Der zweite Teil behandelt die **Aufnahme von  $\text{I}^-$  und  $\text{Cl}^-$  während der Synthese von GR unter der Bildung einer *solid solution***, einem strukturellen Einbau eines Fremdions in ein Wirtskristallgitter (Teil II: Kopräzipitation). Der dazu verwendete GR wurde entweder durch direkte Fällung mit Fe(II)- und Fe(III)-Salzen (Teil I) oder durch Luftoxidation von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  in Anwesenheit von den jeweiligen Anionen (Teil II) dargestellt. Hierbei wurden verschiedene Parameter wie die Konzentration von  $\text{I}^-$ , das I:Cl-Verhältnis, der pH-Wert, die Salzkonzentration und die Reaktionszeiten systematisch für die untersuchten Systeme variiert.



**Abbildung 1:** Bildung von GR-Cl/I bei der Korrosion eines Stahlbehälters im Kontakt mit Porenwasser.

Die Ergebnisse dieser Studie zeigen eine schnelle Einstellung des Sorptionsgleichgewichts und eine abnehmende Iodidaufnahme der GR-Proben bei steigender Ionenstärke. Die experimentellen Daten legen eine Iodid-Wechselwirkung mit GR-Cl über einen Ionenaustausch nahe. Ab einer Salzkonzentration von 1 M NaCl konnte keine Iodidsorption mehr festgestellt werden. Bei kleineren Salzkonzentrationen betrug die Sorptionskonstante von I<sup>-</sup> bis zu  $R_d = 0,19$  L/g und nahm mit steigender Iodidkonzentration von 0,8  $\mu\text{mol/L}$  bis 150 mmol/L in der Probenmatrix ab, bis eine Sättigung erreicht wurde. Innerhalb des Stabilitätsfeldes von GR zeigten sich im pH-Bereich von 7,5 bis 8,5 nur geringfügige Variationen der Sorptionskonstanten.

Bei den Mischkristallexperimenten wurde das gleiche Masse/Volumen-Verhältnis wie bei den Sorptionsexperimenten eingestellt, der pH-Wert betrug 7,3. Das I:Cl-Verhältnis wurde in den Experimenten variiert. Die Gesamtkonzentration an I<sup>-</sup> und Cl<sup>-</sup> blieb in der Summe jedoch immer konstant. Die Analysen mittels XRD weisen durchweg auf die Bildung einer *solid solution* zwischen den beiden isostrukturellen GR-Endgliedern GR-Cl und GR-I hin. Bei keinem der Mischkristallexperimente konnte eine bevorzugte Aufnahme von I<sup>-</sup> gegenüber Cl<sup>-</sup> in die



Zwischenschicht festgestellt werden und alle Verbindungen hatten eine vergleichbare Morphologie. Darüber hinaus nahm der Zwischengitterabstand von einer Eisenschicht zur nächsten mit steigender Iodidkonzentration zu. Der beobachtete lineare Anstieg von 7,7 Å in GR-Cl auf 8,3 Å in GR-I ist auf einen zunehmenden Iodidgehalt der Zwischenschicht zurückzuführen, da der Ionenradius von ~ 2,2 Å für I<sup>-</sup> größer ist als ~ 1,8 Å für Cl<sup>-</sup>.

Informationen auf molekularer Skala über die Struktur der Eisen- und Zwischenschicht in GR wie z. B. Atomabstände oder Oxidationsstufen wurden mittels XAS gewonnen. Fe *K*-Kanten Messungen zeigten in allen Verbindungen sechsfach koordiniertes Eisen mit einem Fe<sup>2+</sup>:Fe<sup>3+</sup> - Verhältnis von 3. Die Daten zeigten keinen Einfluss der Zwischenschichtzusammensetzung auf die Fe-Speziation oder auf den Abstand des Fe zu dessen nächsten O-Atomen. Darüber hinaus zeigte die Messung der I *L*<sub>3</sub>-Kante und Cl *K*-Kante eine wasserähnliche Umgebung für die Iodid- und Chloridanionen. Diese sind durch schwache elektrostatische Wechselwirkungen lose an die oktaedrische Eisenschicht gebunden. Diese schwache Wechselwirkung mit der Fe-Schicht erscheint als Ursache des schnellen Austauschs von Zwischenschichtanionen mit jenen in der Lösung.

Um Informationen zum Verhalten von I<sup>-</sup> unter realitätsnäheren Bedingungen zu erhalten, wurden die Untersuchungen im Verlauf der Datenerhebung zudem erweitert. Grundwässer enthalten üblicherweise zusätzliche Anionen wie z. B. **Sulfat**, das die Rückhaltung von I<sup>-</sup> durch GR-Cl beeinflussen kann. Ein solches gelöstes Anion kann ein in GR gebundenes I<sup>-</sup> substituieren, wodurch I<sup>-</sup> remobilisiert wird. In den durchgeführten Experimenten verringerte sich die Sorptionsmenge von I<sup>-</sup> an GR-Cl durch die Zugabe größerer Mengen an SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Ursache dieser Verringerung ist der bevorzugte Einbau von SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in der GR-Zwischenschicht im Vergleich zu I<sup>-</sup> oder Cl<sup>-</sup>. Die Experimente zeigten außerdem keine Sorption von I<sup>-</sup> an GR-SO<sub>4</sub>.

Es wurde ein vereinfachtes Modell zur Bildung von festen Lösungen im ternären System GR-Cl-SO<sub>4</sub> erstellt, das die Abschätzung der Verteilung der Anionen unter gegebenen Bedingung im Grünrost erlaubt.

Die Bildung von Grünrost als Stahlkorrosionsprodukt wurde in Literaturstudien nachgewiesen,<sup>3-7</sup> aber diese Verbindung könnte sich auch - beispielsweise durch Oxidation oder in einem alkalischen Milieu - in das thermodynamisch stabilere **Magnetit** umwandeln. Um den Verbleib des am GR gebundenen I<sup>-</sup> nach einer möglichen Umwandlung zu Magnetit

zu klären, wurden auch hier entsprechende Experimente durchgeführt, um Aufschluss über eine mögliche Remobilisierung des I<sup>-</sup> zu erhalten: Ein Teil der iodidhaltigen GR-Proben aus den Sorptionsexperimenten wurden nach ihrer Analyse durch die Erhöhung des pH in Magnetit umgewandelt. Über die Quantifizierung des I<sup>-</sup> in der Probenlösung konnte nach der GR-Transformation eine vollständige Freisetzung des zuvor an GR gebundenen I<sup>-</sup> nachgewiesen werden. Eine Sorption von I<sup>-</sup> an Magnetit konnte unter relevanten pH-Bedingungen (> 7) ebenfalls nicht nachgewiesen werden.

Zusammenfassend stellt die Bildung von GR als Stahlkorrosionsprodukt in einem tiefeingeologischen Endlager für radioaktive Abfälle somit nur unter bestimmten Randbedingungen eine mögliche Retentionsbarriere für die Migration von aus der Abfallmatrix mobilisierten anionischen Spezies wie <sup>129</sup>I<sup>-</sup> in das Fernfeld dar. Das Ausmaß einer solchen Rückhaltung hängt dabei unter anderem von Art und Konzentration der vorliegenden Anionen, dem pH und dem Redoxpotential des Porenwassers sowie ganz entscheidend von der GR Verfügbarkeit ab.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>vii</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen .....</b>	<b>5</b>
2.1 Fe-Korrosionsphasen in einem Endlager .....	5
2.2 Grünrost .....	7
2.3 Magnetit .....	11
2.4 Sorption .....	12
2.5 Kenntnisstand I-Rückhaltung .....	14
2.5.1 Rückhaltung an Zement .....	16
2.5.2 Rückhaltung an Ton, Metall-Sekundärphasen und organischen Phasen.....	19
<b>3 Materialien und Methoden.....</b>	<b>23</b>
3.1 Grünrost-Synthese .....	23
3.1.1 Klassische GR-Synthese für Sorptionsversuche .....	23
3.1.2 GR-Synthese über Eisenhydroxid $\text{Fe}(\text{OH})_2$ für Mischkristallversuche .....	24
3.2 Synthese von Magnetit .....	25
3.3 Umwandlungsreaktionen GR – Magnetit .....	25
3.4 Sorption und Rückhaltung .....	26
3.4.1 Sorption unter Anwesenheit von Sulfat .....	26
3.5 Analysemethoden .....	27
3.5.1 pH-Messungen .....	27
3.5.2 $E_h$ -Messungen.....	28
3.5.3 ICP-MS.....	29
3.5.4 Gammacounter .....	29
3.5.5 Röntgendiffraktometrie (XRD) .....	30
3.5.6 REM und EDX .....	30

---

3.5.7	XAS.....	30
<b>4</b>	<b>Teil I: Ergebnisse Sorption .....</b>	<b>37</b>
4.1	Iodspeziation.....	37
4.2	Qualitative GR-Analyse .....	38
4.2.1	Variation des pH-Wertes .....	41
4.3	Sorption an GR-Cl.....	42
4.3.1	Sorptionskinetik .....	42
4.3.2	Variation des pH-Wertes .....	42
4.3.3	Variation der Ionenstärke .....	43
4.3.4	Variation der Iodid-Konzentration .....	44
4.4	XAS-Charakterisierung von Sorptionsproben.....	47
4.4.1	I K-Kante .....	47
4.5	Sorptionsmodell.....	50
4.6	Sorption an Magnetit .....	53
4.7	Umwandlung von GR in Magnetit .....	54
4.8	Sorption unter Anwesenheit von Sulfat.....	56
4.8.1	Geringe Sulfatkonzentration .....	57
4.8.2	Höhere Sulfatkonzentration.....	57
4.8.3	Modellrechnung: Ternäres GR-Cl, GR-SO <sub>4</sub> , GR-I System.....	59
4.9	Diskussion und Zusammenfassung Sorption.....	67
<b>5</b>	<b>Teil II: Ergebnisse Kopräzipitation .....</b>	<b>69</b>
5.1	GR-Synthese.....	69
5.2	Vergleich von GR Phasen mit verschiedenen Anionen-Zusammensetzungen .....	72
5.3	XAS-Charakterisierung der Mischkristalle .....	76
5.3.1	Fe K-Kante .....	76
5.3.2	I L <sub>3</sub> -Kante .....	79
5.3.3	Cl K-Kante.....	82

---

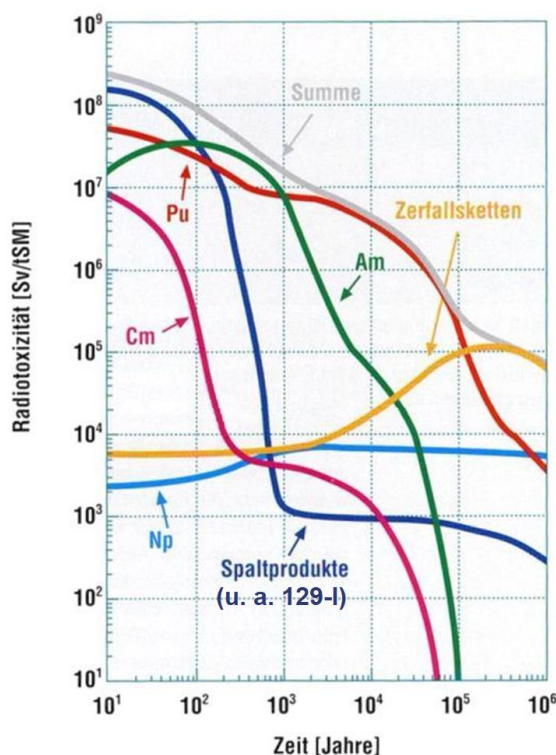
5.4	Vergleich mit theoretischen Rechnungen (DFT).....	84
5.5	Diskussion und Zusammenfassung zu Teil II: Kopräzipitation .....	85
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>87</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>91</b>
<b>8</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>107</b>
8.1	PhreeqC Skript zum Sorptionsmodell .....	108
8.2	Makro zur Modellrechnung: Ternäres System aus Kapitel 4.8.3 .....	111
8.3	Publikationsliste.....	115



# 1 Einleitung

Die zivile Nutzung der Kernenergie begann im Jahr 1954, als im russischen Obninsk das weltweit erste wirtschaftlich genutzte Kernkraftwerk mit einer elektrischen Netto-Leistung von 5 MW in Betrieb ging. In Deutschland erfolgte zunächst 1957 die Inbetriebnahme des ersten deutschen Forschungsreaktors in München und 1962 des Versuchskernkraftwerks Kahl mit einem Siedewasserreaktor. In jedem der Kernkraftwerke kommen Brennstäbe mit spaltbaren Nukliden zum Einsatz. Durch die nukleare Kettenreaktion entstehen neben den Transuranen und Aktivierungsprodukten primär Spaltprodukte mit unterschiedlichen Zusammensetzungen, Halbwertszeiten und Toxizitäten. Zu diesen Spaltprodukten zählt auch das  $^{129}\text{I}$ .<sup>8</sup>

**Abbildung 1.1** zeigt den zeitlichen Verlauf der Radiotoxizität verschiedener Radionuklide in abgebranntem Kernbrennstoff nach Entnahme aus dem Kraftwerk. Die Aktivität einiger der im Reaktor entstehenden Spalt- und Aktivierungsnuklide sowie der dadurch erbrüteten Transurane wie z.B. Pu nimmt aufgrund ihrer sehr langen Halbwertszeit nur langsam ab. Dadurch wird eine langfristige Isolation der Abfälle von der Biosphäre erforderlich.



**Abbildung 1.1:** Zeitlicher Verlauf der Radiotoxizität von abgebranntem Kernbrennstoff. Menge 1 t, Anreicherung 4 %  $^{235}\text{U}$ , Abbrand 40 GWd/t (adaptiert nach <sup>9</sup>).

Dieser abgebrannte Kernbrennstoff gehört zu den hochradioaktiven Abfällen (HAW) und macht weltweit ca. 10 % des gesamten radioaktiven Abfallvolumens aus.<sup>10</sup> Jedoch macht dieses Volumen rund 99 % der weltweiten anthropogen erzeugten Gesamtradioaktivität aus.

Für die Endlagerung von wärmeentwickelnden radioaktiven Abfällen ist in einigen Ländern wie Deutschland, Belgien oder Schweden eine Deponierung in tiefen geologischen Schichten vorgesehen.<sup>11</sup> Es werden vor allem drei Gesteinsklassen als Wirtsgesteine diskutiert: Salz, Ton und Granit. Aktuell ist in Deutschland noch kein Standort für ein geologisches Tiefenlager für hochradioaktive Abfälle festgelegt worden, das eine optimale Isolation von der Biosphäre gewährleistet. Der HAW kann in Form von abgebrannten Brennstäben aus den Leistungs- und Forschungskraftwerken oder in einer verglasten Form aus Wiederaufarbeitungsanlagen vorliegen.<sup>12</sup> Beide Varianten werden in Transport- und Lagerbehälter wie z. B. den CASTOR®-Behälter eingeschlossen. Das Spaltprodukt <sup>129</sup>I liegt in abgebranntem Kernbrennstoff bei einem Abbrand von 52 MWd/kg HM mit einer Konzentration von bis zu 290 ppm vor.<sup>13</sup> In der Schweiz etwa ist 99,5 % der <sup>129</sup>I-Aktivität in abgebranntem Kernbrennstoff zu finden.<sup>14</sup> Im Falle einer Verglasung hochradioaktiver Abfälle aus einer Wiederaufarbeitung wird das Spalt-Iod zum größten Teil aus den Abfalllösungen gasförmig ausgetrieben und entweder in Iodfiltern aufgefangen oder mit der Abluft bzw. mit Abwässern der Wiederaufarbeitungsanlage abgegeben. Jedoch verbleibt auch im Falle einer Verglasung ein Teil des Iods im Abfall. Für die aus der französischen Wiederaufarbeitungsanlage in La Hague bis 2006 nach Deutschland zurücktransportierten verglasten Abfälle wird geschätzt, dass sie nur etwa 9,83 – 63,2 MBq <sup>129</sup>I enthalten.<sup>15</sup>

In einem Endlager in Deutschland wird demnach das radioaktive Iod zu einem großen Anteil in Form von verglasten Abfällen oder abgebrannten Brennelementen vorliegen.

Im Endlager-Nahfeld befinden sich Barrieren, die die optimale Isolation der Radionuklide von der Biosphäre gewährleisten sollen. Dazu zählen technische Barrieren wie z.B. die Abfallform selbst, wie die HAW-Glasmatrix oder ausgediente Brennelemente, und die Tiefenlagerbehälter. Zu den geotechnischen Barrieren gehören technische Verschlüsse wie z.B. Schachtverschlüsse, Versatz u. v. m.<sup>16</sup> Insbesondere in Tongestein dient ein Betonausbau zur mechanischen Stabilisierung von Grubengebäuden als geotechnische Barriere.<sup>17</sup> Das belgische „Supercontainer“-Konzept sieht hier sogar eine vollständige Betonumhüllung als technische Barriere vor.<sup>17</sup>

Das Isotop <sup>129</sup>I entsteht im Verlauf der Kernspaltung durch Neutronen als ein Spaltprodukt von <sup>235</sup>U oder <sup>239</sup>Pu und besitzt eine Halbwertszeit von 15,7 Millionen Jahren. Für den menschlichen



Körper ist Iod ein wichtiges Element und wird über die Nahrung leicht aufgenommen. Iod wird in der Schilddrüse durch Bindung an das Hormon Thyroxin angereichert.<sup>18</sup> Aufgenommene radioaktive Iodisotope tragen damit zur Strahlenbelastung der Schilddrüse bei. Aus diesem Grund ist ein sicherer Einschluss des langlebigen Spaltproduktes  $^{129}\text{I}$  notwendig. In Norddeutschland liegt eine  $^{129}\text{I}$ -Belastung von  $168 \text{ mBq/m}^2$  und in Süddeutschland von  $109 \text{ mBq/m}^2$  vor, was zu einer geringen Dosisbelastung der menschlichen Schilddrüse von ca.  $9 \text{ nSv}$  beiträgt.<sup>19</sup> Dieses  $^{129}\text{I}$  stammt nahezu ausschließlich aus den Wiederaufbereitungsanlagen in Sellafield und La Hague.<sup>20</sup> In Russland wurde eine Belastung von  $40 \text{ mBq/m}^2$  festgestellt.<sup>21</sup> Zum Vergleich: Diese Werte aus Deutschland und Osteuropa sind um ein vielfaches höher als die Belastungen in Chile und der Osterinsel, die lediglich  $1 \text{ mBq/m}^2$  betragen. Das  $^{129}\text{I}$  in Chile entstammt den atmosphärischen Atomwaffentests auf der Südhalbkugel. Zum weiteren Vergleich sei hier der Maximalwert von  $80.000 \text{ Bq/m}^2$  einer Bodenkontamination durch  $^{137}\text{Cs}$  im Südosten Bayerns nach dem Reaktorunglück in Tschernobyl genannt.<sup>22</sup>

Das  $^{129}\text{I}$  geht in einem  $\beta^-$  Zerfall zu  $^{129}\text{Xe}$  über:



Unter endlagerrelevanten Bedingungen liegt das Iod höchstwahrscheinlich als Iodid vor (**Abbildung 4.1**). Während die meisten Spaltprodukte und die Actiniden an Mineralphasen im Endlager-Nah- und Fernfeld durch Sorption an z.B. Tonmineralien zurückgehalten werden, trifft dies für negativ geladene anionische Radionuklide wie  $^{36}\text{Cl}^-$  und  $^{129}\text{I}^-$  meist nicht zu.<sup>23,24</sup>

Oberflächen zur Rückhaltung von anionischen Spaltprodukten können beispielsweise *layered double hydroxides* (LDH) sein, wie sie in diversen Rostphasen, zum Beispiel Grünrost, vorkommen und die eine netto-positive Oberflächenladung tragen.<sup>3,25,26</sup> Die ausgedienten Brennstäbe oder verglasten Abfälle (Glaskokillen) können in dafür vorgesehene Endlagerbehälter eingeschlossen werden. Je nach Endlagerkonzept und betrachtetem Szenario kann Porenwasser zu den Stahlbehältern gelangen, sodass diese zu oxidieren beginnen. Die Integrität des Behälters wäre gefährdet und es kann bei einer Leckage, zu einem Kontakt des Porenwassers mit den Abfällen kommen. Aufgrund einer möglichen Freisetzung von  $^{129}\text{I}$  und vieler anderer radioaktiver Isotopen werden aus diesem Grund entsprechende Korrosionsuntersuchungen durchgeführt. Ein Beispiel für diese Korrosionsuntersuchungen ist das KORSO-Projekt (*Korrosions- und Sorptionsprozesse an Stahloberflächen bei hohen Temperaturen und Drücken im anaeroben salinaren Milieu*), welches die Rückhaltung von

Radionukliden an synthetischen Eisenkorrosionsprodukten mittels chemischer und spektroskopischer Methoden untersucht.<sup>6,27</sup> Anhand der Ergebnisse soll es möglich sein, Korrosionsmechanismen besser zu verstehen, die Korrosionsprodukte und ihre Wechselwirkung mit Radionukliden genauer zu quantifizieren. Mit einer experimentell bestimmten Korrosionsrate lässt sich die Lebensdauer bis zum Versagen eines Containers errechnen. Das darin enthaltene Fe(0) wird oxidiert und bildet verschiedene Fe(II/III)-Korrosionsphasen. Diese Korrosionsphasen könnten Radionuklide zurückhalten und somit möglicherweise eine weitere Barriere im Endlager darstellen.<sup>28-30</sup>

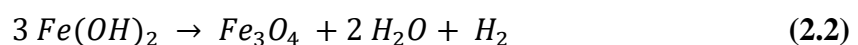
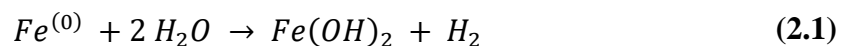
Zielsetzung dieser Dissertation ist es, die Wechselwirkung zwischen Iodid und Eisen(hydroxid)oxiden zu untersuchen. Dazu zählt die Adsorption von Iodid durch GR in Abhängigkeit vom pH-Wert, von der Salinität und der Iodkonzentration. Außerdem wird eine mögliche Mischkristallbildung zwischen Grünrost-Chlorid (GR-Cl) und Grünrost-Iodid (GR-I) untersucht. Ebenso wird der Frage nach dem Verbleib des Iodids sowohl nach der Umwandlung von GR zu Magnetit als auch nach der Zugabe von Sulfat zu vorliegendem GR-Cl/I nachgegangen werden. Diese Ergebnisse können Anhaltspunkte zum Verbleib des Iods nach dem Integritätsverlust eines Containers im Nahfeld des Endlagers und eventuell einen Beitrag zum Sicherheitsnachweis von radioaktiven Endlagern geben: Unter welchen Bedingungen wird das Iodid zurückgehalten (Salinität, pH-Wert), wieviel Iod kann zurückgehalten werden und ist eine langfristige Rückhaltung des Iods möglich?

## 2 Grundlagen

### 2.1 Fe-Korrosionsphasen in einem Endlager

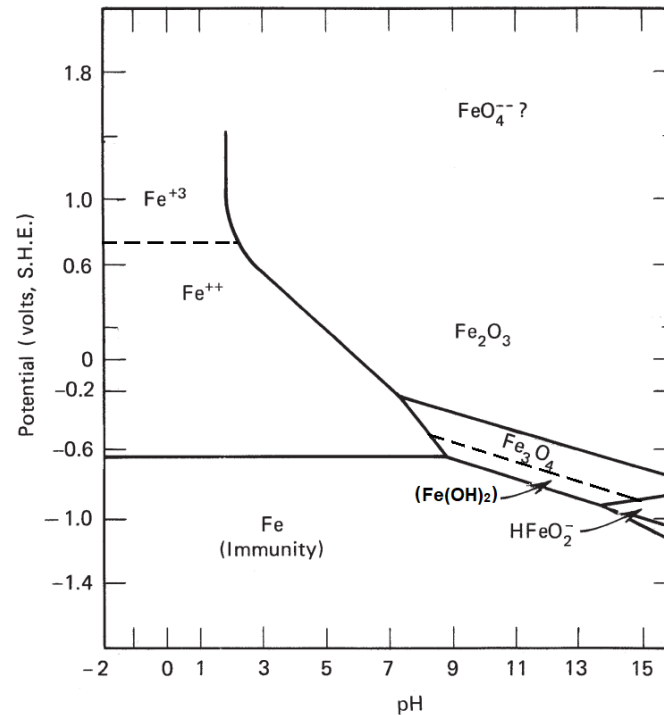
Die Einlagerung von radioaktiven Abfällen erfolgt in Behältern, die in den meisten Endlagerkonzepten aus unterschiedlichen Stahllegierungen bestehen. Alle Stahllegierungen bestehen zu einem großen Teil aus elementarem Eisen, das in einem tiefengeologischen Endlager potentiell durch Kontakt zum Porenwasser zu korrodieren beginnt. Eine der favorisierten Stahllegierungen, die in einem Endlager in Salzstein, Ton oder Granit verwendet werden sollen, ist der Feinkornbaustahl *TStE 355*, der zu ca. 97,9 % aus Fe besteht.<sup>6</sup> Dieser niedrig legierte Stahl oder auch andere verwendete Stahllegierungen können je nach Zusammensetzung schneller oder langsamer korrodieren. Die hierbei entstehenden Korrosionsprodukte sowie die Korrosionsraten hängen nicht nur von der Zusammensetzung der Legierung des Stahlbehälters ab, sondern auch von den äußeren Einflüssen wie z. B. der Gesteinsart, der Temperatur, dem Redoxpotential, der An- oder Abwesenheit von Sauerstoff oder auch der Porenwasserzusammensetzung.<sup>31</sup> Zunächst wird die geringfügig vorhandene Menge an gelöstem Sauerstoff im System durch die Reaktion mit Eisen zu Eisen(II)- und Eisen(III)-Verbindungen gebunden.<sup>32–34</sup> Hierbei ist auch die Bildung von GR-Phasen möglich. Die dabei dominierende Phase wird unter anderem durch die Menge des verfügbaren Sauerstoffs, sowie der Reaktionskinetik bestimmt.

Die darauffolgenden Korrosionsprozesse finden in einem tiefengeologischen Endlager unter anaeroben Bedingungen statt. Hierbei wird Wasser oxidiert und Fe entsprechend Gleichung (2.1) zu  $Fe(OH)_2$  reduziert.<sup>33–36</sup> Diese thermodynamisch instabile Phase kann sich in einer weiteren Reaktion entsprechend **Gleichung (2.2)** (*Schikorr*-Reaktion) in Magnetit umwandeln.<sup>31</sup>



Die Umwandlung von Fe(0/II) zu Magnetit kann bereits bei Raumtemperatur und ab einem pH > 7 stattfinden. **Abbildung 2.1** zeigt ein Pourbaix-Diagramm einiger Eisenverbindungen unter Standardbedingungen sowie den thermodynamischen Stabilitätsbereich von Magnetit. Werden in einem Endlager höhere Temperaturen sowie Drücke erreicht, so verschieben sich die

Prädominanzbereiche für einzelne Phasen zu kleineren pH-Werten. Dementsprechend beginnt auch die thermodynamische Stabilität für Magnetit entsprechend der Temperatur des Endlagers bereits bei kleineren pH-Werten.<sup>37</sup>



**Abbildung 2.1:** Pourbaix-Diagramm von Eisen bei 25 °C mit Fe, Magnetit, Fe(OH)<sub>2</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als feste Phase. Adaptiert nach <sup>38</sup>. Ein Pourbaix-Diagramm von Eisen mit einer GR-Phase ist aufgrund der Übersichtlichkeit in **Abbildung 2.4** gezeigt.

Die Bildung von GR ist nicht nur durch Oxidation von Fe(0/II) mit Sauerstoff, sondern auch unter anoxischen Bedingungen möglich. In den von Schlegel und Kollegen durchgeführten Korrosionsuntersuchungen von Stahl bei Temperaturen bis zu 85 °C, konnte unter der Anwesenheit von Tonporenwasser die Bildung von GR und Magnetit beobachtet werden.<sup>39</sup> Ebenfalls wurde unter anoxischen Bedingungen die Bildung von GR durch Reduzierung von Lepidokrokit ( $\gamma$ -FeOOH) durch Mikroben nachgewiesen.<sup>40</sup> Nedel und Kollegen konnten GR durch die Umwandlung von Ferrihydrit beobachten.<sup>41</sup> Ebenfalls wurde GR auch in Experimenten zur Kanisterkorrosion in Gegenwart von Bentonit gefunden.<sup>42</sup> Kommt Wasser in Kontakt mit dem radioaktiven Abfall, können sich durch Radiolyse oxidierende Spezies (z. B. Peroxid) bilden, die ebenfalls zur Entstehung von GR führen können. Der durch die anaeroben Stahlkorrosionsexperimente erhaltene GR konnte z. B. durch die Erhöhung des pH oder durch Oxidation mit der Zeit zu Magnetit umwandelt werden.<sup>2,39,43</sup>

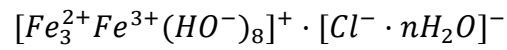
In einer Studie von Wang und Kollegen konnte die Bildung von Magnetit und GR-Cl sowie GR-SO<sub>4</sub> unter salzhaltigen anaeroben Bedingungen in WIPP-Solen bei 25 °C und pH 9,5 festgestellt werden.<sup>43</sup> Unter Anwesenheit von anderen Liganden außer Hydroxid können sich z. B. silikat- oder carbonathaltige Phasen bilden. Kaufhold und Kollegen untersuchten die Korrosion von Stahl in Ton und konnten u. a. die Bildung von Magnetit, Siderit (FeCO<sub>3</sub>)<sup>44</sup> sowie von verschiedenen Silikatphasen wie z. B. Greenalith oder Berthierin beobachten.<sup>45</sup> Ebenso konnte von Schlegel und Kollegen das Auftreten von  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl bei einem pH von 4,5 beobachtet werden, das sich trotz einer nur geringen Cl<sup>-</sup>-Konzentration im Porenwasser des Tons bildet.<sup>46</sup> Sowohl Siderit,  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl, Magnetit als auch Mackinawit bildete sich bei 85 °C. Während  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl bereits bei einem pH von 4,5 auftrat, konnten Magnetit und andere Silikatphasen erst ab pH  $\geq$  7 beobachtet werden.

In der Literatur zeigten verschiedenen Korrosionsuntersuchungen von Stahl in kristallinem Gestein oder Salzstein ebenfalls die Bildung von Magnetit.<sup>47,48</sup> Grambow und Kollegen untersuchten die Korrosion des Feinkornbaustahls *TStE 355* in Salzstein. Es zeigte sich nicht nur eine höhere Korrosionsrate mit steigenden Temperaturen, sondern auch die Bildung von Magnetit und Hematit.<sup>48</sup> Korrosionsuntersuchungen zwischen 90–120 °C der Stahlsorte *TStE 355* in Granit zeigten außerdem die Bildung von Siderit mit geringen Mengen von Magnetit.<sup>31</sup>

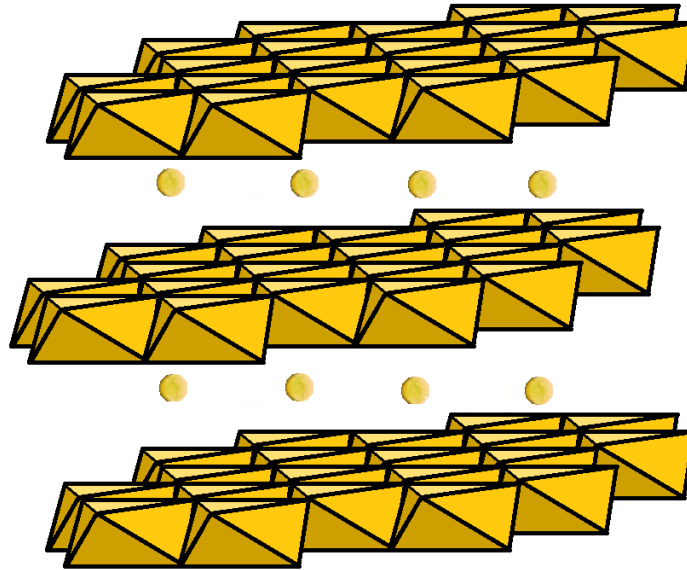
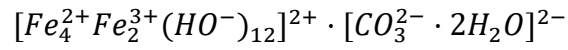
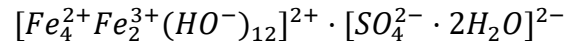
## 2.2 Grünrost

Bei der Bildung von Eisen(hydr)oxiden wird das dunkelgrüne Mineral Grünrost (GR) als eine metastabile Zwischenphase unter reduzierenden und schwach sauren bis basischen Bedingungen gebildet.<sup>49</sup> Die Kristallstruktur von GR kann als Brucit-Schichten aus Fe(OH)<sub>2</sub> beschrieben werden, bei denen ein Teil der Metallionen als Fe<sup>3+</sup> vorliegt. Die dadurch erzielte permanente positive Ladung durch fremde Anionen und Wassermoleküle in der Zwischenschicht ausgeglichen wird. McGill und Kollegen teilten den GR in zwei Strukturvarianten:<sup>3</sup> Typ 1 besitzt eine aus drei Anionenschichten bestehende, rhomboedrischen Einheitszelle (**Abbildung 2.2**). Liegen im GR Anionen mit einer 2D-Struktur (planar oder rund) vor, so handelt es sich um Strukturtypen wie z.B. GR-Cl oder GR-CO<sub>3</sub>. GR Typ 2 besitzt eine hexagonale Kristallstruktur und kommt bei 3D-Anionen wie z.B. GR-SO<sub>4</sub> vor (**Abbildung 2.3**). Die Strukturformeln variieren dabei zwischen den beiden Typen<sup>50,51</sup>:

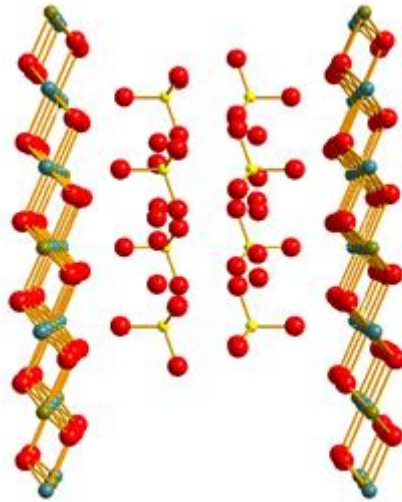
Grünrost Typ-I-Grünrostchlorid GR-Cl oder Grünrostcarbonat GR-CO<sub>3</sub>:



Grünrost Typ-II-Grünrostsulfat GR-SO<sub>4</sub>:

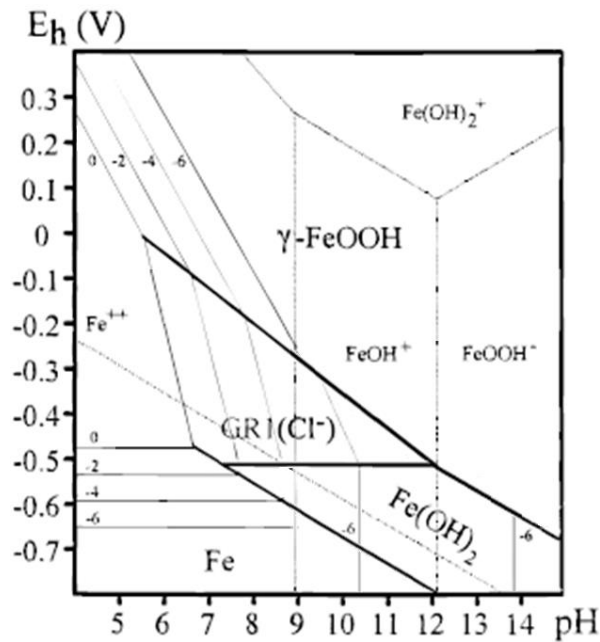


**Abbildung 2.2:** GR Typ 1: GR-Cl. Gelbe Kugeln entsprechen einem Chlorid-Anion, die Oktaeder entsprechen an den Ecken Sauerstoffatomen mit einem Eisenatom in der Mitte.



**Abbildung 2.3:** GR Typ 2: GR-SO<sub>4</sub>. Die dargestellten roten Kugeln entsprechen einem Sauerstoff-Atom, die grauen einem Eisen-Atom und die gelben einem Schwefel-Atom.<sup>52</sup>

Verglichen mit Magnetit ist GR thermodynamisch metastabil. In den von Genin und Kollegen veröffentlichten Pourbaix-Diagrammen sind die Bereiche der thermodynamischen Stabilität des GR graphisch dargestellt.<sup>53</sup> In einer stark alkalischen Lösung ( $\text{pH} > 10$ ) reagiert GR zu Magnetit und  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . In einer sauren Umgebung ( $\text{pH} < 5$ ) und unter oxidierenden Bedingungen bildet sich aus dem GR  $\text{FeOOH}$  und  $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ .<sup>54,55</sup> Das in **Abbildung 2.4** dargestellte Pourbaix-Diagramm zeigt aufgrund der Übersichtlichkeit eine Auswahl an möglichen Eisenphasen mit Fokus auf die thermodynamisch metastabilen GR-Phasen. Weitere Eisenphasen sind in **Abbildung 2.1** gezeigt.



**Abbildung 2.4:** Vereinfachtes Pourbaix-Diagramm von GR-Cl mit einigen Eisen-Phasen bei  $c(\text{Cl}^-) = 0,1 \text{ M}$ . -n bedeutet  $c(\text{Fe}^{2+}) = 10^{-n}$ . Adaptiert nach <sup>53</sup>.

Entsprechend diesen Literaturquellen zeigte sich eine ideale Synthese, wie sie in Kapitel 3.1.1 beschrieben wird, bei einer Temperatur von 20 - 25 °C und einem pH von ca. 7,5. Hier ist die Kristallstruktur am deutlichsten ausgeprägt. Liegt die Temperatur nicht im optimalen Bereich, kann sich bei Temperaturen unterhalb 20 °C eine amorphe Struktur bilden und bei einer Temperatur oberhalb von 25 °C ein Übergang in Magnetit erfolgen.<sup>55</sup> In diesen Untersuchungen von Vins und Kollegen (1985) wurden zudem auch mehrere Grünrost-Varianten synthetisiert.<sup>55</sup> Diese isostrukturellen Verbindungen waren GR-I, -Br und -Cl. Es konnte ein Zusammenhang zwischen dem Schichtabstand und dem Ionenradius des Anions entdeckt werden. Größere Anionen in der Zwischenschicht ergaben auch größere Abstände zwischen den Schichten. Innerhalb der Fe-Schicht gab es nahezu keine Veränderungen. Auch ist ein Übergang von Grünrost zu Magnetit durch die Erhöhung des pH-Wertes auf ca. 9 möglich.<sup>56</sup>

In der Studie von Mamun und Kollegen wurde die Rolle des pH-Wertes auf den Einbau von Chromat in Grünrost-Sulfat untersucht.<sup>55,57</sup> Hierbei zeigte sich, dass bei einem höheren pH-Wert während der Grünrostsynthese (pH = 8,75) mehr Sulfat und mehr Natriumionen in der Zwischenschicht des Grünrostes eingebaut werden als bei einem niedrigen pH-Wert (pH = 7,50) und sich dadurch die Zwischengitterabstände erhöhen. Es zeigte sich außerdem, dass bei einem höheren pH-Wert wesentlich mehr Chromat rückgehalten werden konnte als bei einem kleineren pH-Wert. Das Chromat wurde reduziert und der Grünrost entweder zu Goethit (pH =

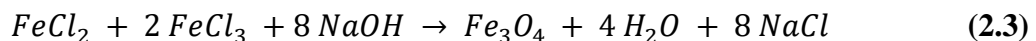


5) oder zu Magnetit (pH = 9) oxidiert. Die Entfernung des Chromats aus der Lösung durch den Grünrost erfolgte bei einem hohen pH-Wert durch eine Oberflächenreduktion und bei einem niedrigen pH-Wert durch Substitution von Sulfat in der Zwischenschicht. Pourbaix-Diagramme (Eh vs. pH) wurden unter anderem von Genin und Kollegen sowie Sagoe-Crentsil und Kollegen veröffentlicht und zeigen den Einfluss des pH-Wertes auf die Stabilität des Grünrosts.<sup>53,58,59</sup> Anionen wie Cr können einen negativen Einfluss auf die Kristallinität von GR-Sulfat haben.<sup>60,61</sup> Die Darstellung von GR-Sulfat oder -Carbonat wird z. B. von Yan und Kollegen beschrieben.<sup>62</sup> Außerdem wird Grünrost-Sulfat von Christiansen und Kollegen über die Zwischenstufe  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  synthetisiert. Er oxidierte dabei über das Zuführen von Luftsauerstoff in die Lösung den Weißen-Rost zu Grünrost.<sup>63</sup>

## 2.3 Magnetit

Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) gehört zu den stabilsten Fe-Verbindungen mit O. Er gehört zu der Gruppe der Spinelle und kristallisiert in einem kubischen Kristallsystem.

Hierbei wird von den  $\text{O}^{2-}$ -Ionen eine kubisch-dichteste Packung gebildet, die Tetraederlücken werden zu einem Achtel mit  $\text{Fe}^{2+}$  und die Oktaederlücken zur Hälfte mit  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  gefüllt.<sup>64,65</sup> Magnetit entsteht beispielsweise durch Fällung einer Fe(II)- und Fe(III)-Lösung im basischen Bereich:<sup>66,67</sup>



Alternativ kann Magnetit auch durch Oxidation von Grünrost entstehen oder aus  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  mit der Schikorr-Reaktion entsprechend **Gleichung (2.2)**.<sup>68–70</sup>

Während der Magnetitsynthese können verschiedene Partikelgrößen zwischen 1,5 – 12,5 nm entstehen.<sup>71</sup> Durch einen höheren pH sowie eine höhere Ionenstärke der Eisenlösung lassen sich kleinere Magnetitpartikel synthetisieren.<sup>72,73</sup> Beim Ausfällen des Magnetits aus der Lösung ist ein pH-Wert von 8,5 – 12 sowie eine Ionenstärke im Bereich von 0,5 – 3 M möglich.

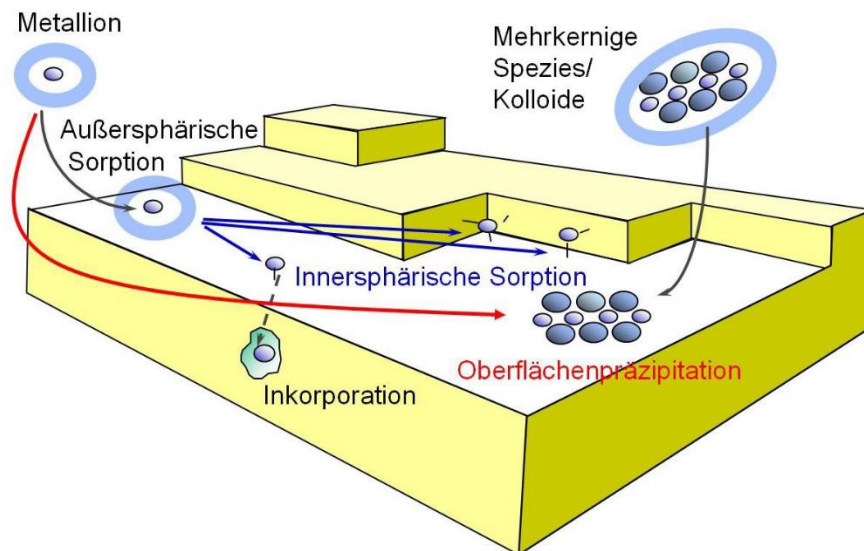
## 2.4 Sorption

Von Sorption spricht man bei der Anreicherung eines bestimmten Stoffes auf einer Grenzfläche oder auch innerhalb einer bestimmten Phase. Hierbei unterscheidet man zwischen der Absorption – einer Anreicherung der Teilchen in die Phase hinein – und der Adsorption – einer Anreicherung der Teilchen auf der Grenzfläche. Sich an eine Oberfläche anlagernde Teilchen werden als Adsorptiv bezeichnet. Der Festkörper an dem die Sorption stattfindet wird Adsorbens oder Substrat genannt.<sup>74,75</sup>

Die nachfolgende **Abbildung 2.5** zeigt die wichtigsten Rückhalte Mechanismen an Mineraloberflächen. Zu diesen zählt die außersphärische Sorption, eine Physisorption eines Ions mit einer vollständigen Hydrathülle. Diese schwache Bindung entsteht aufgrund von attraktiven elektrostatischen Wechselwirkungen mit der Oberfläche und ist reversibel. Bei einer innersphärischen Sorption kommt es zur Ausbildung einer chemischen Bindung mit einem oder mehreren Oberflächensorptionsplätzen und der inneren Koordinationssphäre des Ions. Hierbei geht die Hydrathülle durch die Sorption an der Oberfläche teilweise verloren. Im Vergleich zur außersphärischen Sorption ist diese Bindung stärker und eine Ablösung des Ions vergleichsweise schwieriger.

Gelangt ein Fremdion durch Diffusion, Kopräzipitation, Umkristallisation oder Kristallwachstum in das Innere des Substrates, spricht man von einer Inkorporation. Hierbei ersetzt das Fremdion ein Ion des Wirtsgitters und es kann sich bei einer lückenlosen Mischreihe ein Mischkristall bzw. eine *solid solution* wie bei GR-C/I bilden.

Bei einer Schichtstruktur mit einer permanenten Ladung wird diese durch eine gegensätzliche Ladung in der Zwischenschicht ausgeglichen. Ein möglicher Austausch der Zwischenschichtionen wird Ionenaustausch genannt (z. B. Kationen in Ton oder Anionen in LDH).



**Abbildung 2.5:** Übersicht der Sorptionsmechanismen von gelösten Ionen auf einer Mineraloberfläche, adaptiert nach Manceau und Kollegen.<sup>76</sup>

Im Falle einer Übersättigung von Spezies in der Lösung kann es zu einer sogenannten Oberflächenpräzipitation kommen.<sup>76-78</sup> Eine Sorption von polynuklearen Spezies z. B. als Kolloide ist ebenfalls möglich. Für Anionen ist es einfacher, bei relativ niedrigem pH-Wert unterhalb des Ladungsnullpunktes einer oxidischen Mineraloberfläche adsorbiert zu werden, bei Kationen müsste dazu der Oberflächenkomplex sehr stark sein.<sup>79</sup> So unterscheidet sich auch generell das Sorptionsverhalten von Anionen und Kationen bei verschiedenen pH-Werten. Die Rückhaltung von Anionen sinkt mit höherem pH, während sie bei Kationen zunimmt.

Um die Sorption eines Radionuklides quantitativ zu beschreiben, werden verschiedene Größen wie z. B. der Verteilungskoeffizient  $K_d$  oder der Sorptionskoeffizient  $R_d$  verwendet.

Der Verteilungskoeffizient  $K_d$  gibt das Verhältnis von der sorbierten zur gelösten Spezies an und wird durch die nachfolgende **Gleichung (2.4)** berechnet:

$$K_d = \frac{c_1}{c_2} \quad (2.4)$$

Hierbei beschreibt  $c_1$  für die Konzentration des gebundenen Ions an der Mineralphase (mol/L) und  $c_2$  (mol/L) die Ionenkonzentration in Lösung.

Zur Bestimmung eines Sorptionskoeffizienten  $R_d$  kann die nachfolgende **Gleichung (2.5)** verwendet werden.

$$R_d = R_d \left[ \frac{\text{L}}{\text{g}} \right] = \left( \frac{C_0 - C_L}{C_L} \right) * \frac{V[\text{L}]}{m[\text{g}]} \quad (2.5)$$

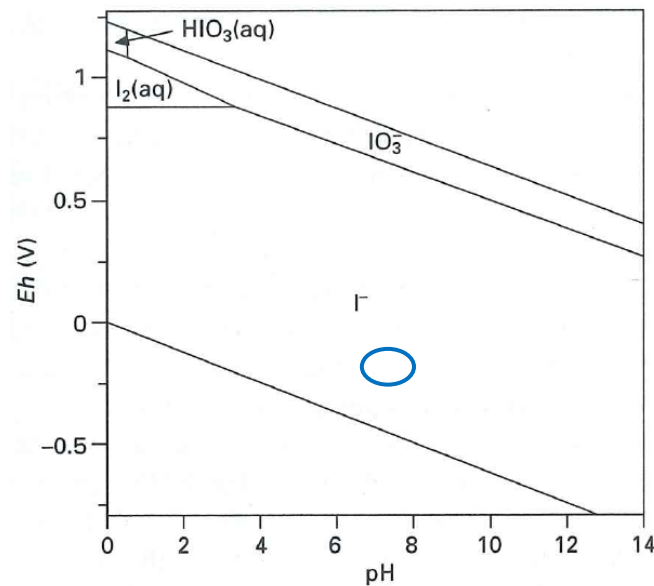
Hier entspricht  $c_0$  der Startkonzentration des Radionuklids,  $c_L$  der Konzentration des Nuklids im Gleichgewicht (GGW),  $V$  dem Lösungsvolumen und  $m$  der Masse der Feststoffphase (z. B. GR).

Mithilfe von Selektivitätskoeffizienten kann die bevorzugte Sorption einer Spezies unter bestimmten Bedingungen (z. B. Temperatur, pH, Ionenstärke) beschrieben werden. Als Beispiel sei hier die *Rothmund-Kornfeld-Konvention* genannt. Diese kann für den Ionenaustausch eines binären Systems verwendet werden unter Verwendung einer empirischen Konstante  $\beta$  (**Gleichung (4.9)**).<sup>80</sup>

## 2.5 Kenntnisstand I-Rückhaltung

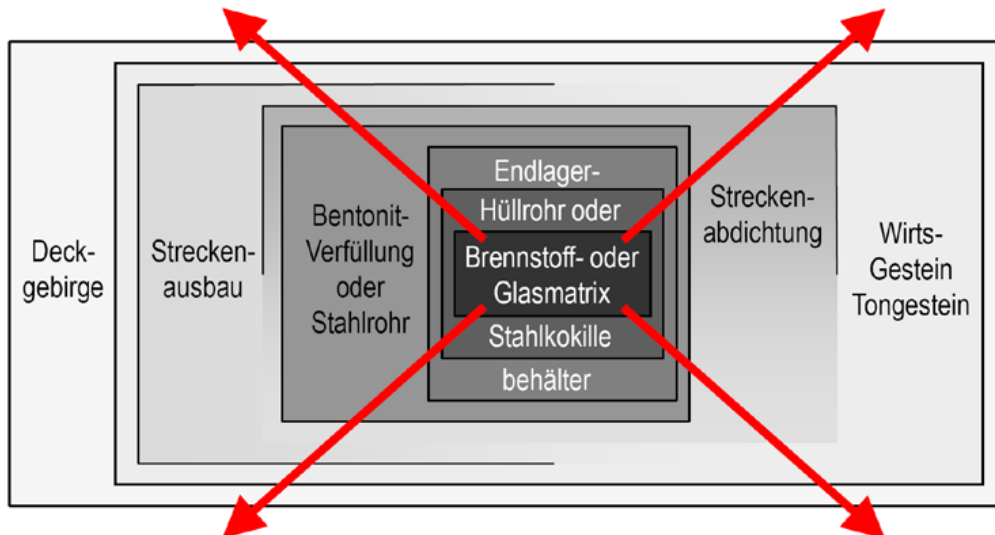
Die Rückhaltung von Iodid wurde innerhalb der letzten Jahrzehnte an zahlreichen Mineralien, Sedimenten und Böden untersucht. Der nachfolgende Abschnitt ist eine Zusammenfassung von diversen Publikationen und Berichten, um den aktuellen Kenntnisstand der Iodidrückhaltung im Nahfeld und Fernfeld eines tiefengeologischen Endlagers für radioaktiven Abfall wiederzugeben.

Die Sorption von Iod ist sowohl von der Konzentration abhängig als auch von der Iodspeziation, die wiederum vom pH,  $E_h$  und der biologischen Aktivität determiniert wird. **Abbildung 2.6** zeigt die Bereiche der thermodynamischen Stabilität einzelner Iodspezies. Die dominierende Spezies ist  $I^-$  und ist über einen weiten pH- und  $E_h$ -Bereich stabil. Unter den im Endlager zu erwartenden reduzierenden Bedingungen sollte Iod als  $I^-$  vorliegen.<sup>81</sup>



**Abbildung 2.6:** Pourbaix-Diagramm von Iod in Wasser bei 25°C. Die Molalität beträgt  $10^{-6}$  mol/kg.<sup>82</sup> Der blaue Kreis deutet auf den erwarteten Bereich von pH 6,9 – 8,2 und Eh -140 – -240 mV für ein potentiell Endlager in Frankreich, Belgien oder der Schweiz im Tongestein.

Im Kontext eines tiefergeologischen Endlagers wird im Nahfeld eine geotechnische Barriere um die HLW-Stahlbehälter errichtet, um im Zusammenspiel mit der geologischen Barriere einen sicheren Einschluss der radioaktiven Abfälle für mindestens eine Million Jahre zu gewährleisten. In den europäischen Konzepten für Ton- und Kristallin-Gesteine ist Beton als Stützung des Grubengebäudes oder Stützung der Bentonitabdichtwerke für den Ausbau des Endlagers vorgesehen.<sup>17,83</sup> Die nachfolgende **Abbildung 2.7** zeigt hierbei das Konzept für ein Barriersystem im Tongestein. Dieses Konzept unterscheidet sich innerhalb der verschiedenen europäischen Länder in Bezug auf das Vorhandensein einzelner Barrieren oder die Abmaße von Behälter, Stollengröße, etc.



**Abbildung 2.7:** Einfaches Konzept für ein Barriersystem mit den verschiedenen technischen und geologischen Barrieren in Tongestein. Entsprechend der Barrierenvariante sowie dem Beitragsvermögen jeder Barriere zur Rückhaltung sind verschiedene Transportpfade (rote Pfeile) möglich. Quelle: ESK Entsorgungskommission.<sup>83</sup>

### 2.5.1 Rückhaltung an Zement

Viele Studien untersuchten die Eignung von zementhaltigen Materialien für tiefengeologische Endlager bei schwach und mittlerradioaktiven Abfällen. Außerdem werden diese als technische Barriere von abgebranntem Kernbrennstoff diskutiert. Als alkalisches Füllmaterial dienen sie sowohl als physikalische Barriere als auch zur Aufrechterhaltung des hohen pH-Wertes über einen langen Zeitraum.<sup>84</sup> Nicht zuletzt sollen zementhaltige Materialien auch als Streckenausbaumaterial oder als Verschluss in einem Endlager verwendet werden.

Die im Zement unter Endlagerbedingungen vorwiegend auftretende Iodspezies ist  $I^-$ .<sup>85</sup> Die Ursache hierfür liegt einerseits an der Abwesenheit von Sauerstoff, den reduzierenden Bedingungen durch die Anwesenheit von Sulfid und den korrodierenden Stahlbestandteilen.<sup>86</sup> Eine der wichtigsten Zementsorten ist Portlandzement, welcher hauptsächlich aus gebranntem Kalk, Ton, Sand und Eisenerzen besteht. Bei der Hydratation von Portlandzement entstehen zum größten Teil C-S-H (Calciumsilicathydrat)-Phasen. Die kristalline C-S-H-Phase besteht aus vielen CaO-Schichten und kurzen Ketten aus Silikattetraedern.<sup>87</sup> Mit ihren großen spezifischen Oberflächen sind sie hauptsächlich für eine Rückhaltung von Radionukliden im Portlandzement verantwortlich.<sup>88,89</sup> Hierbei ist die Rückhaltung von Actiniden, Lanthanoiden sowie kationischen Spalt- und Aktivierungsprodukten gut untersucht; zur Wechselwirkung von Anionen mit HCP (hardened cement paste) liegen etwas weniger Daten vor, da sie im Vergleich

zu kationischen Radionukliden mobiler sind.<sup>14,90,91</sup> HCP verändert sich im Laufe seines Alters. Mit der Zeit verringert sich in den C-S-H-Phasen sowohl das Calcium-zu-Silicium-Verhältnis als auch der pH-Wert (13-10).<sup>92,93</sup>

In Untersuchungen von Pointeau und Kollegen konnte die größte Sorption bestimmter Anionen ( $I^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SeO_3^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ) in HCP bei einem pH-Wert von 12,6 festgestellt werden.<sup>94</sup> Dieser pH-Wert korreliert mit der höchsten Ca-Konzentration im HCP. Die Autoren begründen diesen Zusammenhang mit der Bildung einer positiven Ladung, die durch die erhöhte Ca-Konzentration begünstigt wird. Hierbei zeigte sich ein umgekehrt u-förmiger Zusammenhang zwischen dem pH und dem Ausmaß an Rückhaltung von Anionen aus der CSH-Phase. Außerdem konnte mit steigender Sulfatkonzentration eine geringere Anionensorption festgestellt werden. Innerhalb der HCP können einzelne Phasen die spezifische Sorption beeinflussen. Toyohara und Kollegen beobachteten hierbei einen Einfluss der Hydrogarnetphase auf die Iodidsorption.<sup>95,96</sup> Darüber hinaus konnte Mace einen stärkeren Einfluss von Hydrogarnet und Ettringit auf die  $SeO_3^{2-}$ -Sorption anstatt auf C-S-H feststellen.<sup>97</sup> Hierbei kann  $SeO_3^{2-}$  sehr gut immobilisiert werden, um mit Ettringit einen innersphärischen Komplex zu bilden.<sup>98</sup>

Zement ist in der Lage Kationen in die C-S-H-Phase aufzunehmen. Ein größeres Ca/Si-Verhältnis sorgt dabei für eine kleinere negative Ladung auf der Oberfläche, weshalb zwar die Aufnahme von Kationen gehemmt wird, aber die Sorption von Anionen wie z. B.  $I^-$  verstärkt wird.<sup>94</sup>

Aimoz und Kollegen untersuchten verschiedene AFm-Phasen auf ihre  $I^-$  Sorptionsfähigkeit.<sup>99</sup> Die AFm-Phase des Portlandzements gehört z. B. zur Gruppe der hydratisierten Calciumaluminat, basierend auf der Struktur von  $4 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13-19 H_2O$ , bei welcher  $OH^-$  teilweise durch Sulfat- und Carbon-Anionen substituiert wurde.<sup>100</sup> Wie bei GR-Phasen handelt es sich bei der Struktur von AFm-Phasen auch um brucitähnliche Schichten aus  $M(OH)_6$ -Oktaedern. Bei Portlandzement ist hierbei ein Drittel der  $M^{2+}$ -Ionen durch ein dreiwertiges Ion ersetzt (hauptsächlich  $Fe^{2+}$  durch  $Al^{3+}$ ).<sup>100</sup> Bei den AFm-Proben mit einer zugesetzten Lösung aus den beiden Anionen  $Cl^-$  und  $I^-$  zeigten Röntgendiffraktogramme eine Trennung in AFm- $I_2$  und AFm- $Cl_2$ . Für das I- $SO_4$ -System zeigte sich die Bildung einer *solid solution* (Mischkristalle) zwischen AFm-I und AFm- $SO_4$ .<sup>101</sup> Aufgrund struktureller Unterschiede war dies bei anderen untersuchten Systemen wie Ettringit, AFm- $CO_3$  und AFm- $Cl_2$  (Friedelsches Salz) nicht möglich. XRD und EXAFS- Untersuchungen zeigten eine Phasentrennung von

konkurrierenden I-CO<sub>3</sub>, I-SO<sub>4</sub> -AFm-Systemen.<sup>99</sup> Anhand dieser Ergebnisse spricht die Studie von Aimoz und Kollegen der AFm-SO<sub>4</sub>-Phase im Zement das größte Sorptionspotential zu.

Im Vergleich dazu ist die I<sup>-</sup> Rückhaltung in C-S-H-Phasen mit hohem C/S-Verhältnis (> 1) wesentlich geringer.<sup>102</sup> Diese Sorption wird jedoch durch die Anwesenheit von CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> und Cl<sup>-</sup> beeinflusst und steht in Konkurrenz zum Iodeinbau.<sup>99</sup> Die konkurrierenden Anionen sorgen ab einer bestimmten Konzentration für eine Umwandlung der AFm-Struktur und somit wieder für eine Abgabe der zuvor gebundenen I<sup>-</sup>-Anionen. Dementsprechend könnte möglicherweise eine erhöhte Sulfatkonzentration die I<sup>-</sup>-Rückhaltung durch HCP gewährleisten; die Rückhaltung von I<sup>-</sup> in HCP ist generell nur sehr schwach.<sup>14</sup> Die Sorption nimmt ab in der Reihenfolge AFm > C-S-H (hohes C/S Verhältnis), AFt > C-S-H (kleines C/S Verhältnis).<sup>14</sup>

Für die in England angedachte Zementmischung *Nirex Reference Vault Backfill* (NRVB) wird ein anhaltender pH-Wert über 11 für möglicherweise viele hunderttausend Jahre erwartet.<sup>103</sup> Diffusionsexperimente von Felipe-Sotelo und Kollegen zeigten eine Rückhaltung von I<sup>-</sup> im NRVB mit Sorptionskonstanten im Bereich von R<sub>d</sub> = 1,7 – 3,4 L/kg.<sup>84</sup>

Nicht nur Portlandzement oder NRVB werden für die Verwendung in einem tiefegeologischen Endlager diskutiert, sondern auch *alkali-activated slag-Zement* (AAS).<sup>104,105</sup> Zu den beiden wichtigsten hydratisierten Phasen des AAS gehören Calcium-Aluminosilicat-Hydrat (C-A-S-H) sowie Mg/Al-LDH.<sup>106</sup> In der Studie von Curtius und Kattilparampil konnte eine Sorption von Iodid an Mg/Al-LDH festgestellt werden.<sup>107</sup> Hierbei stellten sie innerhalb eines pH-Bereichs von 3,5 - 8,5 eine konstante Sorption von Iodid fest. Ein Sorptionsgleichgewicht konnte innerhalb von 48 Stunden erreicht werden. Die erhaltenen Daten deuten auf einen Ionenaustausch-Mechanismus hin. Das Vorliegen von Chlorid in der Sorptionslösung verdrängt jedoch das Iodid, sodass es zu keiner weiteren Sorption von I<sup>-</sup> an Mg/Al-LDH-Verbindungen kommt. Dieses Verhalten ist in Bezug auf ein tiefegeologisches Endlager bedeutsam, da mit Chlorid im Porenwasser zu rechnen ist. Auch Frederick und Kollegen konnten eine von der gelösten Carbonatkonzentration abhängige Rückhaltung von I<sup>-</sup> an bei 350-500 °C thermisch aktiviertem Mg/Al-LDH feststellen.<sup>108</sup> Ähnlich zu Chlorid hindert hier das Vorliegen von Carbonat die Rückhaltung. Bei diesen Reaktionsparametern wurde ein ideales Mg/Al-Verhältnis von 3 : 1 festgestellt und ein Sorptionsgleichgewicht wurde bereits nach vier Stunden beobachtet.



Eine Studie von Toyohara und Kollegen untersuchte die Sorption von  $I^-$  an unterschiedlichen Calciumaluminat-Zementen.<sup>95</sup> Hierbei zeigte sich, dass eine Aufnahme von  $I^-$  durch Substitution mit den vorhandenen Hydroxidionen möglich ist. Auch konnte eine erhöhte  $I^-$ -Sorption bei Calciummonosulfataluminiumhydrat festgestellt werden.<sup>109</sup>

### 2.5.2 Rückhaltung an Ton, Metall-Sekundärphasen und organischen Phasen

Bevor jedoch ein Isotop mit dem Zement wechselwirkt, muss ein Integritätsverlust des Containers vorliegen. Dies geschieht erwartungsgemäß durch die Korrosion des Stahlbehälters, wodurch sich verschiedene Eisenoxidationsprodukte bilden können. Eines dieser möglichen Oxidationsprodukte ist GR; dieser wurde mit hydratisiertem Iodid in der LDH-Zwischenschicht von Vins und Kollegen synthetisiert und nachgewiesen.<sup>55</sup> Sie synthetisierten dabei mehrere isostrukturelle GR-Verbindungen mit verschiedenen einzelnen Halogenen (chlorid- und bromidhaltiger GR). Auch in einer weiteren Studie von Min und Kollegen wurden bereits Sorptionsexperimente mit geringen Iodidkonzentrationen an GR-Cl und GR- $CO_3$  vorgestellt.<sup>110</sup> Trotz isostrukturellem Aufbau konnte bei GR- $CO_3$  keine Rückhaltung von  $I^-$  festgestellt werden. Die Autoren mutmaßen, dass dieses Verhalten an der im Vergleich zu  $I^-$  größeren Ladung und an der planaren Geometrie des  $CO_3^{2-}$  liegt, was zu anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften führt. GR-Cl zeigte hingegen innerhalb einer Stunde eine Sorption von ca. 20 - 43 % der zugegebenen Iodidmenge ( $[I^-]_{\text{initial}} \approx 2,6 * 10^{-7} - 2,6 * 10^{-4}$ ). Als möglicher Austauschmechanismus wurde hier ein Ionenaustausch genannt. Diese Studie zeigt bereits das mögliche Sorptionspotential von  $I^-$  an GR-Cl. Dieses Potential soll in der hier vorliegenden Arbeit genauer untersucht werden.

Für ein tiefegeologisches Endlager werden hauptsächlich drei verschiedene Wirtsgesteine diskutiert: Granit, Salzstein und Ton. Hierbei gibt es verschiedene Tonspezies, die sich aufgrund ihres Ursprungsortes in der Zusammensetzung unterscheiden und dementsprechend unterschiedlich benannt sind, wie z. B. Opalinus, Callovian-Oxfordian oder Boom Clay. Ton besteht aus Schichtsilikaten und enthält weitere Mineralien, die seine physikalischen und chemischen Eigenschaften beeinflussen (Verformbarkeit, Härte, Wechselwirkung mit anderen Substanzen, Rückhaltung). Beispiele für die im Tongestein vorkommenden Tonminerale sind Schichtsilikate wie Kaolinit, Illit oder Montmorillonit. Montmorillonit ist zudem der Hauptbestandteil von Bentonit und kann auch als geotechnische Barriere im Nahfeld eines Endlagers eingesetzt werden. Die Tonspezies unterscheiden sich in ihrer Summenformel und

variieren in ihrer genauen Bezeichnung. Generell sind auch weitere Begleitminerale wie z. B. Quarz, Calcit, Feldspat oder Pyrit möglich.

Die aktuelle Studienlage belegt überwiegend eine geringe Rückhaltung von I<sup>-</sup> an Carbonaten, Allophan, Palygorskit, Chloriden, Quarz, Montmorillonit sowie Muscovite.<sup>109,111–115</sup> Bei einer vorliegenden Sorption korreliert die Höhe der Sorption häufig mit dem pH-Wert.<sup>109,114</sup> In der Studie von Kaplan und Kollegen wurde eine pH-abhängige Sorption von I<sup>-</sup> an Illit untersucht.<sup>114</sup> Hierbei nahm  $K_d$  mit zunehmendem pH ab und die Sorption erfolgte durch eine reversible physikalische Adsorption.

In anderen Mineralien lässt sich keine allgemeine Aussage zur Sorptionsfähigkeit von Iod treffen. Gaucher und Kollegen zeigten, dass aus Porenwasser stammendes I<sup>-</sup> in geringen Konzentrationen am Pyrit der Callovian-Oxfordian-Tonformation vorkommt.<sup>116</sup> Am Pyrit konnte jedoch nur die Iodspezies IO<sub>3</sub><sup>-</sup> sorbiert werden und kein I<sup>-</sup>.<sup>81,113</sup> Die Autoren erklärten den Befund mit einer möglicherweise zuvor stattgefundenen geringen Oxidation der Iodid-Anionen zu Iodat.

In einer Studie von Aimoz und Kollegen wurde die Aufnahme von I<sup>-</sup> unter Sauerstoffausschluss an Pyrit untersucht.<sup>117</sup> Hierbei sollte eine durch den Sauerstoff bewirkte Oxidation ausgeschlossen werden, um so den Bedingungen des tiefeingeologischen Endlagers zu entsprechen. Die Ergebnisse zeigten eine sehr schwache Rückhaltung von I<sup>-</sup> mit einer Sorptionskonstante von  $R_d < 2$  L/kg. Im weiteren Verlauf der Untersuchung konnte die Iodrückhaltung auf oxidierende Cluster auf der Pyritoberfläche zurückgeführt werden, die durch geringe Mengen an gelöstem Sauerstoff entstanden sind. Dementsprechend eignet sich Pyrit nicht für die Rückhaltung von Iodid.

Bei der Callovian-Oxfordian-Tonformation liegt I<sup>-</sup> in der festen oder organischen Phase der lehmigen Formation vor.<sup>118</sup> Im Grundwasser der Tonformation konnte bereits eine Konzentration an natürlichem <sup>125</sup>I von 30 µmol/L bestimmt werden. Hierbei betrug die Sorptionskonstante maximal  $K_d \sim 0,6$  L/kg. Die schwache Rückhaltung im Callovian-Oxfordian-Ton wurde auch in einer späteren Studie von Bazer-Bachi und Kollegen bestätigt.<sup>119</sup>

Kaplan und Kollegen konnten eine Sorption von geringen Mengen <sup>125</sup>I<sup>-</sup> an Illit feststellen.<sup>114</sup> Die Sorptionskonstante war abhängig vom pH-Wert und variierte zwischen  $K_d = 46$  L/kg bei pH 3,6 und 22 L/kg bei pH 9,4. Die Iodkonzentration betrug hierbei  $\sim 10^{-12}$  mol/L.

Schlegel und Kollegen untersuchten mittels spektroskopischer Methoden die Speziation von Iod in verschiedenen Sedimenten und tonigen Gesteinen (z. B. Boom Clay).<sup>120</sup> Hierbei stellten

sie fest, dass der Hauptteil des Iods an natürlichen organischen Substanzen kovalent gebunden ist und in der Oxidationsstufe 0 vorliegt. Im Porenwasser lag das Iod jedoch als Iodid ( $I^-$ ) vor.<sup>120</sup>

In einer Studie von Glaus und Kollegen wurde der Opalinuston bezüglich einer Ioddiffusion untersucht.<sup>121</sup> Hierbei zeigte sich, dass an Opalinuston kein  $I^-$  sorbiert und die Diffusionskonstante vergleichbar mit anderen nicht sorbierenden Ionen ist. Bei Experimenten mit  $^{125}IO_3^-$  wurde das Anion im Kontakt mit Opalinuston zu  $I^-$  reduziert. Die für die Reduktion verantwortliche Substanz wurde hier nicht ermittelt.

Ein weiterer Ansatzpunkt kann eine verstärkte Sorption von Iod durch die Zugabe bestimmter Additive sein. Bentonit kann aufgrund seines großen Quellpotentials, der geringen Permeabilität, seiner hinreichenden Tragfähigkeit und hohen Kationensorption in tiefegeologischen Endlagern als möglicher Puffer um HAW herum eingesetzt werden.<sup>122</sup> Eine Rückhaltung von Iodid-Anionen ist durch die negative Oberfläche des Bentonit nicht möglich. Um eine Sorption dennoch zu ermöglichen, wurden in einigen Studien kationische Polymere zugesetzt.<sup>123–126</sup> Hierbei zeigte sich, dass die Kationen in der Zwischenschicht des Bentonit durch die Zugabe der Polymere (z. B. Hexadecylpyridinium [ $HDPy^+$ ]) substituiert werden und geringe Mengen an Iod sorbieren können.<sup>125</sup> Sorptionsexperimente mit Hexadecylpyridinium ( $HDPy+B$ ) behandeltem Bentonit zeigten eine Adsorption von  $I^-$  mit einem  $K_d = 15 - 184 \text{ mL/g}$  bei einer Iodkonzentration zu Beginn von  $91 - 996 \text{ mg/L}$ .<sup>126</sup> Das Sorptionsverhalten kann dabei durch verschiedene Umgebungsfaktoren beeinflusst werden. Es konnte gezeigt werden, dass  $^{129}I$  und  $^{125}I$  zunächst schwach an organischem Material sorbiert und anschließend stärker an mineralische Bestandteile im Boden sorbiert wird.<sup>20</sup> In einer Studie konnten Sivachidambaram und Rao eine Iodsorption an Bentonit durch die Modifikation mit 20 % Ag-Kaolinite (Ag-K) erreichen.<sup>127</sup> Hierbei verbindet sich das Ag-K mit dem Bentonit und in Lösung befindliches  $I^-$  wird mit der vorliegenden Hydroxylgruppe ( $AgOH$ ) ersetzt. In Bezug auf ein tiefegeologisches Endlager gibt es in der aktuellen Literatur jedoch wenig Informationen über das langfristige Verhalten solcher Zusatzstoffe in einem Endlager.

Zusammenfassend lässt sich aus der aktuellen Studienlage erkennen, dass für die Rückhaltung von Anionen in einem tiefegeologischen Endlager verschiedene Faktoren bedeutsam sind. Besonders gut geeignet ist Ettringit für die Rückhaltung von  $SeO_3^{2-}$  sowie Monosulfat ( $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) für die Rückhaltung von  $SeO_4^{2-}$ . CSH-Phasen zeigen eine höhere

Sorption von Anionen, wenn ein hohes Ca/Si-Verhältnis vorliegt. Jedoch kann es auch zu konkurrierenden Bedingungen zwischen den anionischen Radionukliden kommen, so wird  $\text{Cl}^-$  zwar gut unter der Bildung des Friedelschen Salzes durch die AFm-Phase immobilisiert, jedoch führt dies zu einer verringerten Sorption von  $\text{I}^-$  an AFm-Phasen.

### 3 Materialien und Methoden

Alle Proben wurden in einer Ar-Box unter Sauerstoffausschluss ( $<1$  ppmv  $O_2$ ) und mit MilliQ<sup>®</sup> Wasser (UPW,  $18,2$  M $\Omega$ •cm, Milli-Q system, Millipore) präpariert. In **Tabelle A 1** sind alle wichtigen Chemikalien für die Darstellung der nachfolgend beschriebenen Proben zusammengefasst.

In allen Experimenten, in denen Iod vorlag, wurde eine Wechselwirkung mit Licht vermieden, um eine Reaktion von Iodid zu elementarem Iod zu verhindern. Eine solche lichtinduzierte Verringerung der Iodidkonzentration in der Lösung könnte fälschlicherweise einer erhöhten Sorption zugeschrieben werden, da das entstehende Iod ausgasen würde und in der Probenlösung fehlen würde. Die Probengefäße wurden daher stets in Aluminiumfolie verpackt und dunkel gelagert. Während der Synthesen wurde der pH & Eh –Wert aufgezeichnet.

#### 3.1 Grünrost-Synthese

Wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt, gibt es verschiedene Arten von GR. Um die Wechselwirkung von GR mit Iod zu untersuchen, wurde sich hier auf den GR Typ-I: Grünrostchlorid GR-Cl :  $[Fe_3^{2+}Fe^{3+}(HO^-)_8]^+ \cdot [Cl^- \cdot nH_2O]^-$  festgelegt, da  $Cl^-$  in jedem Porenwasser von Ton, Salzstein oder Granit vorhanden ist und somit GR-Cl bei der Eisen-Korrosion eine der am häufigsten vorkommenden GR-Verbindungen ist.<sup>2</sup>

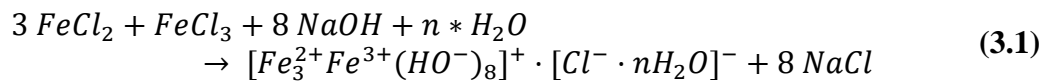
Die GR-Proben wurden auf zwei verschiedenen Synthesewegen hergestellt: Die klassische Synthese durch direkte Ausfällung für die Sorptionsexperimente sowie eine Synthese ausgehend von festem Eisenhydroxid für die Mischkristallexperimente. Zwei Synthesewege waren notwendig, um eine größere Verunreinigung von  $Cl^-$  bei der GR-I-Synthese zu vermeiden. Bei den Mischkristallexperimenten kann der Salzgehalt über die zweite Synthesemethode jedoch individuell bestimmt werden.

##### 3.1.1 Klassische GR-Synthese für Sorptionsversuche

Die Synthese erfolgte mit in MilliQ<sup>®</sup>-Wasser gelöstem  $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$  und  $FeCl_3$  entsprechend **Gleichung (3.1)**. Die Lösung war zunächst sauer (pH = 2,  $E_h$  570 mV) und wurde dann mit

NaOH auf einen pH-Wert von 7,5 eingestellt, um GR-Cl auszufällen. Der  $E_h$  der Lösung betrug anschließend -430 mV. Vor der Weiterverwendung wurde die Probe mindestens 24 Stunden stehen gelassen, um größere Kristalle (ca. 500 nm) zu erzeugen. Bei einer 100 %-Ausbeute während der GR-Cl-Synthese beträgt der Gehalt an GR-Cl in der Suspension ca. 10,8 g/L (0,025 M). Allerdings wird aufgrund der Einstellung eines Löslichkeitsgleichgewichts ein Teil des GR-Cl unter den experimentellen Bedingungen (pH = 7,5) auflösen.

Die genaue Menge an GR in der Lösung wurde anhand des gelösten Fe im Überstand der Lösung mittels ICP-MS bestimmt.

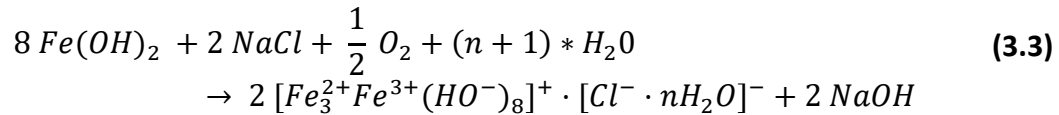
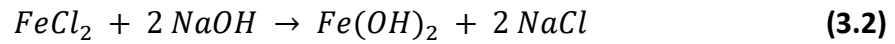


Um Proben mit einer definierten Ionenstärke herzustellen, wurde der GR nach einem Tag zentrifugiert, das Zentrifugat verworfen und die Probe wieder mit MilliQ®-Wasser aufgefüllt. Anschließend konnte erneut der erforderliche pH-Wert durch die Zugabe von NaOH oder HCl eingestellt werden.

### 3.1.2 GR-Synthese über Eisenhydroxid $\text{Fe}(\text{OH})_2$ für Mischkristallversuche

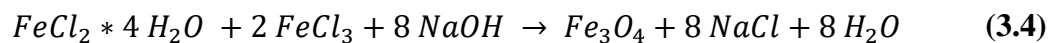
Ein weiterer Syntheseweg wurde über Eisenhydroxid als Intermediat entsprechend der **Gleichungen (3.2) und (3.3)** durchgeführt.<sup>63</sup>  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  wurde durch Titration einer 0,14 M  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  Lösung (pH = 2,9,  $E_h = 560$  mV) mit einer 1 M NaOH Lösung zu pH 7,5 synthetisiert. Nach anschließendem Zentrifugieren bei 3500 rpm (2000 g) über zehn Minuten, um Salz oder gelöstes Eisen in der Lösung zu entfernen, wurde der Feststoff erneut in MilliQ®-Wasser aufgeschlämmt und die gewünschte Ionenstärke durch Zugabe an NaCl oder NaI eingestellt. Anschließend wurde das verschlossene Probengefäß aus der Glovebox herausgeschleust und in einen mit Ar-gefüllten Glovebag überführt. Dort wurde mithilfe einer Pumpe Luft angesaugt und durch zwei Gaswaschflaschen geleitet. Die erste Flasche enthielt 1 M NaOH zur Entfernung des  $\text{CO}_2$  aus der Luft und die zweite MilliQ®-Wasser zur Befeuchtung der Luft.<sup>63</sup> Die Luft wurde anschließend für 4-5 Sekunden in das Probengefäß geleitet (~10 L/min). Das darin enthaltene  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  oxidierte und reagierte mit den Chlor- oder Iod-Ionen zu Grünrost-Chlorid/Iod. Während der Luftzugabe konnte eine gleichmäßige Veränderung der Lösungsfarbe von hellgrün über dunkelgrün zu grünschwarz beobachtet werden. Die Probe

wurde anschließend wieder verschlossen und in die Glovebox überführt. Für das Endglied GR-Cl gilt folgende Gleichung:



### 3.2 Synthese von Magnetit

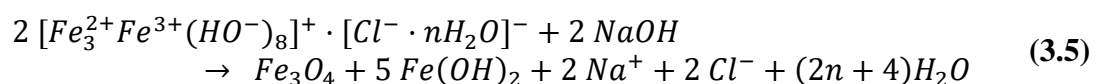
Zur Herstellung von Magnetit wurde 1,5 mmol  $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$  mit 3 mmol  $FeCl_3$  in 45 mL MilliQ®-Wasser gelöst. Anschließend wurde Magnetit durch die Zugabe von 1 M NaOH bis pH 9 entsprechend **Gleichung (3.4)** ausgefällt.



Die Lösung wurde anschließend zentrifugiert und der Überstand durch MilliQ®-Wasser ersetzt. Für die Sorptionsexperimente wurde nun die gewünschte Menge an NaCl und/oder NaI zugegeben.

### 3.3 Umwandlungsreaktionen GR – Magnetit

Um das Verhalten von bereits in GR eingebautem Iodid zu untersuchen, wurde I-haltiger GR zu Magnetit umgewandelt und der Iodgehalt bestimmt. Dazu wurden GR-Proben ausgewählt, die in vorherigen Experimenten auf ihren Iodgehalt untersucht worden waren, und 1 M NaOH bis zu einem pH von 10 zugegeben. Dieser pH wurde an den darauffolgenden Tagen überprüft und entsprechend nachjustiert. Nach einigen Tagen reagierte GR zu Magnetit und  $Fe(OH)_2$ .<sup>128,129</sup> Zehn Tage später konnte die vollständige Umwandlung mittels XRD überprüft werden. Die Proben wurden zentrifugiert und der Überstand mittels  $\gamma$ -Counter auf seinen Iodgehalt untersucht. Mit dem  $\gamma$ -Counter wurde entsprechend Kapitel 3.5.4 das Isotop  $^{125}I$  analysiert. **Gleichung (3.5)** zeigt die Disproportionierungsreaktion.



### 3.4 Sorption und Rückhaltung

Für die Bestimmung der Iodkonzentration wurde in den Sorptionsexperimenten der Radiotracer  $^{125}\text{I}$  verwendet. Aufgrund der kurzen Halbwertszeit des  $^{125}\text{I}$  von nur 59,49 Tagen, reichten bereits kleine Mengen des Isotops aus, um reproduzierbare und genaue Ergebnisse zu erhalten.<sup>130</sup> Entsprechend der gewünschten Konzentration im Experiment wurde eine Tracerlösung bestehend aus  $^{125}\text{I}$  (NaI) und MilliQ®-Wasser präpariert. Bei dem von Eckert und Ziegler gelieferten Isotop handelt es sich um 1 mL NaI in 0,1 M NaOH mit einer Gesamtaktivität von  $100 \mu\text{Ci} / 3,7 \text{ MBq } ^{125}\text{I}$ . Der Lösung wurden  $200 \mu\text{L}$  entnommen und diese mit MilliQ®-Wasser auf eine Konzentration von  $20 \text{ kBq/ml}$  verdünnt. Im späteren Verlauf der Sorptionsexperimente wurde die  $^{125}\text{I}$ -Tracerlösung mit der gewünschten Menge an inaktivem  $^{127}\text{I}$  versetzt und diese Lösung den GR-Proben zur Sorption zugeführt. Aufgrund der kurzen Halbwertszeit wurde der Anteil der  $^{125}\text{I}$  Tracerlösung entsprechend variiert, um in der gesamten Probe stets eine Aktivität von etwa  $100 \text{ Bq/mL}$  ( $\approx 1,7 * 10^{-12} \text{ M}$ ) zu erreichen. Zu jeder Probenserie wurde mindestens eine MilliQ®-Wasser Referenzprobe mit  $1 \text{ kBq}$  der Tracerlösung sowie der entsprechenden NaCl Konzentration äquivalent der Zusammensetzung der Sorptionsprobe zu einem Gesamtvolumen von  $10 \text{ mL}$  hergestellt. Diese Referenzproben wurden zwecks quantitativer Analyse zusammen mit den anderen Proben gemessen.

Vorversuche zeigten, dass Probenkonzentrationen von  $50$  bis  $2000 \text{ Bq/mL}$  lineare Counts im Gammacounter lieferten. Der gemessene Energiebereich beträgt  $15 - 75 \text{ keV}$  und die Messdauer  $45 \text{ Minuten / Probe}$ . **Tabelle A 2** zeigt die Messergebnisse für die Verdünnungsreihe.

#### 3.4.1 Sorption unter Anwesenheit von Sulfat

Da unter endlagerrelevanten Bedingungen mit sulfathaltigen Grund-/Porenwässern zu rechnen ist, soll auch der Einfluss dieser Ionen auf die GR-Sorption untersucht werden. Dazu wurde zunächst GR-Cl über die klassische Synthese hergestellt und anschließend eine NaI und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -haltige Lösung zugegeben. Bei den Versuchen wurde auf eine gleichbleibende Ionenstärke geachtet: In einer Versuchsserie wurde die Gesamtkonzentration der Iodid- und Sulfat-Ionen konstant gehalten ( $15 \mu\text{M}$ ) und in einer weiteren Versuchsreihe auch die Gesamtkonzentration aller vorliegenden Anionen (auch  $\text{Cl}^-$ ). Um hier eine exakt gleichbleibende Ionenstärke zu gewährleisten, müsste ein Teil dieses Chlorids durch Sulfat-Ionen ausgetauscht werden. Die Mindestmenge an  $\text{Cl}^-$  in den GR-Proben variiert synthesebedingt bei etwa  $c(\text{Cl}^-) \approx 0,02 \pm 0,01 \text{ M}$  und kann nicht weiter reduziert werden, da ein häufiges Waschen der Probenlösung die



Stabilität des GR gefährdet. Außerdem würde bereits zum Austauschzeitpunkt eine unbekannte Menge Sulfat an GR sorbieren. Daher wurde in dieser Versuchsreihe die Sulfatkonzentration der GR-Cl Proben auf 0,042 M eingestellt.

Um die Ionenstärke  $I$  zu berechnen wird die **Gleichung (3.6)** verwendet. Hierbei steht  $n$  für die Anzahl der Ionenarten,  $c$  für die Konzentration der jeweiligen gelösten Ionenart und  $z$  für die Ladung des einzelnen Ions.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad (3.6)$$

Zu dem gewonnenen GR-Cl wurde in den Sorptionsversuchen  $\text{NaI}_{(\text{aq})}$  zugegeben. Dazu wurde zunächst eine NaI-Stammlösung erstellt, in der NaI in MilliQ<sup>®</sup>-Wasser aufgelöst wurde, um eine Konzentration von ca. 90 mg/L (0,6 mmol/L) NaI zu erhalten. Diese Stammlösung wurde dann in entsprechender Menge bei den Sorptionsexperimenten den GR-Proben zugegeben. Nach einer bestimmten Zeit wurden 4 mL aus der Probe entnommen und bei 90.000 U/min (649.945g) in der Ultrazentrifuge (Beckman Coulter XL-90K) zentrifugiert. Das Zentrifugat wurde zuletzt mittels ICP-MS oder  $\gamma$ -Counter analysiert.

## 3.5 Analysemethoden

Um die vorliegenden Proben zu analysieren, wurden die verschiedenen nachfolgenden Methoden verwendet:

### 3.5.1 pH-Messungen

Der pH-Wert entspricht dem negativ dekadischen Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität (**Gleichung (3.7)**).

$$pH = -\log_{10}(a_{H^+}) \quad (3.7)$$

Für verdünnte Systeme entspricht hier die Aktivität der Wasserstoffkonzentration in mol/L.<sup>131,132</sup> In Systemen mit größerer Ionenstärke wird dagegen häufig die Molalität [mol/kg] als Konzentrationseinheit verwendet.

Für eine korrekte pH-Messung ist es notwendig bei hohen Ionenstärken das Diffusionspotential der Elektrode und die  $H^+$ -Aktivität mit einzubeziehen.<sup>131,132</sup> Daher wurde ab einer Ionenstärke  $> 0,5$  mol/L der gemessene pH-Wert mit einem empirischen Korrekturwert (A) addiert (**Gleichung (3.8)**). Dieser beinhaltet die Veränderung des Aktivitätskoeffizienten von  $H^+$  sowie die Potentialdifferenz und korrigiert die molale Protonenkonzentration.

$$pH_m = pH_{Exp} + A \quad (3.8)$$

Der Wert A wurde entsprechend **Tabelle 3.1** verwendet.<sup>133</sup>

**Tabelle 3.1:** Korrekturwert für die molare Protonenkonzentration.

Konzentration	A Wert
1 M NaCl	0,09
3 M NaCl	0,49
5 M NaCl	0,95

Bei der in diesen Versuchen verwendeten pH-Elektrode handelte es sich um eine Metrohm-Solitrade mit (Ag/AgCl) Referenzelektrode und KCl-Referenzelektrolyt ( $c \geq 3,5$  mol/L). Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur in einer Ar-Glovebox. Die Kabelstrecke vom pH-Meter zur Elektrode hatte einen großen Widerstand und unterlag größeren Schwankungen. Daher haben die angegebenen pH-Werte eine Unsicherheit von  $\pm 0.3$ . Die Elektrode wurde vor Arbeitsbeginn mit drei Puffern kalibriert.

### 3.5.2 $E_h$ -Messungen

Für die  $E_h$ -Messungen wurde eine kombinierte Radiometer Analytics Ag/AgCl-Elektrode mit Pt-Ring von Hach verwendet. Für die Umrechnung der gemessenen Werte in ein Potential einer Standardwasserstoffelektrode von S.H.E. wurden zu den angegebenen Werten 210 mV addiert.<sup>134</sup> Die in dieser Arbeit angegebenen Potentiale haben eine Unsicherheit von  $\pm 20$  mV. Vor der Verwendung wurde die Funktionsfähigkeit der Elektrode durch die Messung einer 220 mV-Referenzpufferlösung überprüft. Die Proben wurden z. T. bis zu 45 Minuten lang gemessen, um ein stabiles Potential abzulesen.

### 3.5.3 ICP-MS

Die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS von *Thermo Scientific*<sup>TM</sup> *Element XR*) wird zur Analyse der Konzentration eines Elementes in einer Flüssigkeit verwendet. Das Detektionslimit ist isotonenabhängig und liegt bei <sup>127</sup>I im Bereich von 1600 ng/L und bei <sup>56</sup>Fe im Bereich von 60 ng/L für Messungen in mittlerer Auflösung. Um den Fe- oder I-Gehalt einer Lösung zu bestimmen, wurden geringe Mengen einer homogenen Lösung entnommen und mit MilliQ<sup>®</sup>-Wasser teilweise bis zu 1 : 20 verdünnt, um den durch die Analyse maximal erlaubten Salzgehalt von 50 mg/L nicht zu überschreiten. Bis zur Messung waren die Proben luft- und lichtdicht verschlossen. Für die Kalibration der ICP-MS für die Messung von Iod wurde der Standard *InorganicVentures ICI 1* und für die Referenzmessung der Standard *LGC VHG-II-100* verwendet. Für die Kalibration der ICP-MS für die Messung von Eisen wurde der Standard *InorganicVentures MSFE-10PPM (10µg/L Fe in 5% HNO3)* und für die Referenzmessung der Standard *NRC-CNRC SLRS-6 SPA-SW1, SPS-SW2* verwendet.

### 3.5.4 Gammacounter

Mithilfe eines Gammacounters lässt sich die Menge eines bestimmten Nuklids in einer Probenlösung bestimmen. Hierbei wird die vom Nuklid emittierte Gammastrahlung detektiert und anhand seiner Energie einem bestimmten Isotop zugeordnet. Anhand der Anzahl der Zerfälle lässt sich mit der Hilfe von Referenzlösungen die Menge des Nuklids in der Probenlösung errechnen. Für die Analyse wurde ein *Packard Cobra Auto-Gamma 5003* Gammacounter verwendet. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Nuklid handelte es sich um <sup>125</sup>I. Es emittiert charakteristische Gammaquanten mit einer durchschnittlichen Energie von 27 keV.<sup>135</sup> Der Detektor wurde daher auf einen Energiebereich von 15 – 75 keV eingestellt und jede Probe bis zu drei Mal für jeweils 45 Minuten gemessen. Im Gammacounter konnte stets ein Referenzdatum für das entsprechende Nuklid hinterlegt werden. Dadurch korrigiert der Gammacounter alle Ergebnisse unter Berücksichtigung der Halbwertszeit auf dieses Referenzdatum. Die erhaltenen Counts wurden anschließend anhand des Probenvolumens normiert und gemittelt. Anhand von Referenzproben mit bekannter Nuklidkonzentration konnte anschließend auf die Konzentration in der Probenlösung geschlossen werden.

### 3.5.5 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Mithilfe der Röntgendiffraktometrie können sowohl der kristalline Mineralbestand einer Probe als auch bestimmte Abstände innerhalb der Einheitszelle des Kristalls bestimmt werden. Für die Analysen wurde ein *D8 Advance Diffraktometer* von *Bruker* mit einer Cu-K $\alpha$ -Quelle und einem 1D-Detektor (*LynxEye XE-T*) verwendet. Um ein Diffraktogramm einer Probe aufzunehmen, wurden wenige Tropfen einer Suspension auf einen Si-Träger aufgetropft und getrocknet. Anschließend wurde ein Kunststoffdeckel mit eingearbeiteter O-Ring-Dichtung auf den Träger geschraubt, um einen Kontakt mit Sauerstoff zu verhindern. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit der Software „*Diffrac.suite EVA*“ der Firma *Bruker*. Hier konnten die Diffraktogramme Datenbankeinträgen\* zugeordnet werden und eine anschließende Modellierung mit der Software „*TOPAS*“ von *Bruker* vorgenommen werden.

### 3.5.6 REM und EDX

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) analysiert mithilfe eines Elektronenstrahls eine Probenoberfläche und erzeugt ein Bild des Objektes. Das hier verwendete Gerät trägt die Bezeichnung *FEI QUANTA 650 FEG*. Um Informationen über die Elementzusammensetzungen zu erhalten, wurde außerdem die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, *Thermo Scientific NORAN System 7*) genutzt.

Die zu untersuchenden Proben wurden in einer Ar-Box auf Si-Träger aufgetropft und getrocknet. Anschließend wurden diese in einem luftdichten Gefäß zum REM transportiert. Dort wurden die Gefäße geöffnet und zügig in das REM eingesetzt, um den Kontakt mit Luft zu minimieren.

### 3.5.7 XAS

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) wird die Absorption der Röntgenstrahlen im Bereich einer Absorptionskante gemessen. Hierbei ist es möglich, die elementspezifische Nahordnung eines Atoms zu analysieren, wie z. B. den interatomaren Abstand oder das Element und die Anzahl der Nachbaratome. Hierbei werden monochromatische Röntgenstrahlen auf

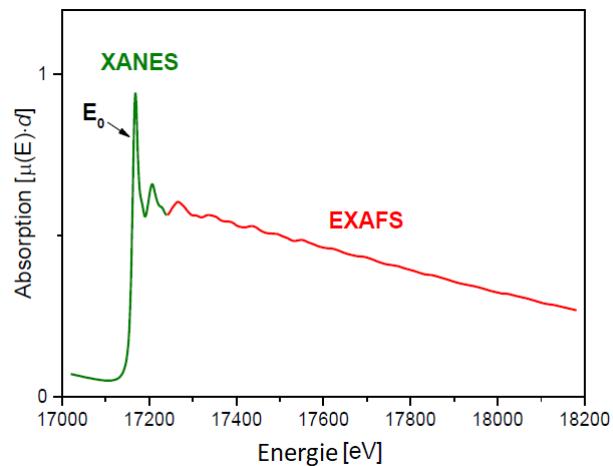
---

\* PDF-2 2000 / Crystallography Open Database (Rev173445 2016.01.04)

eine Probe gelenkt und die Absorption der Röntgenstrahlung detektiert. Das dabei aufgezeichnete Röntgenabsorptionsspektrum (s. **Abbildung 3.1**) zeigt auf der Abszisse die Energie der eingehenden Röntgenstrahlen und auf der Ordinate die dazugehörige Absorption. Erreicht die eingehende Röntgenstrahlung eine bestimmte Energie, so nimmt die Absorption sprunghaft bis zum Maximum der „White Line“ (WL) zu. Dieser Bereich wird Absorptionskante genannt. Innerhalb dieses Bereiches werden die gebundenen Elektronen auf ein höheres, unbesetztes Energieniveau angehoben. Sobald die maximale Absorption (WL) erreicht wird, werden die Elektronen aus einer bestimmten Schale vom gebundenen Zustand des Atoms vollständig herausgelöst. Das herausgelöste Elektron mit seiner entsprechenden kinetischen Energie kann nun in Wechselwirkung mit den benachbarten Atomen treten und dort gestreut werden, wodurch es zur charakteristischen Feinstruktur des Röntgenabsorptionsspektrums (EXAFS) kommt.

Anschließend nimmt die Absorption in der Regel wieder ab, bis die Absorptionskante eines anderen Elements oder einer anderen Energiestufe erreicht wird.

Das bei der XAS gewonnene Röntgenabsorptionsspektrum lässt sich in zwei Energiebereiche unterteilen (s. **Abbildung 3.1**): Bei der *Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie* (XANES) wird hauptsächlich die Speziation eines Elementes durch die Informationen vor und kurz nach der Absorptionskante bzw. der Lage der Absorptionskante untersucht. Diese Energieposition liefert z.B. Informationen bezüglich der Oxidationsstufe des untersuchten Elementes. Mit der *extended X-ray absorption fine structure* (EXAFS)-Spektroskopie wird der Energiebereich nach der Absorptionskante untersucht, was hauptsächlich Aufschluss über die chemische Umgebung, die Art von Rückstreuatomen und deren Anzahl sowie Abstand des untersuchten Elementes gibt. Hierbei ist die Absorption bei höheren Energien nach der Absorptionskante relevant.



**Abbildung 3.1:** Schematisches Röntgenabsorptionsspektrum.  $E_0$  bezeichnet die Energie an der Absorptionskante, adaptiert nach Pidchenko.<sup>136</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl Mischkristallproben an der „XAS Beamline“ als auch Sorptionsproben an der ACT-Station der „CAT-ACT Beamline“ der KIT Synchrotron Light Source (Karlsruhe) gemessen. Aufgrund der großen Energieunterschiede zwischen der Cl  $K$ -Kante (2822 eV) und der I  $K$ -Kante (33169 eV) war es nicht möglich die Proben an derselben Beamline zu messen.

## XAS Beamline

Die Proben wurden unter Ar-Atmosphäre präpariert und die eingetrocknete Suspension zwischen zwei Schichten von KAPTON<sup>®</sup>-Folie (70  $\mu\text{m}$  Dicke) eingeschlossen und diese Proben auf einer Halterung angebracht. Anschließend erfolgte der Transport zur Beamline in einer dafür vorgesehenen, luftdichten Probentransportbox mit integriertem Probenhalter, um einen Sauerstoffausschluss sicherzustellen (**Abbildung 3.2**). Die Messkammer der Beamline wurde vor dem Anschluss der Probentransportbox mit  $\text{N}_2$  gereinigt, um auch hier anoxische Bedingungen sicherzustellen.



**Abbildung 3.2:** Ein XAS-Probentransporter mit Probenhalter, welcher in der Glovebox mit sechs Proben präpariert wurde. Der Probenhalter ermöglicht einen Transport von Proben ohne Luftzutritt.

Die kinetische Energie der Elektronen im Speicherring beträgt 2,5 GeV. An der XAS-BL werden die Elektronen des Speicherrings mit einem Ablenkmagneten abgelenkt, wodurch Bremsstrahlung (Röntgenstrahlung) entsteht. Diese Strahlung wird in die Optikhütte der entsprechenden Beamline gelenkt und dort mit einem Si(111) Doppelkristallmonochromator (DCM) monochromatisiert. Die Messung der Röntgenstrahlung erfolgte entweder in Transmission mit He, N<sub>2</sub> und Ar-Gas gefüllten Ionisationskammern oder in Fluoreszenz. An dieser Beamline wurden die Spektren der Fe *K*-Kante, der I *L*<sub>3</sub>-Kante sowie der Cl *K*-Kante aufgezeichnet. Zur Kalibrierung der Spektren der Fe *K*-Kante wurde das Maximum der ersten Ableitung des XANES einer parallel-gemessenen Fe-Referenzfolie auf 7112 eV festgelegt. An der I *L*<sub>3</sub>-Kante und der Cl *K*-Kante wurde die Energie kalibriert, indem bei allen Proben der erste Wendepunkt der Sn *L*<sub>1</sub>-Kante einer parallel gemessenen Sn-Folie auf 4465 eV festgelegt wurde. Eine angemessene Zählstatistik wurde mit der Aufzeichnung von drei bis elf Scans pro Kante und Probe erreicht.

## CAT-ACT Beamline

Die Proben wurden unter Ar-Atmosphäre präpariert und die Suspension anschließend auf einem aus Kunststoff gefertigtem Probenträger aufgetropft und angetrocknet. Die Oberfläche wurde anschließend mit einem Deckel mit Kaptonfolie verschraubt und in einen größeren Probenhalter mit zwei Kaptonfenstern eingehängt. In diesem Probenhalter wurden die Proben zur Beamline transportiert und dort an eine Heliumleitung angeschlossen, um das Innere der Zelle mit He zu durchspülen und einen Sauerstoffausschluss zu gewährleisten.

An der CAT-ACT-BL werden die Elektronen des KARA Speicherrings mit einem Wiggler von einer Reihe von Dipolmagneten auf eine sinusartige Bahn abgelenkt, wodurch Bremsstrahlung (Röntgenstrahlung) mit deutlich höherer Brillanz als in der Anordnung mit einem Ablenkmagnet entsteht. Diese Strahlung wird in die Optikhütte gelenkt und dort mit einem Si(311) Doppelkristallmonochromator (DCM) monochromatisiert.<sup>137</sup> Die Aufzeichnung der Daten erfolgte entweder in Transmission mit N<sub>2</sub> und Ar-Gas gefüllten Ionisationskammern oder in Fluoreszenz. An dieser Beamline wurden die Spektren der I K-Kante aufgezeichnet. Zur Kalibrierung der I K-Kante wurde das Maximum der ersten Ableitung im XANES einer parallel gemessenen CsI-Probe für alle Proben auf 33169 eV festgelegt. Eine angemessene Zählstatistik wurde mit der Aufzeichnung von drei bis neun Scans pro Probe erreicht.

## Datenverarbeitung

Die Auswertung der Daten erfolgte standardmäßig mit den Programmen „Athena“ und „Artemis“ der „IFEFFIT“ Software.<sup>138</sup> Die EXAFS-Spektren ( $\chi(k)$ ) wurden aus den Rohdaten extrahiert und Fourier Transformationen (FT) wurden aus den  $k^3 \times \chi(k)$  Funktionen errechnet. Die experimentellen Daten wurden anschließend mit Phasen- und Amplitudenfunktionen modelliert, die mit feff6.0 generiert wurden.<sup>139</sup> Für die Fe K-Kante wurden mithilfe der publizierten Struktur von GR-CO<sub>3</sub> die theoretischen Streupfade mit dem Programm errechnet.<sup>140</sup> Für alle anderen Kanten wurde die Streupfade („single scattering path“) verwendet. Bei der Fe K-Kante wurde der Amplituden-Reduktionsfaktor ( $S_0^2$ ) auf 0,86<sup>42</sup>, bei der I L<sub>3</sub>-Kante auf 1 und bei der I K-Kante auf 0,7 festgesetzt.<sup>141</sup> Die Qualität der Modellierung wird mit dem R<sub>f</sub>-Faktor angegeben und zeigt die Fehlanpassung zwischen der theoretischen Modellrechnung und den experimentell erhaltenen Daten. Die XANES Daten der Cl K-Kante wurden mit einer Kombinationsanpassung (linear combination fitting) auf der Grundlage von



anderen Referenzproben verarbeitet. Die Modellrechnung beinhaltete den Energiebereich zwischen 2804 und 2874 eV und wurde mit der Software Athena durchgeführt.



## 4 Teil I: Ergebnisse Sorption

In dieser Arbeit wird die Rückhaltung von Iod auf zwei Möglichkeiten hin untersucht:

In Bezug auf Endlager für radioaktive Abfälle kann austretendes Iodid grundsätzlich mit GR durch Oberflächensorption oder durch Inkorporation während der Bildung der GR-Phasen wechselwirken. Da es sich bei GR-Cl um einen wichtigen Vertreter der GR-Verbindungen handelt, konzentriert sich diese Arbeit auf diese Phase.

### 4.1 Iodspeziation

Mit dem Programm “*PhreeqC 3*”<sup>\*</sup> unter Verwendung der thermodynamischen Datenbank PSINA.dat<sup>142</sup>, wurden geochemische Speziationsrechnungen vorgenommen.<sup>143</sup> Ziel war es, die vorliegende Spezies von Iod in Abhängigkeit vom pH-Wert zu ermitteln. Folgende Parameter wurden festgelegt:

pH Bereich = 0,4 - 13,6

$c(\text{I}) = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \approx 2 \text{ mg/L}$

$c(\text{Cl}^-) = 0,275 \text{ mol/L}$

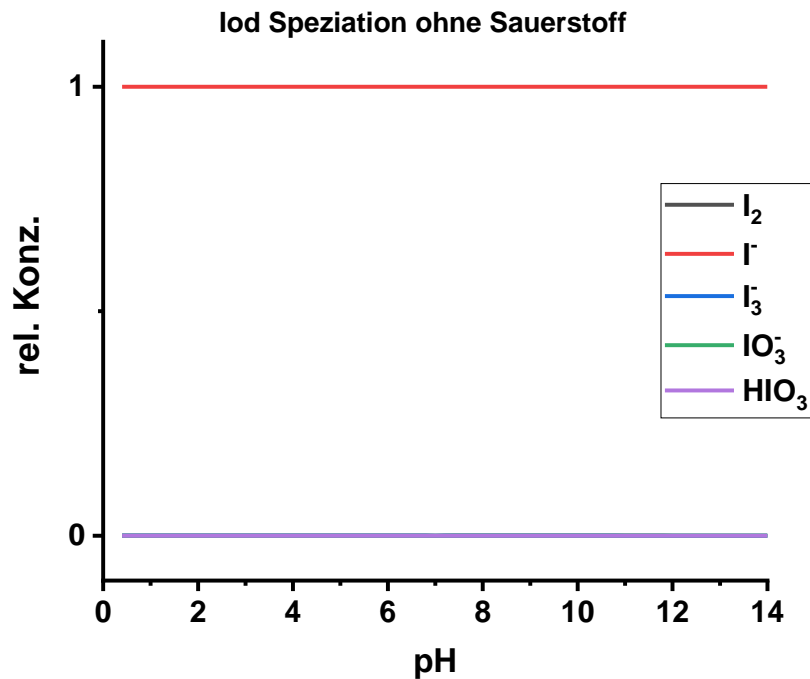
$c(\text{Na}^+) = 0,275 \text{ mol/L}$

Mögliche Spezies:  $\text{I}^-$ ,  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{IO}^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{I}^{5+}$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{NaI}_{(\text{aq})}$ .

Die NaCl-Konzentration wurde so festgelegt, da sie den durchschnittlichen Konzentrationen von NaCl in den Experimenten entspricht. Unter Ausschluss von Sauerstoff ergab die Rechnung das in **Abbildung 4.1** gezeigte Ergebnis.

---

\* Phreeqc Interactive v. 3.4.0-12927 PSINA database

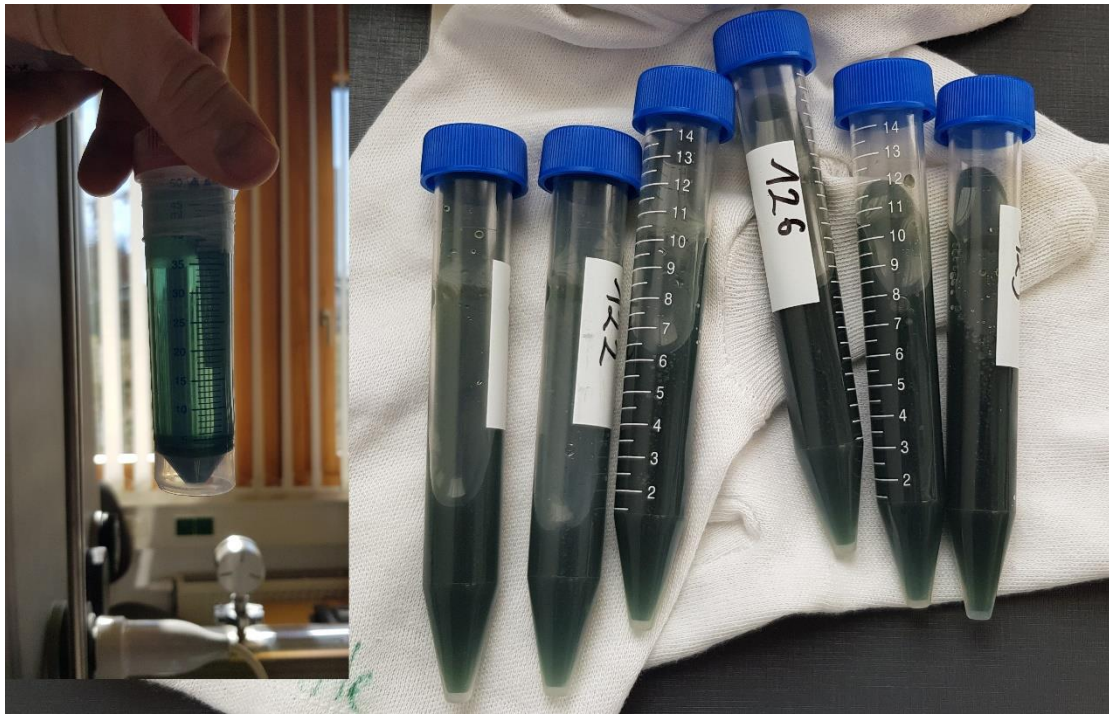


**Abbildung 4.1:** Geochemische Speziationsrechnungen über die vorliegenden Spezies von Iod mit dem Program *PhreeqC*. Die lila Linie auf der pH-Achse überdeckt die anderen Spezies in blau, grün und schwarz. Die relative Konzentration von 1 entspricht 100 % der vorliegenden Ionen.

Entsprechend der Kalkulation liegt im gesamten pH-Bereich hauptsächlich  $I^-$  und in geringen Mengen eine gelöste NaI-Ionenpaarspezies vor. Es gibt keine signifikante Menge anderer Spezies in diesem System.

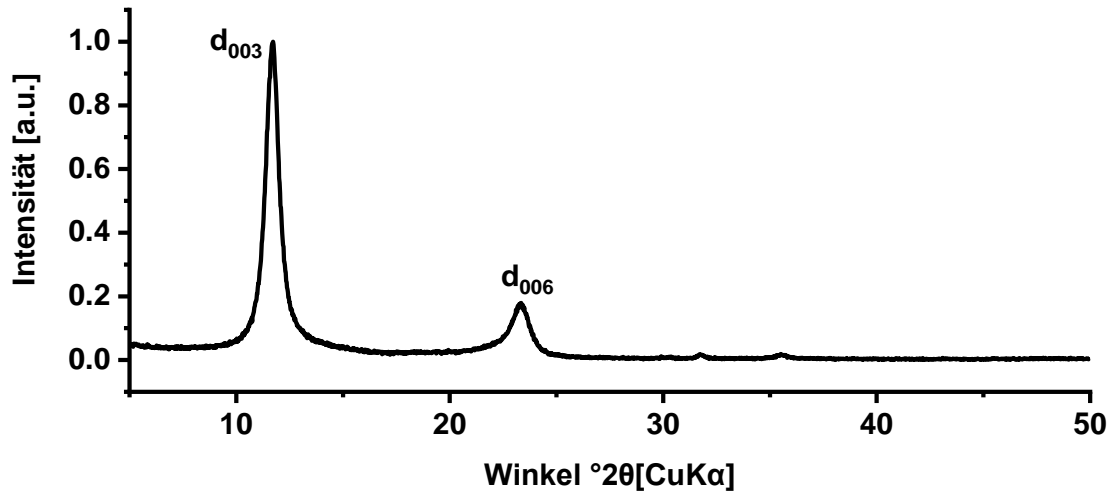
## 4.2 Qualitative GR-Analyse

Zunächst wurde GR-Cl auf die in Kapitel 3.1.1 beschriebene Weise hergestellt und mittels XRD und REM analysiert. **Abbildung 4.2** zeigt synthetisierte GR-Cl Proben mit dem typischen grünen Farbton.



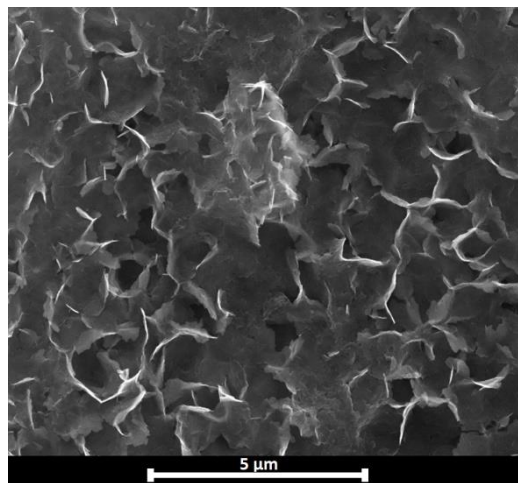
**Abbildung 4.2:** GR-Cl Proben nach der Synthese.

**Abbildung 4.3** zeigt das Diffraktogramm von GR-Cl. Es sind zwei Reflexe sowie Spuren von NaCl ( $2\theta \approx 32$ ) und Magnetit ( $2\theta \approx 36$ ) zu erkennen. Der Reflex bei  $2\theta = 11,5$  ( $= 7,7 \text{ \AA}$ ) entspricht dem Millerschen Index  $d_{003}$  und bezieht sich somit bei GR auf den sich wiederholenden Abstand zwischen zwei Eisenhydroxid/Brucit-Schichten. Der zweite Reflex bei  $2\theta = 23$  ( $= 3,9 \text{ \AA}$ ) entspricht dem  $d_{006}$ -Reflex, entspricht  $d_{003}/2$  und repräsentiert damit den Abstand zwischen einer Eisenschicht und den Anionen in der Zwischenschicht. Es handelt sich bei der untersuchten GR Probe um ein Texturpräparat: GR-Cl kristallisiert in der Form von kleinen Plättchen und diese liegen nach der Trocknung parallel zur Oberfläche des Si-Trägers. Durch diese Ausrichtung liegen bei der Messung im Diffraktometer manche Ebenen (hkl) des Kristalls nicht in Beugungsbedingung und sind daher nicht im Diffraktogramm zu sehen.



**Abbildung 4.3:** Diffraktogramm von GR-Cl mit Spuren von NaCl ( $2\theta \approx 32$ ) und Magnetit ( $2\theta \approx 36$ ).

Die REM Aufnahme von GR-Cl in **Abbildung 4.4** zeigt eine dichte Struktur von sehr dünnen Plättchen. Eine hexagonale Struktur kann auf der Aufnahme nicht direkt erkannt werden.

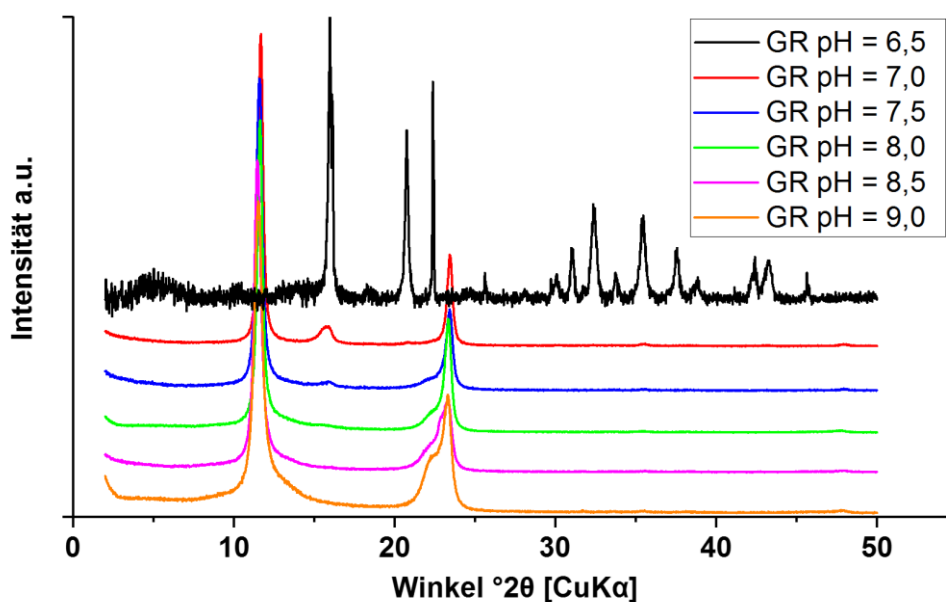


**Abbildung 4.4:** REM Aufnahme von GR-Cl.

Nach den Syntheseexperimenten folgten Versuche zur Überprüfung der Beständigkeit des GR-Cl. Es war möglich, den pH-Wert zwischen 6,5 und 8 zu variieren, die Ionenstärke zwischen 0,1 und 5 M NaCl zu verändern und die zeitliche Einwirkung zu untersuchen. Variationen der Ionenstärke zeigen keinen Einfluss auf die Bildung des GR-Cl. Da über einen Zeitraum von 1 bis 7 Tagen keine Alterung der GR-Struktur mittels XRD-Analysen nachweisbar war, deutet dies auf eine gleichbleibende Stabilität während dieses Zeitraums hin.

### 4.2.1 Variation des pH-Wertes

Um die Sorption von Iod an GR bei unterschiedlichen pH-Werten zu untersuchen, wurde zunächst der GR auf seine pH-Stabilität hin untersucht. Dazu wurde vorliegender GR bei pH 7,5 mittels 1 M NaOH und 1 M HCl auf pH-Werte zwischen 6,5 und 9 gebracht (Schrittweite 0,5). Nach einer Alterung von einem Tag wurden die GR-Proben mittels XRD untersucht. Die nachfolgende **Abbildung 4.5** zeigt die Röntgendiffraktogramme der Proben mit unterschiedlichen pH-Werten.



**Abbildung 4.5:** Diffraktogramme einer GR-Cl-Probenserie mit einem pH = 6,5 - 9,0.

In der GR-Probe bei pH 6,5 konnte das Vorliegen von GR nicht mehr nachgewiesen werden. Die Lösung verfärbt sich bereits leicht bräunlich und auch die Niederschlagsmenge reduziert sich. Der GR ist bei niedrigen pH-Werten instabil (siehe auch **Abbildung 2.4**), löst sich teilweise auf bzw. bildet  $\text{FeCl}_2$  und im Fall von Sauerstoffzutritt entsteht auch Magnetit (**Abbildung A 2**). Bei pH 7 bis 9 zeigt das Diffraktogramm die charakteristischen GR-Reflexe  $d_{003}$  und  $d_{006}$ ; bei niedrigem pH-Wert entsteht ein zusätzlicher Reflex aufgrund von  $\text{FeCl}_2$  bei ca.  $15,7^\circ 2\theta$ . Bei einem hohen pH-Wert entsteht bei  $d_{006}$  eine zusätzliche Schulter auf der Seite der niedrigeren Reflexionswinkel.<sup>144</sup>

### 4.3 Sorption an GR-Cl

Aus dem vorliegenden und qualitativ analysierten GR wurden mehrere Probenserien mit dazugehörigen Blindproben erstellt. Hierbei wurden folgende Parameter variiert:

- pH: 7 – 8,5 (Schrittweite 0,5)
- Ionenstärke (NaCl): 0,02 – 5 M (0,02 ; 1 ; 3 ; 5) M
- Iodkonzentration: 0,8  $\mu$ M – 150 mM (0,8 ; 1,6 ; 15; 150  $\mu$ M ; 1,5 ; 15 ; 150 mM)
- Sorptionsdauer: 1 – 7 Tage (1 ; 3 ; 7 Tage)

Die in den nachfolgenden Kapiteln 4.3.1 bis 4.3.4 angegebenen Konzentrationen sind Durchschnittswerte für die jeweilige Versuchsserie. Aufgrund der Zugabe von unterschiedlichen Mengen an Ionen variierten die tatsächlichen Konzentrationen minimal. Für die exakt ermittelten Konzentrationen einer jeden einzelnen Probe ist im **Anhang** eine entsprechende Tabelle zu finden (**Abbildung A 1**).

#### 4.3.1 Sorptionskinetik

Um den zeitlichen Einfluss auf die Sorption an GR zu untersuchen, wurden bei allen Experimenten mit den in Kapitel 4.3 genannten Parametern, nach 1, 3 und 7 Tagen Proben entnommen, untersucht und miteinander verglichen. Anhand der erhaltenen Sorptionsdaten zeigten sich keine Veränderungen über die Zeit. Die nach einem Tag ermittelte Sorption blieb innerhalb der sieben Tage erhalten. Die relative Abweichung innerhalb dieser Zeitspanne beträgt 0,5 % und liegt somit innerhalb des Fehlerbereichs. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit bereits publizierten Werten für GR-Cl oder andere LDH-Phasen.<sup>99,110,145</sup>

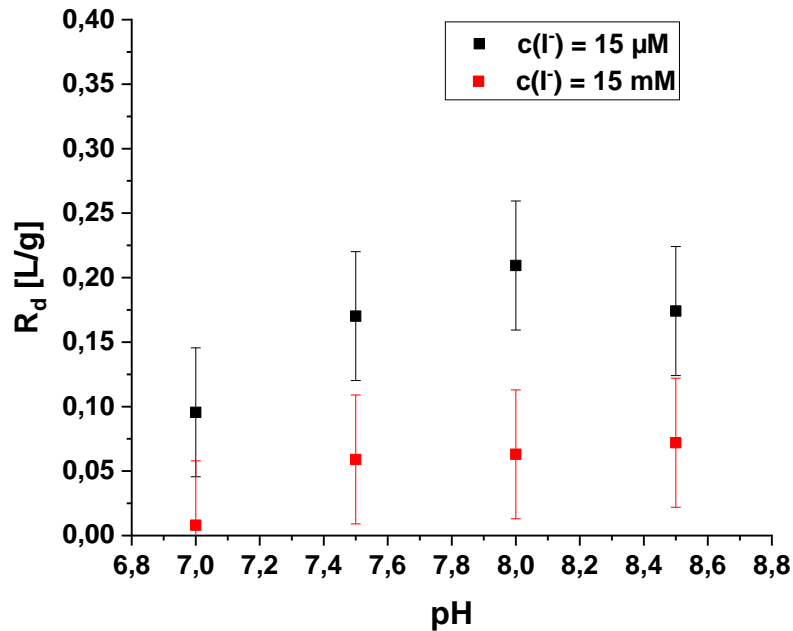
#### 4.3.2 Variation des pH-Wertes

In einer Batch-Serie wurde GR-Cl synthetisiert und anschließend mit NaOH und HCl auf verschiedene pH-Werte eingestellt. Zuletzt wurde NaI ( $c(\text{I}^-) \approx 15 \pm 1 \mu\text{M}$ ) sowie der I-125 Tracer zugegeben. Die Ionenstärke betrug  $\approx 0,02 \pm 0,01$  M und die GR-Konzentration  $\approx 9 \pm 2$  g/L.

Die Löslichkeit von GR variierte mit dem pH-Wert; der GR-Gehalt in den Proben zeigt daher leichte Unterschiede zwischen den Proben. Die nachfolgende **Abbildung 4.6** zeigt die Iodid-Adsorption entsprechend des pH-Werts bei zwei unterschiedlichen Iodid-Konzentrationen. Bei



der Berechnung der  $R_d$ -Werte wurde die erhöhte Löslichkeit von GR-Cl bei  $\text{pH} \leq 7$  berücksichtigt. Hierzu wurde mittels ICP-MS in jeder Probe die Menge an gelöstem Fe bestimmt und der Gehalt an GR in der Suspension errechnet.



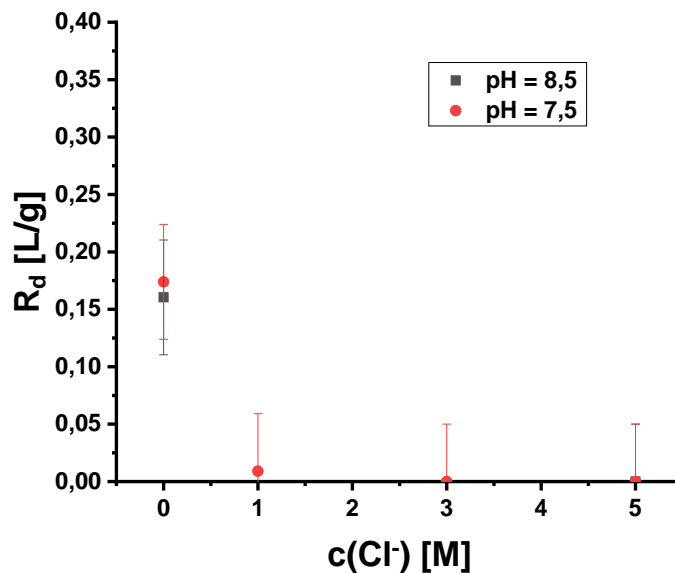
**Abbildung 4.6:** Sorption von  $\text{I}^-$  an GR-Cl bei unterschiedlichen pH-Werten und zwei verschiedenen Iodid-Konzentrationen.  $c(\text{GR}) \approx 9 \pm 2 \text{ g/L}$ ,  $c(\text{I}^-) \approx 15 \pm 1 \mu\text{M}$  (schwarz) sowie  $15 \pm 1 \text{ mM}$  (rot),  $c(\text{Cl}^-) \approx 0,02 \pm 0,01 \text{ M}$ .

Die Ergebnisse zeigen bei der niedrigen Iodid-Konzentration im pH-Bereich von 7,5-8,5 eine gleichbleibende Sorption mit einem  $R_d$  von  $0,18 \pm 0,05 \text{ L/g}$ . Lediglich im neutralen Bereich bei pH 7 sinkt der  $R_d$  auf  $0,10 \pm 0,05 \text{ L/g}$ . Bei der erhöhten Iodid-Konzentration von 15 mM sinkt der Sorptionskoeffizient auf  $0,06 \pm 0,05 \text{ L/g}$  im pH-Bereich von 7,5 – 8,5. Bei einem pH von 7 liegt keine signifikante Sorption vor ( $R_d = 0,01 \pm 0,05 \text{ L/g}$ ).

### 4.3.3 Variation der Ionenstärke

Eduktbedingt befand sich bei jeder Synthese bereits eine bestimmte Menge NaCl in der Probenlösung. Durch Zentrifugation und anschließendem Dekantieren ließ sich ein Großteil des Salzes entfernen. Die danach erhaltene Konzentration von NaCl betrug etwa  $0,02 \pm 0,01 \text{ M}$ . Durch die weitere Zugabe von NaCl wurde die Ionenstärke der Probenlösung auf 1, 3 und 5 M

angepasst. Folgende Parameter wurden beibehalten:  $c(\text{GR}) \approx 9 \pm 2 \text{ g/L}$ ,  $c(\text{I}^-) \approx 15 \pm 1 \text{ } \mu\text{M}$ , pH 7,5 sowie teilweise 8,5. Die nachfolgende **Abbildung 4.7** zeigt den Verlauf des Sorptionskoeffizienten bei steigender NaCl-Konzentration. Nur bei einer geringen Ionenstärke liegt eine schwache Rückhaltung von Iod mit  $R_d = 0,17 \pm 0,05 \text{ L/g}$  vor. Bei einer NaCl-Konzentration  $\geq 1 \text{ M}$  kann keine signifikante Rückhaltung festgestellt werden. Hierbei hat auch der pH-Wert keinen nennenswerten Einfluss auf die Sorption. Sowohl bei pH = 7,5 und 8,5 liegt der Sorptionskoeffizient  $R_d$  bei kleiner Ionenstärke zunächst bei  $0,17 \pm 0,05 \text{ L/g}$  (pH 7,5) und  $0,16 \pm 0,05 \text{ L/g}$  (pH 8,5), anschließend bei der größten Ionenstärke bei  $0,0 \pm 0,05 \text{ L/g}$ .



**Abbildung 4.7:** Sorption von  $\text{I}^-$  an GR-Cl bei unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen.  $c(\text{GR}) \approx 9 \pm 2 \text{ g/L}$ ,  $c(\text{I}^-) \approx 15 \pm 1 \text{ } \mu\text{M}$ , der Fehler der  $c(\text{Cl}^-)$  beträgt  $\pm 0,01 \text{ M}$ .

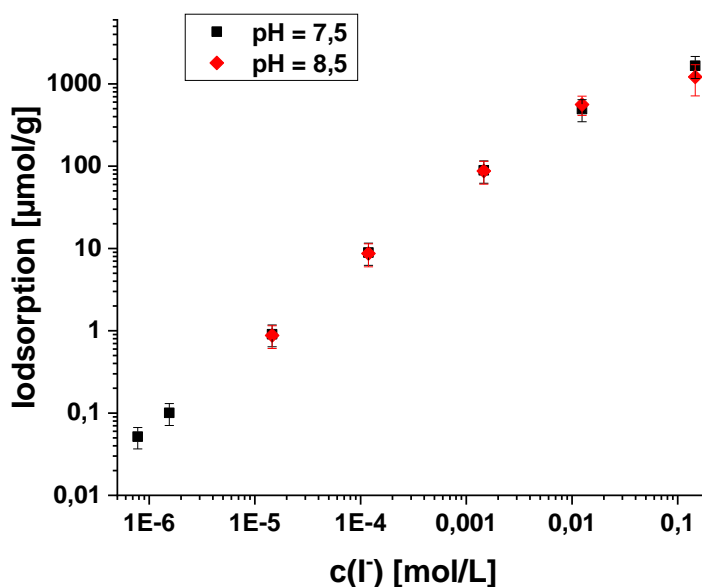
#### 4.3.4 Variation der Iodid-Konzentration

Im vorangegangenen Abschnitt 4.3.2 wurde in **Abbildung 4.6** bereits die Sorptionskonstante bei zwei Probenreihen mit unterschiedlicher I-Konzentration gegen den pH-Wert aufgetragen. Hierbei zeigte sich bei  $c(\text{I}^-) \approx 15 \text{ mM}$  eine gegenüber  $c(\text{I}^-) \approx 15 \text{ } \mu\text{M}$  verringerte Sorption. Es wurden weitere Versuchsreihen mit verschiedenen I-Konzentrationen durchgeführt. Der pH wurde zwischen 7,5 und 8,5 variiert, die Salzkonzentration zwischen  $c(\text{NaCl}) \approx 0,02 \pm 0,01 \text{ M}$  und  $5 \pm 0,01 \text{ M}$ , die Konzentration des GR betrug konstant  $c(\text{GR}) \approx 9 \pm 2 \text{ g/L}$ . Die nachfolgende **Tabelle 4.1** zeigt die Ergebnisse.

**Tabelle 4.1:** Ergebnisse Sorptionskonstante gegen die Variation der Iodid-Konzentration.  $c(\text{GR}) \approx 9 \pm 2 \text{ g/L}$ ,  $c(\text{Cl}^-) \approx 0,02 \pm 0,01 \text{ M}$ . Der Fehler der Sorptionskonstanten  $R_d$  beträgt  $\pm 0,05 \text{ L/g}$ .

$c(\text{I}^-) [\mu\text{mol/L}]$	pH	$R_d [\text{L/g}]$
0,78 $\pm$ 0,05	7,5 $\pm$ 0,5	0,1906
1,55 $\pm$ 0,1		0,1798
14,55 $\pm$ 1		0,1571
118,6 $\pm$ 10		0,1849
1.463 $\pm$ 10 <sup>2</sup>		0,1488
12.450 $\pm$ 10 <sup>3</sup>		0,0592
146.300 $\pm$ 10 <sup>4</sup>	0,0127	
14,55 $\pm$ 1	8,5 $\pm$ 0,5	0,1449
118,6 $\pm$ 10		0,1735
1.463 $\pm$ 10 <sup>2</sup>		0,1427
12.450 $\pm$ 10 <sup>3</sup>		0,0719
146.300 $\pm$ 10 <sup>4</sup>		0,0090

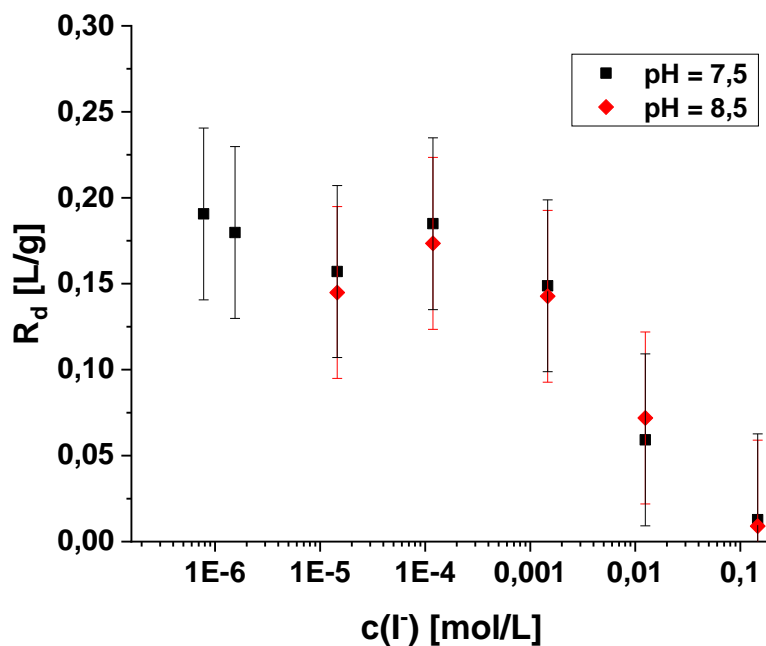
Anhand der erhaltenen Daten sind die Sorptionskonstanten für pH 8,5 nur minimal kleiner als jene bei 7,5. Der Unterschied liegt im Fehlerbereich und ist nicht signifikant. Die nachfolgenden **Abbildung 4.8** und **Abbildung 4.9** zeigen die Ergebnisse.



**Abbildung 4.8:** Adsorptionsisotherme für die Sorption von  $\text{I}^-$  an GR-Cl bei unterschiedlichem I-Konzentrationen.  $c(\text{GR}) \approx 9 \pm 2 \text{ g/L}$ ,  $c(\text{Cl}^-) \approx 0,02 \pm 0,01 \text{ M}$ . Der Fehler der I-Konzentration ist in **Tabelle 4.1** angegeben.

In der doppeltlogarithmischen Adsorptionsisotherme liegt nahezu überall eine lineare Abhängigkeit zwischen der Iodkonzentration und der Iodaufnahme vor. Erst bei einer sehr hohen Iodkonzentration von über 0,15 M verringert sich die Steigung in den Adsorptionsisothermen. Der Grund liegt möglicherweise an einem Sättigungseffekt: In 1 g GR-Cl liegen ca. 2 mmol  $\text{Cl}^-$  in der Zwischenschicht vor. Entsprechend **Abbildung 4.8** können diese Anzahl an Zwischengitterplätzen im Experiment nahezu vollständig von  $\text{I}^-$  besetzt werden. Der pH hat keinen Einfluss auf die Sorption.

In **Abbildung 4.9** ist eine ähnliche Sorptionskonstante bei kleineren und mittleren Iodidkonzentrationen zu erkennen, die bei erhöhten Konzentrationen sinkt. Auch hier zeigt ein unterschiedlicher pH keinen Einfluss auf die Sorption.



**Abbildung 4.9:** Sorption von  $\text{I}^-$  an GR-Cl bei unterschiedlichen I-Konzentrationen und pH 7,5 und 8,5.  $c(\text{GR}) \approx 9 \pm 2$  g/L,  $c(\text{Cl}^-) \approx 0,02 \pm 0,01$  M. Der Fehler der I-Konzentration ist in **Tabelle 4.1** angegeben.

## 4.4 XAS-Charakterisierung von Sorptionsproben

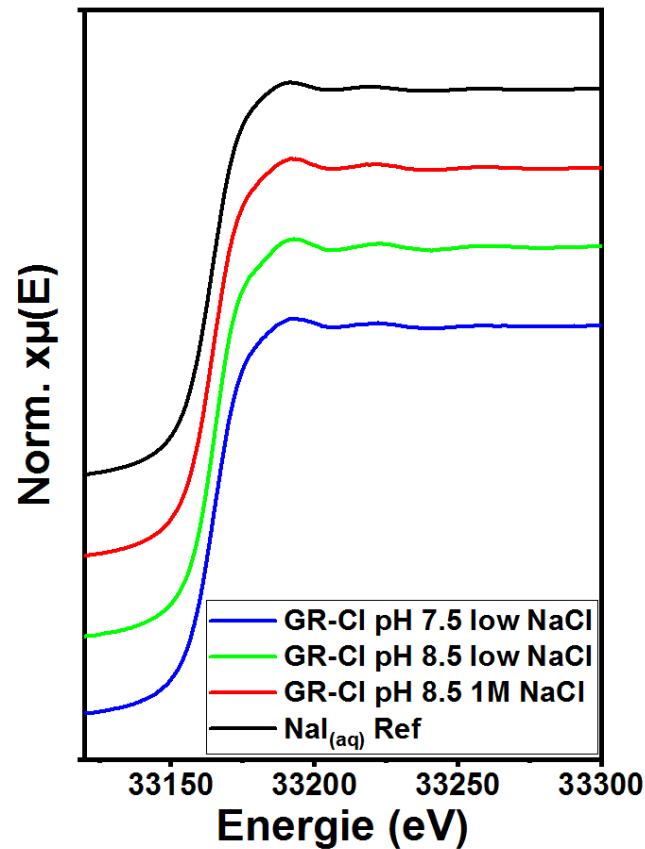
Um eine Oxidation des  $I^-$  aufgrund von Sauerstoffkontakt oder Lichteinwirkung auszuschließen sowie um mehr Informationen über die Position des Iods zu erhalten, wurden ausgewählte Proben an der KIT Synchrotronlichtquelle mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie gemessen. Hierbei wurde neben der Oxidationsstufe auch die Anzahl und Art von nächsten Rückstreuatomen sowie deren Abstand bestimmt. Für die an der CAT-ACT-Beamline gemessenen Proben wurden I *K*-Kanten XANES-Spektren aufgezeichnet. **Tabelle 4.2** gibt eine Übersicht über die untersuchten Proben.

**Tabelle 4.2:** Probenübersicht der GR-Cl Sorptionsproben für die XAS Messung der I *K*-Kante.  $c(\text{GR}) \approx 9 \pm 2$  g/L.

Probe	pH	c(NaCl) [M]	c(I <sup>-</sup> ) [mM]
GR-Cl-191	7,5±0,5	0,02±0,02	12,45±1
GR-Cl-192	8,5±0,5	0,02±0,02	12,45±1
GR-Cl-195	8,5±0,5	1 M	12,45±1
Ref NaI <sub>(aq)</sub>	-	-	200±10

### 4.4.1 I *K*-Kante

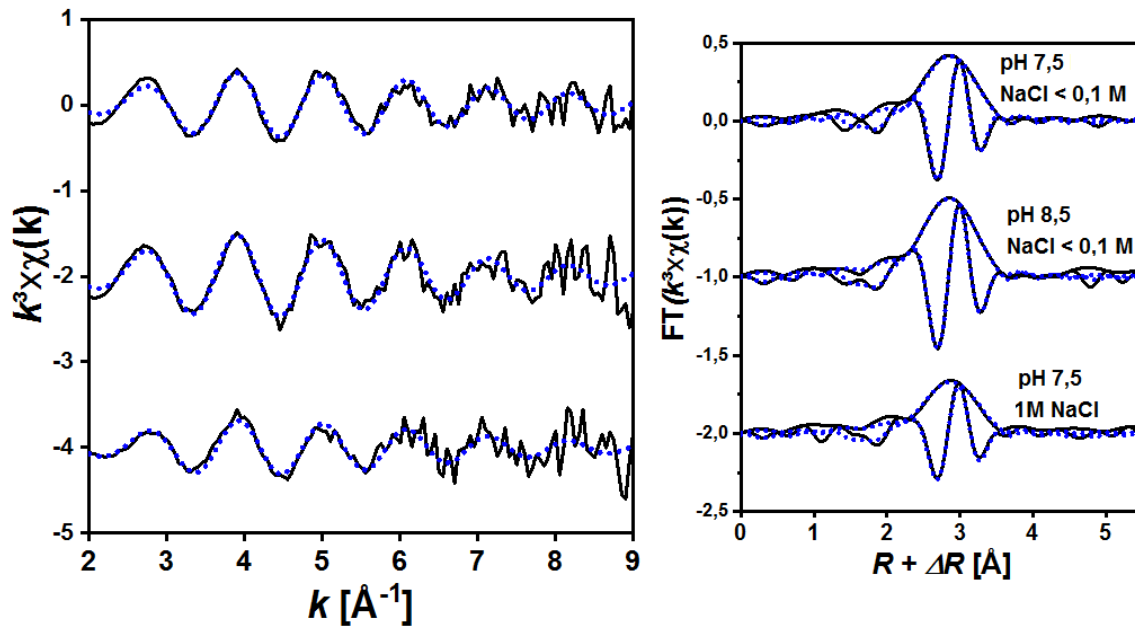
Die I *K*-Kanten XANES sind für alle GR-Proben vergleichbar. Die Variation des pH-Wertes sowie die NaCl-Konzentration zeigen keinen Einfluss auf die I-Speziation. Die Form der XANES sowie die Absorptionskante ist bei allen GR-Proben vergleichbar zur NaI<sub>(aq)</sub>-Referenzprobe, was sowohl auf gleiche Oxidationszustände als auch auf die große Ähnlichkeit der Umgebung von Iod hinweist (**Abbildung 4.10**). In allen Fällen ist das Iodid in den GR-Proben mit einer Hydrathülle umgeben und zeigt ohne Einfluss von Ionenstärke, pH oder Iod-Konzentration nur eine schwache Wechselwirkung mit dem Substrat.



**Abbildung 4.10:** I  $K$ -Kanten XANES von GR-Proben und einer  $\text{NaI}_{(\text{aq})}$ -Referenz.

Die EXAFS-Spektren der Iod  $K$ -Kanten aller drei Proben weisen ebenfalls eine große Ähnlichkeit auf (**Abbildung 5.8**). Die Amplituden der Oszillation sowie die Position der lokalen Maxima variieren kaum. Auch die EXAFS-Daten der GR-Proben sind mit der  $\text{NaI}_{(\text{aq})}$ -Referenz vergleichbar. In allen Proben ist das Iodid von sechs Sauerstoffatomen in einem Abstand von  $d(\text{I-O}) = 3,52(2) \text{ \AA}$  umgeben (**Tabelle 4.3**). Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den publizierten Daten von in Wasser gelöstem Iodid und der hiermit einhergehenden hohen Unordnung, was durch den relativ großen Debye-Waller-Faktor angezeigt wird. Die Hydratisierung des I erfolgt über das H-Atom des Wassermoleküls, das zu leicht ist, um über XAS erfasst zu werden. Erst der Sauerstoff kann detektiert werden. Dieser hat einen größeren Abstand zu I und streut innerhalb seines I-Abstandes um den Mittelwert.

Die Ergebnisse lassen vermuten, dass es sich in allen Fällen um eine Hydrathülle mit sechs Wassermolekülen handelt und dies nicht durch den pH-Wert oder die Salzkonzentration beeinflusst wird.



**Abbildung 4.11:** I K-Kanten EXAFS-Spektren von drei GR-Proben. Experimentelle (durchgehende schwarze Linie) und modellierte (blau gestrichene Linie). EXAFS-Spektren (links) mit den entsprechenden Fourier-Transformationen (rechts) der drei Proben. Die Ergebnisse der Modellierung sind in **Tabelle 4.3** dargestellt.

**Tabelle 4.3:** Quantitative EXAFS Analyse an der I K-Kante von GR-Proben und Referenz.

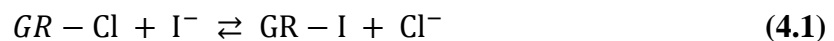
Probe <sup>c</sup>	FT Bereich <sup>a</sup> [Å <sup>-1</sup> ]	Fit Bereich <sup>b</sup> [Å]	Schale	N	R [Å]	σ <sup>2</sup> [Å <sup>2</sup> ]	ΔE <sub>0</sub> [eV]	R <sub>f</sub>
GR-Cl-191	2,9-7,5	2,25-4,1	O <sub>1</sub>	6	3,52 (2)	0,015(2)	-1,0	0,014
GR-Cl-192	2,9-7,5	2,25-4,1	O <sub>1</sub>	6	3,52 (3)	0,012(2)	-1,1	0,028
GR-Cl-195	2,9-7,5	2,25-4,1	O <sub>1</sub>	6	3,53 (2)	0,020(1)	-0,1	0,008
NaI <sub>(aq)</sub>	2,9-7,5	2,25-4,1	O <sub>1</sub>	6	3,52 (2)	0,022(1)	-1,3	0,004

<sup>c</sup>Die Probenbezeichnung bezieht sich auf die entsprechende Zusammensetzung aus **Tabelle 4.2**.

<sup>a</sup>Fourier-transformierter Bereich. <sup>b</sup>R + ΔR Intervall für die Modellierung. N entspricht der Koordinationszahl (festgesetzt), R entspricht dem Abstand zwischen den Atomen, σ<sup>2</sup> entspricht der mittleren quadratischen Verschiebung (Debye-Waller-Faktor), ΔE<sub>0</sub> entspricht der Verschiebung der Ionisationsenergie und R<sub>f</sub> entspricht der Gütezahl der Modellierung, wie sie in der Literatur angegeben ist.<sup>146</sup> Die Zahl in den Klammern gibt den Fehler an.

## 4.5 Sorptionsmodell

Für die experimentell vorliegenden Daten aus **Abschnitt 4.3.4** wurde ein Modell entwickelt, um die Sorption bei der Variation von I<sup>-</sup>-Konzentrationen und Ionenstärken quantitativ zu beschreiben. Das Modell wurde mit dem Programm *PhreeqC 3\** unter Verwendung der thermodynamischen Datenbank SIT.dat<sup>147</sup> erstellt.<sup>148</sup> Das Modell entspricht einem klassischen *Gaines-Thomas*-Ionenaustauschmodell entsprechend **Gleichung (4.1)** und **Gleichung (4.2)** und ermöglicht den Austausch eines Anions pro Formeleinheit-GR.



$$\log(k_s) = \log\left(\frac{K_I}{K_{Cl}}\right) = \log\left(\frac{GR_I * Cl^-}{GR_{Cl} * I^-}\right) \quad (4.2)$$

Das Skript zur Berechnung mit PhreeqC befindet sich im Anhang in **Kapitel 8.1. Abbildung 4.12** und **Abbildung 4.13** zeigen die experimentellen Datenpunkte im Vergleich zu Werten, die mit dem optimierten Modell berechnet wurden. Hierzu wurde für jedes GR-Molekül eine Anionen-Austauscherstelle angenommen. Für die Bindungsreaktionen wurden zwei Reaktionsgleichungen angenommen:

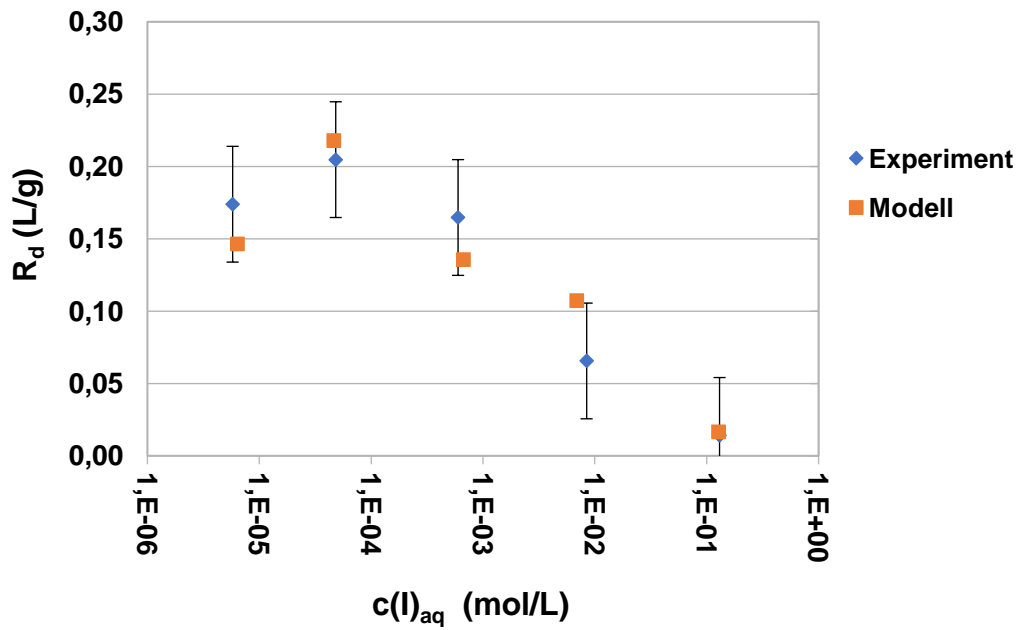


Die beste Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment wurde bei einer Reaktionskonstante für Iodid (**Gleichung (4.3)**) von  $-\log(K) = 1,07$  und für Chlorid (**Gleichung (4.4)**) von  $-\log(K) = 1,00$  erreicht. Der für **Gleichung (4.2)** erhaltene Selektivitätskoeffizient beträgt  $\log(k_s) = -0,08$ .

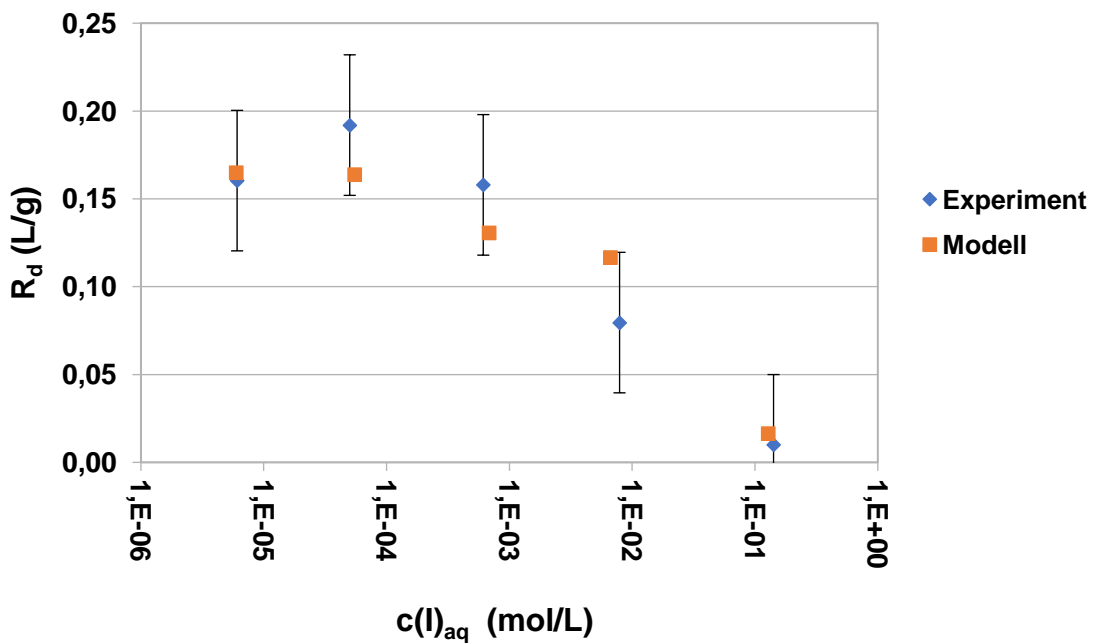
---

\* Phreeqc Interactive v. 3.4.0-12927 SIT.dat database





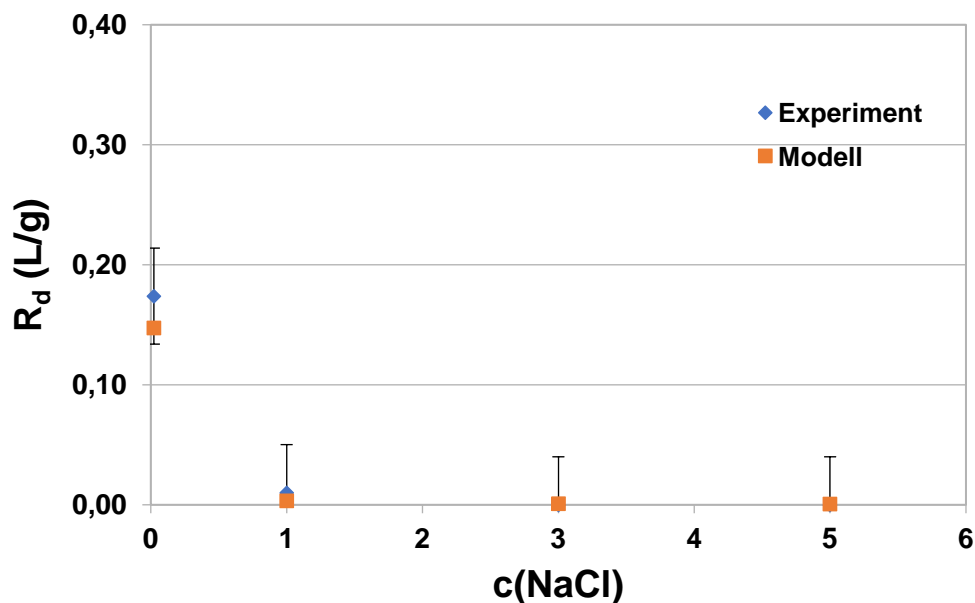
**Abbildung 4.12:** Isotherme bei **pH 7,5** mit Experiment- und Modelldaten im Vergleich.  $c(\text{GR}) \approx 9 \pm 2$  g/L,  $c(\text{Cl}^-) \approx 0,025 \pm 0,01$  M.



**Abbildung 4.13:** Isotherme bei **pH 8,5** mit Experiment- und Modelldaten im Vergleich.  $c(\text{GR}) \approx 9 \pm 2$  g/L,  $c(\text{Cl}^-) \approx 0,025 \pm 0,01$  M.

Zwischen dem Modell und dem Experiment variieren die Werte der x-Achse minimal, da nach der Einstellung des pH-Wertes und der Zugabe der I<sup>-</sup>-Lösung das Probenvolumen variiert und daher letztlich kleinere Konzentrationsabweichungen zu der geplanten Konzentration entstehen. Das Ionenaustauschmodell passt sehr gut zu den experimentellen Daten und alle Modellwerte liegen im Fehlerbereich. Damit das Modell sinnvolle und mit den experimentellen Daten vergleichbare Ergebnisse liefert, ist es notwendig, zuvor einen Selektivitätskoeffizienten für die Sorption von Cl<sup>-</sup> und I<sup>-</sup> an GR zu bestimmen. Für eine bestmögliche Annäherung der modellierten Daten an die experimentellen Werte wurde folgendes Verhältnis für die Selektivität erhalten: Cl<sup>-</sup> : I<sup>-</sup> = 1,00 : 1,07. Entsprechend diesen Werten ergibt sich keine signifikante Bevorzugung für eine der beiden Anionen für den Zwischengitterplatz. Dieses Ergebnis deckt sich auch mit den experimentellen Beobachtungen der Mischkristallexperimente in **Kapitel 5**, da hier in der GR-Zwischenschicht das gleiche Anionenverhältnis vorlag wie in der Probenlösung.

Entsprechend einer korrekten Anpassung stimmen die Sorptionskonstanten auch bei hoher Ionenstärke mit den experimentellen Daten überein (**Abbildung 4.14**).



**Abbildung 4.14:** Abhängigkeit der Sorptionskonstante von der  $c(\text{NaCl})$ . Vergleich zwischen den Experiment- und Modelldaten.  $c(\text{GR}) \approx 9 \pm 2 \text{ g/L}$ ,  $c(\text{I}^-) \approx 15 \pm 1 \text{ } \mu\text{M}$ , der Fehler der  $c(\text{Cl}^-)$  beträgt  $\pm 0,01 \text{ M}$ .

## 4.6 Sorption an Magnetit

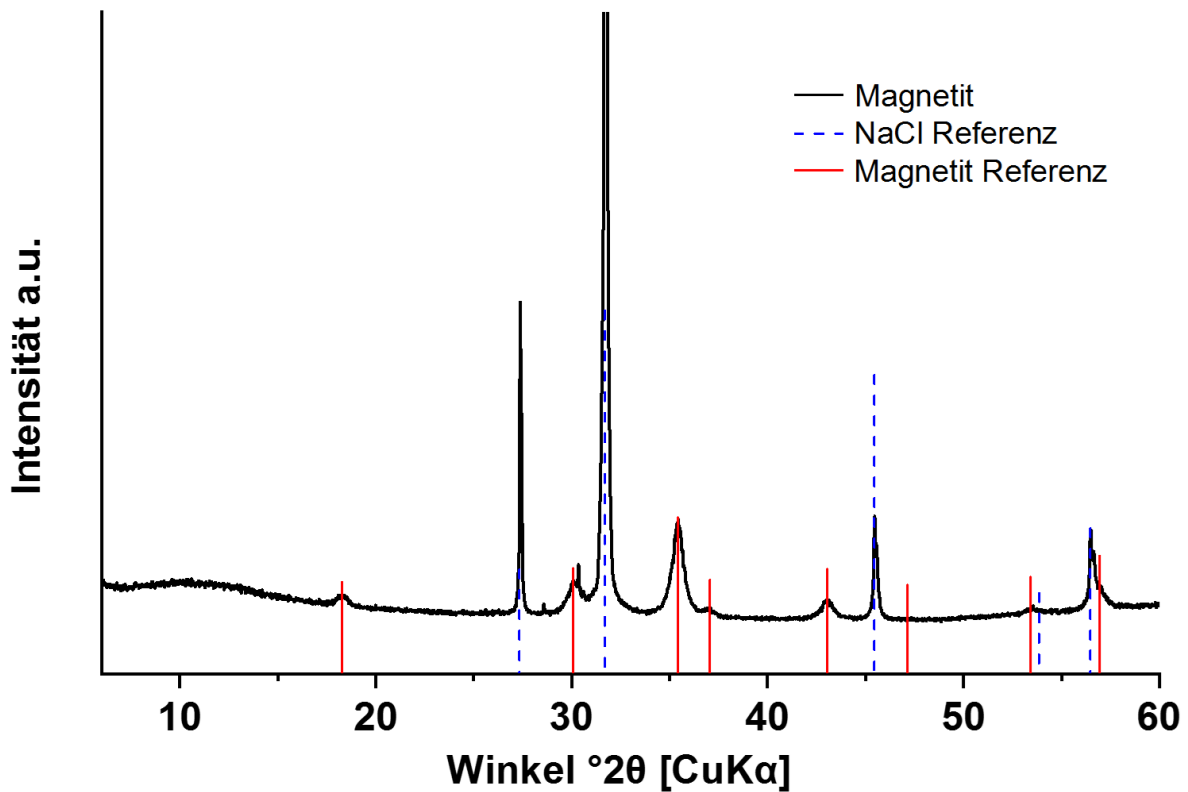
Auf die in Kapitel 3.2 beschriebene Weise wurde durch direkte Fällung von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  Magnetit hergestellt. Die dargestellten Suspensionsproben unterschieden sich in ihrem pH-Wert sowie ihrer Ionenstärke. Mit allen Proben wurden Sorptionsexperimente unter der Anwesenheit von  $15 \mu\text{mol/L I}^-$  durchgeführt. **Tabelle 4.4** gibt eine Übersicht über die Proben.

**Tabelle 4.4:** Übersicht über die Magnetit Proben.  $c(\text{Magnetit}) \approx 6,9 \pm 1,5 \text{ g/L}$ .

Probenbezeichnung	pH	$c(\text{Cl}^-)$ [mol/L]	Sorption $R_d$ [L/g] <sup>a</sup>
Magnetit_160	8	0,2	< Nachweisgrenze
Magnetit_161	9	0,2	< Nachweisgrenze
Magnetit_162	10	0,2	< Nachweisgrenze
Magnetit_163	8	1	< Nachweisgrenze
Magnetit_164	9	1	< Nachweisgrenze
Magnetit_165	10	1	< Nachweisgrenze

<sup>a</sup> Die experimentelle Unsicherheit für den  $R_d$ -Wert beträgt  $\pm 6 \times 10^{-3} \text{ L/g}$ . Die Nachweisgrenze für Iodid im Magnetit liegt bei  $0,1 \mu\text{mol/g}$  (siehe **Tabelle A 2**).

Nach einer Kontaktzeit von 1, 3 und 7 Tagen wurde die Menge an Iodid in der flüssigen Phase durch einen  $\gamma$ -Counter bestimmt. Das Iodid liegt vollständig in der flüssigen Phase vor; es konnte kein Iodid oberhalb der Nachweisgrenze im Magnetit festgestellt werden und es zeigten sich keine Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Sorptionszeitspannen. Dieser Versuch wurde wiederholt und das Iodid bereits vor der Bildung des Magnetits zusammen mit den Edukten vorgelegt. Dadurch sollte eine mögliche Inkorporation von Iodid in Magnetit untersucht werden. Die Diffraktogramme dieser Proben weisen keinen Unterschied zu einer direkt synthetisierten Magnetitprobe ohne Iodid auf und zeigen neben Magnetit nur das Edukt NaCl (**Abbildung 4.15**). Auch eine Verschiebung einzelner Reflexe war nicht zu beobachten. Anhand der durchgeführten Analyse mit einem  $\gamma$ -Counter konnte auch hier keine signifikante Sorption von Iod festgestellt werden.



**Abbildung 4.15:** Diffraktogramm von Magnetit und den Angaben für die beiden Referenzen Magnetit<sup>64</sup> und NaCl<sup>149</sup>.

#### 4.7 Umwandlung von GR in Magnetit

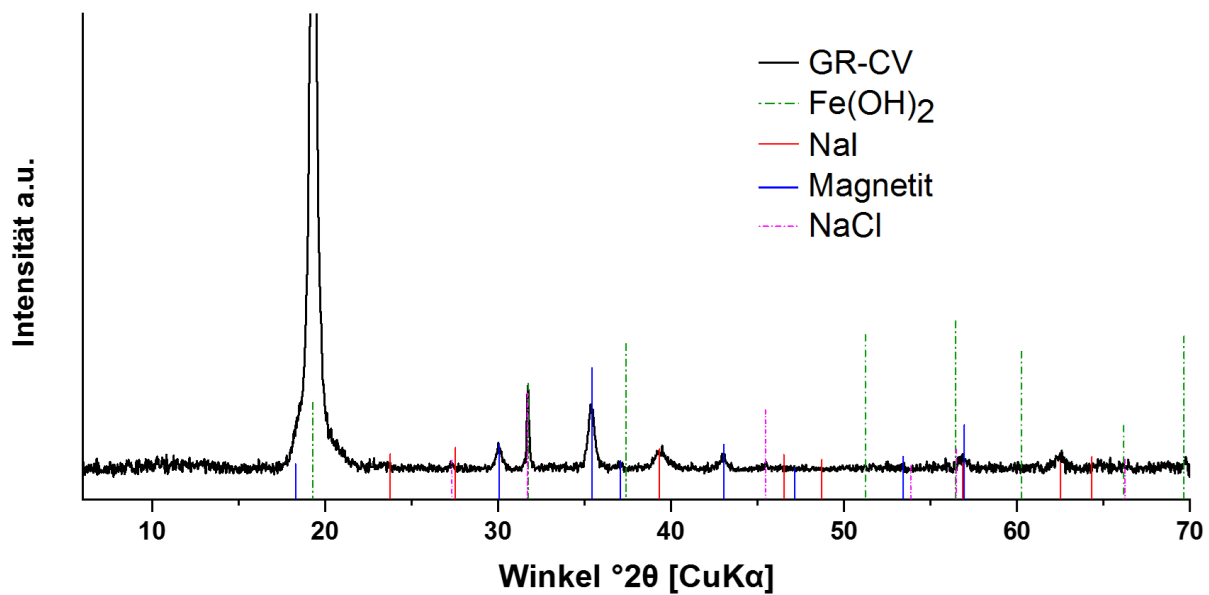
Durch die in Kapitel 3.2 beschriebene Methode ist es möglich, GR-Cl/I in Magnetit durch eine Erhöhung des pH-Wertes auf  $11 \pm 1$  umzuwandeln. Ziel des Experiments ist es, eine mögliche Inkorporierung von Iodid in das Magnetitkristallgitter zu untersuchen. Für dieses Experiment wurden mehrere GR-Cl/I Sorptionsproben ausgewählt. In den darauffolgenden Tagen wurden die Proben mehrfach mittels XRD auf ihre Umwandlung von GR zu Magnetit hin untersucht (2, 3, 6, 8, 10 und 11 Tage). Nach spätestens zehn Tagen haben sich alle Proben vollständig zu Magnetit umgewandelt. Die nachfolgende **Tabelle 4.5** gibt eine Übersicht der Proben. **Abbildung 4.16** zeigt eine umgewandelte GR Probe acht Tage nach der Zugabe von NaOH. Die Probe zeigt noch Reste der Edukte. GR konnte hier nicht mehr nachgewiesen werden, stattdessen sind die beiden Hauptprodukte Magnetit und  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  entsprechend **Gleichung**

(3.5) erkennbar. Durch die Plättchenstruktur von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , welche sich parallel zum Si-Träger ausrichtet, ist der  $d_{001}$ -Reflex ähnlich dem des GR der dominierende.

**Tabelle 4.5:** Übersicht über die Umwandlungsproben von GR zu Magnetit. Probenalter: 10 Tage nach der Erhöhung auf  $\text{pH } 11 \pm 1$ .

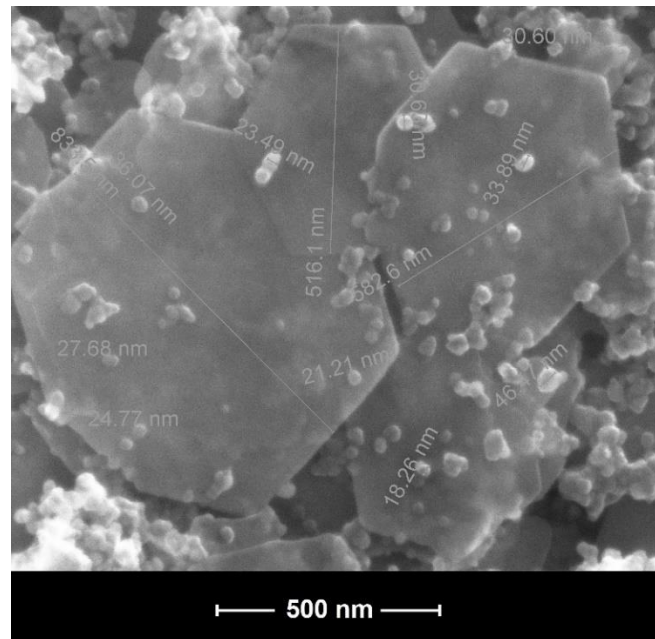
Probe	$\text{pH}^i$	$c(\text{Cl})^i$ [M]	Sorption <sup>i</sup> $R_d$ [L/g]	Sorption nach Umwandlung $R_d$ [L/g]
131-GR-CV	7,5	0,02	$1,74 * 10^{-1}$	< Nachweisgrenze
136-GR-CV	8,5	0,02	$1,60 * 10^{-1}$	< Nachweisgrenze
152-GR-CV	8,0	0,02	$1,84 * 10^{-1}$	< Nachweisgrenze

<sup>i</sup> bezeichnet die Initialbedingung vor der Umwandlung zu Magnetit. Der Fehler für die gemessene Cl-Konzentration beträgt  $\pm 0,02$  M. Der Fehler für den  $R_d$ -Wert beträgt  $\pm 6 * 10^{-3}$  L/g. Die Nachweisgrenze des Iodids liegt bei  $0,1 \mu\text{mol/g}$ .



**Abbildung 4.16:** Diffraktogramm der Probe 146-GR-CV, acht Tage nach der Zugabe von NaOH. Außerdem sind die Markierungen für die Referenzen Magnetit<sup>64</sup>,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ <sup>51</sup>,  $\text{NaI}$ <sup>150</sup> und  $\text{NaCl}$ <sup>149</sup> mit angegeben.

Von den Umwandlungsproben wurden außerdem REM-Bilder aufgenommen. Diese zeigen sehr deutlich sowohl die hexagonalen  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Plättchen als auch die kleineren Magnetit-Partikel, welche auf den Plättchen zu kleben scheinen.<sup>128</sup>



**Abbildung 4.17:** REM Aufnahme einer Umwandlungsprobe von GR in Magnetit. Probe 146-GR-CV, 11 Tage nach der Zugabe von NaOH.

Diese Proben wurden ausgewählt, um verschiedene pH- und Salinitäts-Bereiche abzudecken. Jede Probe wurde vor ihrer Umwandlung im Rahmen der Sorptionsexperimente von Kapitel 4.3 mittels XRD- und  $\gamma$ -Counter untersucht und enthielt zu einem bestimmten prozentualen Anteil Iod. In allen Proben konnte anschließend kein Iodid im Magnetit oberhalb der Nachweisgrenze mehr bestimmt werden. Auch zeigen die Experimente, dass  $I^-$  nicht von  $Fe(OH)_2$  unter den oben genannten Bedingungen rückgehalten werden kann.  $Fe(OH)_2$  und GR haben eine ähnliche Struktur, der Unterschied liegt vor allem in der Schichtladung.

#### 4.8 Sorption unter Anwesenheit von Sulfat

Um den Einfluss der Sulfationen auf die Iodid-Sorption zu untersuchen, wurden, wie in Abschnitt 3.4.1 erklärt, zwei Versuchsreihen erstellt. Bei allen Versuchsreihen wurden Referenzproben aus wässrigen Lösungen mit entsprechender Ionenstärke mit und ohne Radiotracer erstellt. Anhand dieser Referenzproben wurde die maximale bzw. minimale Sorption berechnet.

### 4.8.1 Geringe Sulfatkonzentration

In dieser Versuchsserie wurde die Ionenstärke der zugegebenen Anionen ( $\text{I}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ ) konstant gehalten. Die Serie orientierte sich hierbei an den Iodkonzentrationen aus vorangegangenen Versuchen: 15  $\mu\text{M}$  sowie 150  $\mu\text{M}$ . Die nachfolgende **Tabelle 4.6** gibt eine Übersicht über die erstellten Proben. Die ersten vier Werte entsprechen der Ionenstärke der 15  $\mu\text{M}$  I-Sorptionsreihe, die folgenden vier Werte entsprechen der 150  $\mu\text{M}$ -Reihe. Die letzte Zeile diente als Referenz für eine klassische  $\text{I}^-$  Sorption an GR-Cl ohne die Zugabe von Sulfat.

**Tabelle 4.6:** Übersicht der Proben und Ergebnisse zum Experiment mit einer niedrigen Sulfatkonzentration. Bei allen Proben gilt:  $\text{pH} = 7,5 \pm 0,5$ ,  $c(\text{Cl}^-) = 0,02 \pm 0,01$  M. Der Fehler für die Sorptionskonstante  $R_d$  für Iodid beträgt  $\pm 0,05$  L/g. Der Fehler der angegebenen Ionenkonzentrationen beträgt  $\pm 10$  %. Die relative Sorption bezieht sich auf den Anteil der eingesetzten Iodidmenge, die auf dem GR sorbiert.

$c(\text{I}^-) / \mu\text{M}$	$c(\text{SO}_4^{2-}) / \mu\text{M}$	relative Sorption	$R_d$ [L/g]
7,34	2,45	59,61 %	$1,67 * 10^{-1}$
3,69	3,69	59,12 %	$1,63 * 10^{-1}$
9,78	1,63	60,21 %	$1,72 * 10^{-1}$
11,69	0,97	60,04 %	$1,71 * 10^{-1}$
63,37	21,12	59,72 %	$1,95 * 10^{-1}$
32,79	32,79	58,44 %	$1,79 * 10^{-1}$
82,66	13,80	58,18 %	$1,87 * 10^{-1}$
97,44	8,12	57,83 %	$1,88 * 10^{-1}$
14,76	0	61,35 %	$1,79 * 10^{-1}$

Die Iodidsorption in den Proben mit Sulfatzusatz ändert sich gegenüber den Werten für Suspensionen ohne Sulfatzusatz innerhalb des experimentellen Fehlerbereichs nicht.

### 4.8.2 Höhere Sulfatkonzentration

Aufgrund der geringen Auswirkung der Sulfatzugabe auf die Iodidsorption in **Kapitel 4.8.1**, wurde eine weitere Versuchsreihe mit deutlich höheren Sulfatkonzentrationen durchgeführt. Dazu wurden Sulfatkonzentrationen gewählt, die größer als die der vorliegenden  $\text{Cl}^-$ -

Konzentration im GR sind. Die Ionenstärke wurde bei allen Proben konstant gehalten. Die nachfolgende **Tabelle 4.7** gibt eine Übersicht über die erstellten Proben.

**Tabelle 4.7:** Übersicht der Proben und Ergebnisse zum Experiment mit höherer Sulfatkonzentration. Bei allen Proben gilt:  $\text{pH} = 7,5 \pm 0,5$ ,  $c(\text{Cl}^-) = 0,02 \pm 0,01 \text{ M}$ . Der Fehler der Sorptionskonstante  $R_d$  beträgt  $\pm 0,05 \text{ L/g}$ . Der Fehler der angegebenen Ionenkonzentrationen beträgt  $\pm 10 \%$ .

$c(\text{I}^-) / \mu\text{M}$	$c(\text{SO}_4^{2-}) / \text{mM}$	$R_d [\text{L/g}]$	Nachweisgrenze
7,34	44,1		
3,69	44,3	< Nachweisgrenze	0,1 $\mu\text{mol/g}$
9,78	44,1		
11,69	43,9		
63,37	37,7		
32,79	39,2	< Nachweisgrenze	0,3 $\mu\text{mol/g}$
82,66	36,9		
97,44	36,2		

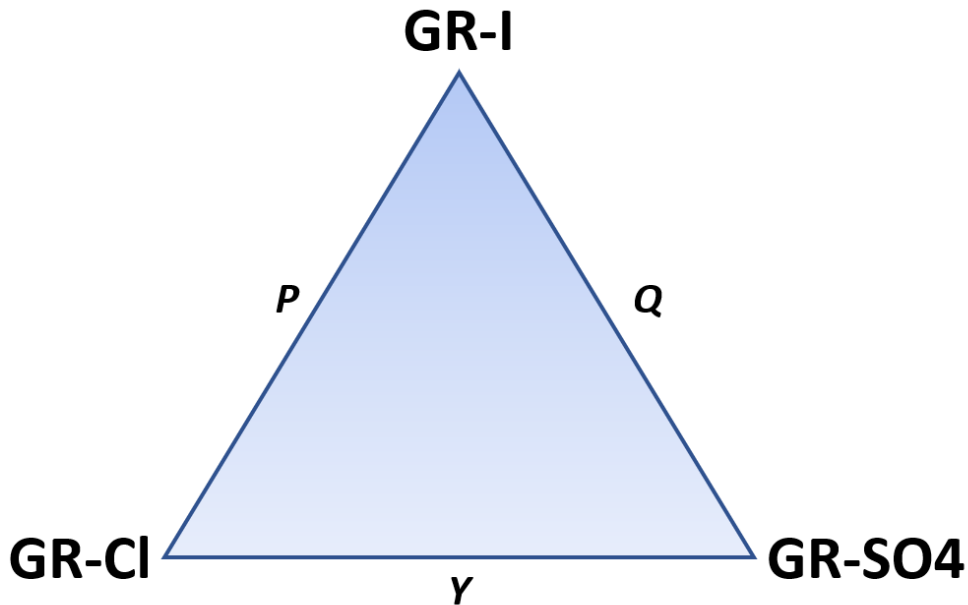
Die Proben innerhalb der Versuchsserie unterscheiden sich anhand ihrer Iodidkonzentration. Da sich das Probenvolumen durch die Zugabe unterschiedlicher Mengen Iodid unterscheidet, variierte auch leicht der Sulfatgehalt. Leider war es bei dieser Versuchsserie nicht möglich, die Konzentration der Chloridionen weiter zu verringern, um eine gleichbleibende Ionenstärke mit der Zugabe der Sulfationen zu erreichen. Wie bereits erwähnt ist die Mindestkonzentration an Chlorid synthesebedingt und eine bessere Aufreinigung durch Waschen gefährdet die Stabilität des GR. Eine weitere Versuchsserie mit einer höheren Chloridkonzentration wie beispielsweise 1 M wäre nicht zielführend, da bei diesem Salzgehalt die ohnehin kein Iodid sorbiert wird. Wie in **Tabelle 4.7** angegebenen, konnte keine Sorption von Iodid am GR-Cl/SO<sub>4</sub> oberhalb der Nachweisgrenze festgestellt werden. Demnach liegt bei der Zugabe von Sulfationen im mM Konzentrationsbereich keine signifikante Sorption von Iodid-Ionen mehr vor. Zu beachten ist hierbei, dass die zugegebene Sulfatmenge größer als die Anzahl der GR-Moleküle ist. Da GR-SO<sub>4</sub> energetisch stabiler ist wandelt sich das vorliegende GR-Cl nahezu vollständig zu GR-SO<sub>4</sub> um.<sup>151</sup> Während Cl<sup>-</sup> und I<sup>-</sup> mit ihrer ähnlichen geometrischen Form den rhomboedrischen GR-Typ 1 bilden, erscheint ein Ionenaustausch möglich. GR-SO<sub>4</sub> bildet jedoch mit seinem dreidimensionalen Sulfat-Anion den hexagonalen GR-Typ 2. Es scheint hier keinen Gewinn in der freien Enthalpie durch einen Anionenaustausch zu geben.



### 4.8.3 Modellrechnung: Ternäres GR-Cl, GR-SO<sub>4</sub>, GR-I System

In einem Grund/Porenwasser können verschiedene Ionen in unterschiedlichen Konzentrationen auftreten, die einen Einfluss auf das Sorptionsverhalten von I<sup>-</sup> an GR haben. Im Nachfolgenden soll ein Modell beschrieben werden, das die Konzentration von Cl<sup>-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in einem gegebenen Grund/Porenwasser berücksichtigt und es erlaubt, die Rückhaltung von Iodid bei einer variablen GR-Konzentration zu berechnen.

Dieses Modell erlaubt es unter vereinfachten Annahmen, eine Abschätzung vorzunehmen, ob und unter welchen Bedingungen GR eine Rückhaltebarriere für Iodid darstellen kann. Dazu soll das ternäre System vereinfacht durch drei einzelne binäre Systeme beschrieben werden, um Sorptionsdaten unter Endlagerbedingungen zu errechnen. Zunächst wird hierbei von einer gleichbleibenden Konzentration von Cl<sup>-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> im Porenwasser ausgegangen, die nicht durch die Bildung von GR-Cl und GR-SO<sub>4</sub> auf der Oberfläche der Stahlbehälter beeinflusst wird. Möglicherweise kann es aufgrund einer größeren Menge an gebildetem GR und einem langsamen Austausch des Porenwassers zu einer lokalen Konzentrationsveränderung an gelöstem Cl<sup>-</sup> oder SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> kommen, dies wird hier jedoch vernachlässigt. Zu beachten ist, dass dieses vereinfachte Modell lediglich unter Standardbedingungen gilt und die verwendeten Gleichgewichtskonstanten temperaturabhängig sind. Dieses Modell geht außerdem davon aus, dass sich im tiefeingeologischen Endlager zunächst ein Gleichgewicht  $Y$  von GR-Cl und GR-SO<sub>4</sub> an dem Stahlbehälter einstellt, bevor ein Kontakt mit Iod aufgrund eines Verlustes der Behälterintegrität stattfindet (**Abbildung 4.18**). Daher wird im ersten Schritt zunächst das relative Verhältnis von GR-Cl und GR-SO<sub>4</sub> bei bestimmten Lösungszusammensetzungen berechnet. Anschließend wird die Sorption von Iodid an GR-Cl- und GR-SO<sub>4</sub>-Phasen bestimmt.



**Abbildung 4.18:** Skizze zur Verdeutlichung des *Ternären Modells*. P, Y und Q entsprechen der Phasenzusammensetzung der beiden angrenzenden GR-Endgliedern.

In der nachfolgenden Beispielrechnung werden die in **Tabelle 4.8** angegebenen Parameter verwendet, die sich an der dokumentierten Porenwasserzusammensetzung eines Callovo-Oxfordian Tongesteins von A. Vinsot und Kollegen mit pH 7,2 orientieren.<sup>152</sup> Die I<sup>-</sup>- und GR-Konzentrationen entsprechen denen der vorangegangenen Experimente dieser Arbeit.

**Tabelle 4.8:** Anfangskonzentrationen der Ionen für die Beispielrechnung *Ternäres Modell*.

Name	Konzentration
c(I <sup>-</sup> )	15 μmol/L
c(Cl <sup>-</sup> )	0,041 mol/L <sup>152</sup>
c(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	0,018 mol/L <sup>152</sup>
c(GR)	0,025 mol/L

Bevor die einzelnen Phasenzusammensetzungen berechnet werden können, ist es notwendig die dafür notwendigen Konstanten aus den experimentellen Daten sowie aus der Literatur herzuleiten:

Zur Bestimmung des relativen Verhältnisses von GR-Cl zu GR-SO<sub>4</sub> wird ein ideales *solid solution*-Modell verwendet. Es beschreibt das Verhältnis der Gleichgewichtskonstante  $K_{sp}$

zweier Verbindungen bei einer gleichbleibenden Ionenaustauschkonstante  $D_{\text{Ion}}$  (**Gleichung (4.5)**).

$$D_{\text{SO}_4/\text{Cl}} = \frac{K_{\text{sp}}(X_2\text{Cl}_2)}{K_{\text{sp}}(X_2\text{SO}_4)} \times \exp(a_0(2X_{\text{SO}_4} - 1)) \quad (4.5)$$

Die Konstante  $K_{\text{sp}}$  entspricht der Gleichgewichtskonstante der in Klammern angegebenen Verbindung,  $a_0$  dient als empirische Zusatzkonstante, um das Verhältnis beider  $K_{\text{sp}}$ -Konstanten zueinander zu beschreiben.  $X_{\text{Ion}}$  beschreibt den molaren Anteil des entsprechenden Ions in der GR-Phase ( $0 < X_{\text{Ion}} < 1$ ). Um den Ladungsausgleich zu beachten, bindet in diesem Modell Sulfat an zwei GR-Moleküleinheiten ( $X_2\text{SO}_4$ ) und  $\text{Cl}^-$  und  $\text{I}^-$  jeweils an eine GR-Moleküleinheit ( $X_2\text{Cl}_2$ ,  $X_2\text{I}_2$ ).

Die verwendeten Konstanten  $K_{\text{sp}}(X_2\text{Cl}_2)$ ,  $K_{\text{sp}}(X_2\text{SO}_4)$  und  $K_{\text{sp}}(X_2\text{I}_2)$ , wurden wie folgt berechnet: Von der Gibbs-Bildungsenergie für GR-Cl wurden die freien Bildungsenthalpien für die einzelnen Ionen ( $\text{Fe(II/III)}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) subtrahiert und anschließend unter Verwendung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung und Van-'t-Hoff-Gleichung die Gleichgewichtskonstante  $K$  berechnet (**Gleichung (4.6)**).<sup>153</sup>

$$\Delta_R G_m^0 = -RT * \ln(K) \quad (4.6)$$

Aufgrund der doppelten Stöchiometrie wird die Gleichgewichtskonstante  $K$  verdoppelt um der Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{sp}}(X_2\text{Cl}_2)$  zu entsprechen. Diese wird mit weiteren Konstanten in der logarithmischen Darstellung in **Tabelle 4.9** aufgeführt. Unter Verwendung von **Gleichung (4.7)** konnte aus den experimentellen Sorptionsdaten der vorliegenden Arbeit die durchschnittliche Ionenaustauschkonstante  $D_{\text{EXP}(\text{Cl/I})} = 0,44$  berechnet werden.

$$D_{\text{EXP}(\text{Cl/I})} = \frac{X_{\text{Cl}_2}}{X_{\text{I}_2}} * \frac{c(\text{I})^2}{c(\text{Cl})^2} \quad (4.7)$$

Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{sp}}(X_2\text{I}_2)$  wurde ein einfaches Ionenaustauschmodell entsprechend **Gleichung (4.8)** verwendet.

$$D_{Cl/I} = \frac{K_{sp}(X_2Cl_2)}{K_{sp}(X_2I_2)} \quad (4.8)$$

Da sich  $K_{sp}(X_2SO_4)$  nicht durch ein einfaches Ionenaustauschmodell beschreiben lässt, wird diese Gleichgewichtskonstante mit dem Modell einer idealen *solid solution* aus **Gleichung (4.5)** errechnet. Die hierbei eingesetzten Werte wurden aus hypothetischen/virtuellen Daten von GR-SO<sub>4</sub>/Cl-Proben anhand der von Agnel und Kollegen publizierten Daten errechnet.<sup>30</sup> Die Autoren verwendeten hier die *Rothmund-Kornfeld-Konvention* zur Berechnung des Selektivitätskoeffizienten ( $K_{ex}$ ) für einen Ionenaustausch zwischen GR-Cl und GR-SO<sub>4</sub> entsprechend **Gleichung (4.9)**. Im Vergleich zur *Gaines-Thomas-Konvention* modifiziert hier ein empirischer Exponent das Aktivitätsverhältnis der Ionen am Adsorbens.

$$K_{ex,RK} = \frac{(Cl^-)^2}{(SO_4^{2-})} * \left( \frac{E_{SO_4}}{E_{Cl}^2} \right)^{\frac{1}{\beta}} \quad (4.9)$$

Werte in runden Klammern entsprechen den Aktivitäten in der Lösung,  $\beta$  ist ein empirischer Parameter und  $E_{Ion}$  entspricht dem Anteil des Ions am Adsorbens. Es wurden die von Agnel und Kollegen ermittelten Werte  $\beta = 2,4$  und  $\log(K_{ex,RK}) = 0,3$  verwendet.<sup>30</sup>

Zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung ist außerdem eine empirische Zusatzkonstante  $a_0$  notwendig, um die Abhängigkeit zweier  $K_{sp}$ -Konstanten voneinander zu beschreiben. Für  $a_0(Cl/I)$  kann ein einfaches Ionenaustauschmodell angenommen werden und entspricht daher  $a_0(Cl/I) = 0$ . Die Konstante  $a_0(SO_4^{2-}/Cl) = 1,1$  wurde unter Verwendung von **Gleichung (4.5)** sowie den hypothetischen Daten erhalten. Aufgrund des ähnlichen Sorptionsverhalten von I<sup>-</sup> und Cl<sup>-</sup> wird in dieser Modellrechnung  $a_0(SO_4^{2-}/I^-) = a_0(SO_4^{2-}/Cl^-) = 1,1$  angenommen. Die errechneten Konstanten sind in **Tabelle 4.9** aufgeführt.

**Tabelle 4.9:** Errechnete Konstanten für das *Ternäre Modell*.

Konstante	Wert
$\log(K_{sp}(X_2Cl_2))$	-159,40
$\log(K_{sp}(X_2SO_4))$	-159,51
$\log(K_{sp}(X_2I_2))$	-159,05
$a_0(Cl/I)$	0,0
$a_0(SO_4^{2-}/Cl)$	1,1
$a_0(SO_4^{2-}/I)$	1,1

Mithilfe dieser Konstanten ist es anschließend möglich, die Phasenzusammensetzung  $Y$ ,  $P$ ,  $Q$  eines beliebigen GR-I/SO<sub>4</sub>/Cl-Gemischs im Kontakt mit einer wässrigen Lösung mit einer bestimmten Ionenzusammensetzung zu berechnen (**Abbildung 4.18**).

### Phasenzusammensetzung $Y$ : Berechnung des Verhältnisses von GR-SO<sub>4</sub> zu GR-Cl

Im Nachfolgenden wird der Rechenweg zur Ermittlung der Phasenzusammensetzung beschrieben. Zunächst wird die Phasenzusammensetzung  $Y$  bestimmt. Dazu wird die Ionenaustauschkonstante  $D_{SO_4/Cl}$ , die in **Gleichung (4.5)** beschrieben wird, mit der experimentellen Konstante  $D_{EXP}$  aus **Gleichung (4.7)** gleichgesetzt. Es entsteht **Gleichung (4.10)**:

$$\frac{K_{sp}(X_2Cl_2)}{K_{sp}(X_2SO_4)} \times \exp(a_0(2X_{SO_4} - 1)) = \frac{X_{Cl_2}}{X_{SO_4}} \div \frac{c(Cl)^2}{c(SO_4^{2-})} \quad (4.10)$$

Für das Anionenverhältnis im GR gilt bei dieser Phasenzusammensetzung  $X_{Cl_2} + X_{SO_4} = 1$ . Dies wird in **Gleichung (4.10)** eingesetzt. Nach dem Einsetzen der Beispielwerte aus **Tabelle 4.8** kann das Verhältnis von GR-SO<sub>4</sub> zu GR-Cl berechnet werden. In diesem Beispiel werden folgende Werte erhalten:

$$X_{Cl_2} = 0,014$$

$$X_{SO_4} = 0,986$$

Der vorliegende GR besteht zu 98,6 % aus GR-SO<sub>4</sub> und zu 1,4 % aus GR-Cl, während in der wässrigen Phase 0,041 mol/L Cl<sup>-</sup> und 0,018 mol/L SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> vorliegt. Bei einer absoluten GR-Menge von 0,025 mol/L werden folgende GR-Konzentrationen erhalten:

$$GR - Cl = 3,38 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$GR - SO_4 = 1,23 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

In diesem Modell werden diese Werte nun verwendet, um die Sorption einer variablen Menge I<sup>-</sup> an GR-Cl und GR-SO<sub>4</sub> zu berechnen.

### Phasenzusammensetzung Q: Berechnung der Sorption von I<sup>-</sup> an GR-SO<sub>4</sub>

In einer weiteren Näherung wird die Konstante  $a_0$  der  $D_{SO_4/Cl}$  Gleichung auch für die  $D_{SO_4/I}$  Gleichung verwendet, da Cl<sup>-</sup> und I<sup>-</sup> ein ähnliches Sorptionsverhalten bei GR zeigten. In **Gleichung (4.10)** werden alle für Cl<sup>-</sup> geltenden Konstanten auf I<sup>-</sup> angewandt. Da die an GR-SO<sub>4</sub> sorbierte Menge an I<sup>-</sup> nur sehr gering ist, kann in einer weiteren Vereinfachung im Teil  $\exp(a_0(2X_{SO_4} - 1))$  für  $X_{SO_4} = 1$  eingesetzt werden. Da eine nicht vernachlässigbare Menge von I<sup>-</sup> an GR-Cl bindet, wird für  $c(I)$  nicht die Ausgangskonzentration verwendet, sondern die nach der Sorption an GR-Cl noch vorliegende Menge:  $c_{ist}(I) = c(I) - c(GR - I)$ . Somit ergibt sich **Gleichung (4.11)**:

$$\frac{K_{sp}(X_2I_2)}{K_{sp}(X_2SO_4)} \times \exp(a_0) = \frac{X_{I_2}}{X_{SO_4}} \div \frac{c_{ist}(I)^2}{c(SO_4^{2-})} \quad (4.11)$$

In dieser Beispielrechnung wurden die in **Tabelle 4.10** gezeigten Werte ermittelt:

**Tabelle 4.10:** Ergebnisse für die Sorption von I<sup>-</sup> an GR-SO<sub>4</sub>. Dabei entspricht  $X_{Ion}$  dem relativen Anteil des Ions an der GR-Phase.

Name	Wert
$X_{I_2}$	$1,07 \times 10^{-9}$
$X_{SO_4}$	1,00
Sorption von I <sup>-</sup> an GR-SO <sub>4</sub>	$1,32 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$
Rel. sorbierte I <sup>-</sup> Menge	0,01 %

### Phasenzusammensetzung P: Berechnung der Sorption von I<sup>-</sup> an GR-Cl

Zur Berechnung der Sorption von I<sup>-</sup> an GR-Cl kann, wie bereits in **Kapitel 4.5** gezeigt, ein wesentlich einfacheres Modell verwendet werden, da sich das die Sorption nahezu wie ein ideales *solid solution*-System verhält. Die zusätzliche Konstante  $a_0$  entspricht in der Gleichungen „Null“ und ein Teil des Terms vereinfacht sich sehr stark auf eine Konstante K. Für die Berechnung wird **Gleichung (4.12)** verwendet.

$$K = \frac{X_I}{X_{Cl}} \div \frac{c(I)}{c(Cl)} \quad (4.12)$$

Die **Gleichung (4.12)** setzt eine gleichbleibende Iodidkonzentration voraus. Dies ist nur bei sehr geringer Sorption gegeben, wie es in dieser Beispielrechnung aufgrund des hohen Chloridüberschusses zu erwarten ist. Daher kann hier für  $c(I) = c_0(I)$  sowie für  $X_{Cl} = 1$  eingesetzt werden.

Anhand der in **Kapitel 4.5** erhaltenen Daten liegt kein bevorzugter Einbau zwischen  $Cl^-$  und  $I^-$  im GR vor, sodass für  $K = 0,5$  angenommen werden kann.

In dieser Beispielrechnung wurden die in **Tabelle 4.11** gezeigten Werte ermittelt:

**Tabelle 4.11:** Ergebnisse für die Sorption von  $I^-$  an GR-Cl.  $X_{Ion}$  entspricht dem relativen Anteil des Ions an der GR-Phase.

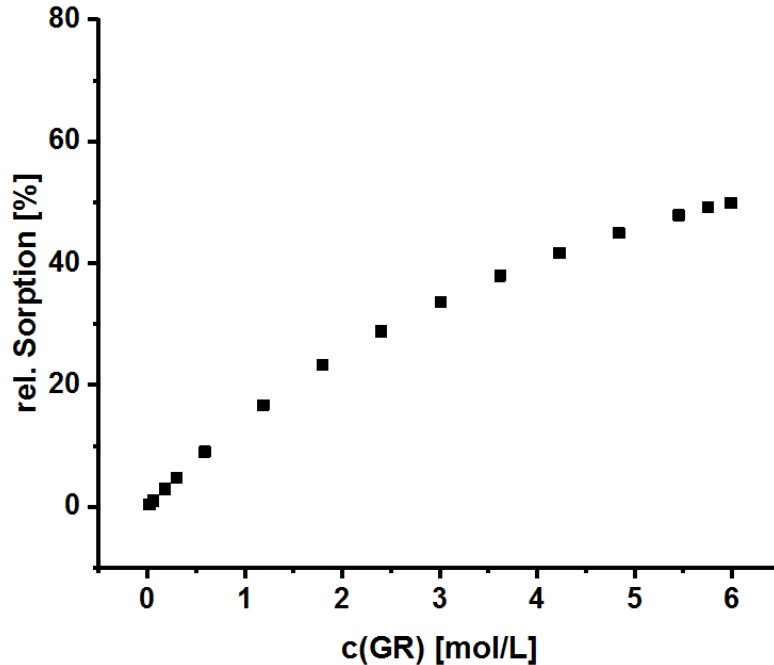
Name	Wert
$X_I$	$1,83 \times 10^{-4}$
$X_{Cl}$	1,00
Sorption von $I^-$ an GR-Cl	$6,17 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$
Rel. sorbierte $I^-$ Menge	0,41 %

### Fazit Beispielrechnung

Diese Modellrechnung bestätigt die bereits in **Abschnitt 4.8** erhaltenen Ergebnisse: Die Anwesenheit von Sulfat in der Probenmatrix sorgt für eine bevorzugte Bildung von GR-SO<sub>4</sub>. Trotz einer nahezu doppelten Konzentration von  $Cl^-$  in der Probenmatrix liegt 99 % des GR als GR-SO<sub>4</sub> vor. An diesem GR-SO<sub>4</sub> sorbiert nahezu kein  $I^-$  mehr: Nur 0,01 % des vorliegenden  $I^-$  kann am GR-SO<sub>4</sub> sorbieren. In Abwesenheit von Sulfat würden 0,41 % des vorhandenen GR ( $0,025 \text{ mol/L}$ ) als GR-I vorliegen ( $4,6 \text{ } \mu\text{mol/L}$ ). Dies bedeutet, dass ca. 30,5 % der eingesetzten I-Anionen, also  $4,6 \text{ } \mu\text{mol/L}$  von  $15 \text{ } \mu\text{mol/L}$ , sorbiert wären.

Dieses Modell kann beispielsweise genutzt werden, um unter den Bedingungen eines tiefeingeologischen Endlagers die Menge von GR zu bestimmen, die **50 %** des  $I^-$  mit einer angenommenen Konzentration von  $15 \text{ } \mu\text{mol/L}$ , welche im Zuge einer Radionuklidfreisetzung bei Integritätsverlust von Behälter und Hüllrohr auftreten könnte, aufnimmt. Mithilfe eines Rechenprogramms (Microsoft® Excel) konnten die entsprechenden Daten automatisch durch eine selbstaufrufende Programmfolge (Makro) errechnet werden (siehe Anhang **Abbildung A**

4, **Abbildung A 5**, **Abbildung A 6**). Hierbei wurden die in **Abbildung 4.19** gezeigten Ergebnisse erhalten:



**Abbildung 4.19:** Relative Sorption von  $I^-$  an GR bei verschiedenen GR-Konzentrationen.  $c(I^-) = 15 \mu\text{M}$ ,  $c(Cl^-) = 0,041 \text{ M}$ ,  $c(SO_4^{2-}) = 0,018 \text{ M}$ .

Mit steigender GR-Konzentration steigt die *absolute* Sorption von  $I^-$  und die  $I^-$ -Konzentration in der Probenlösung verringert sich. Durch die geringer werdende Konzentration von  $I^-$  in der Lösung sinkt die Steigung der Sorption, da verhältnismäßig immer weniger Iodid sorbiert wird. Es stellt sich ein Sättigungseffekt ein (**Abbildung 4.19**). Bei dieser Beispielrechnung wurde eine Rückhaltung von 60 % des  $I^-$  bei einer GR-Konzentration von 6 mol/L (ca. 2,6 kg/L) erreicht. Dies würde allerdings bedeuten, dass eine poröse Korrosionsschicht vorliegen müsste, die praktisch ausschließlich aus GR besteht. Auf der Basis vorhandener Daten und der Ergebnisse experimenteller Studien ist ein solches Szenario nicht plausibel. Möglicherweise spielt in Bezug auf ein tiefegeologisches Endlager die Rückhaltung von Iodid an GR unter der Anwesenheit von Sulfat nur eine untergeordnete Rolle, da bisher nur vergleichsweise geringe Mengen von GR in Stahlkorrosionsexperimenten identifiziert werden konnten.<sup>27,39</sup> Zusätzlich müsste diese metastabile/intermediäre GR-Phase auch für einen entsprechend langen Zeitraum vorliegen.



## 4.9 Diskussion und Zusammenfassung Sorption

In diesem Abschnitt wurden mehrere GR-Verbindungen aus direkter Synthese von Fe(II)- und Fe(III)-Verbindungen dargestellt. Für eine anschließende Sorption von Iod an GR wurden verschiedene Parameter variiert: Bei einer Veränderung des pH variierte  $R_d$  nur sehr leicht; besonders im Bereich von 7,5 – 8,5 lag keine signifikante Änderung vor. Mit einer Zunahme der Iodidkonzentration stieg auch die absolute Sorption an. Verringert wurde die Sorption bei einer höheren NaCl-Konzentration. So zeigte sich hier ab  $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ M}$  keine signifikante Sorption mehr. Auch eine größere Sulfatkonzentration verringerte die Sorption nahezu vollständig. Bei den EXAFS-Untersuchungen wurde für das I<sup>-</sup> im GR eine gleiche chemische Umgebung vorgefunden, wie sie bei in Wasser gelöstem I<sup>-</sup> vorliegt. Alle gewonnenen Daten sprechen bei der vorliegenden Sorption für den Mechanismus eines Ionenaustauschs des hydratisierten Anions.

An Magnetit konnte keine Rückhaltung von I<sup>-</sup> festgestellt werden – weder bei der Umkristallisation von GR-Cl/I zu Magnetit noch bei einem anschließenden Sorptionsexperiment an Magnetit.

Für ein mögliches tiefegeologisches Endlager lässt sich keine eindeutige Aussage treffen: Während der Korrosion des Stahlbehälters können in einer bestimmten Zeitspanne GR-Verbindungen auftreten, welche dann im Falle eines Austritts von Radionukliden aus dem Behälter einen Teil des Iodids zurückhalten könnten. Jedoch müsste hierbei eine sehr große Menge an GR verfügbar sein, um eine signifikante Iodidsorption zu bewirken. Der Umfang der Sorption hängt von vielen Parametern ab, nicht zuletzt von der Zusammensetzung des Porenwassers. Aufgrund der langen Halbwertszeit von <sup>129</sup>I wird das Iodid für eine sehr große Zeitspanne in einem tiefegeologischen Endlager vorliegen. Da GR thermodynamisch metastabil ist und die Ergebnisse eine Freisetzung des an GR gebundenen Iodids bei der Umkristallisierung in Magnetit zeigen, kann GR auf Basis der hier dargelegten Befunde nur geringfügig und temporär zur Rückhaltung von Iodid beitragen.



## 5 Teil II: Ergebnisse Kopräzipitation

### 5.1 GR-Synthese

Die Synthese über Eisenhydroxid erlaubt im Vergleich zur vorher beschriebenen GR-Synthese für Sorptionsexperimente in Kapitel 3.1.1 die Darstellung von GR Suspensionen mit genau definierten Ionenstärken und Salzverhältnissen. Bei der klassischen Synthese mit  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{FeCl}_3$  lag stets eine bestimmte Menge an  $\text{Cl}^-$  vor, die vor der Reaktion zum GR edukt-bedingt nicht verändert werden konnte. Mit der Synthese ausgehend von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  konnte das verbleibende Chlorid größtenteils entfernt und die Ionenstärke exakter vorgelegt werden. Die entsprechenden Salze wie  $\text{NaCl}$  oder  $\text{NaI}$  wurden zur  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Lösung zugegeben und  $\text{Fe}(\text{II})$  anschließend durch Luftzufuhr zu Grünrost oxidiert.

In den folgenden Experimenten wurden Mischphasen zwischen GR-Cl und GR-I erstellt. **Tabelle 5.1** zeigt eine Übersicht der Probenserien. Die maximale Ionenkonzentration in der Lösung beträgt dabei  $0,275 \pm 0,02$  mol/L. Der ermittelte Sorptionskoeffizient  $R_d$  beträgt für alle genannten Proben  $0,005 \pm 0,002$  L/g.

**Tabelle 5.1:** Chemische Bedingungen und relativer Halogenidgehalt in GR-Mischkristallproben entsprechend REM-EDX Analyse<sup>a</sup>.

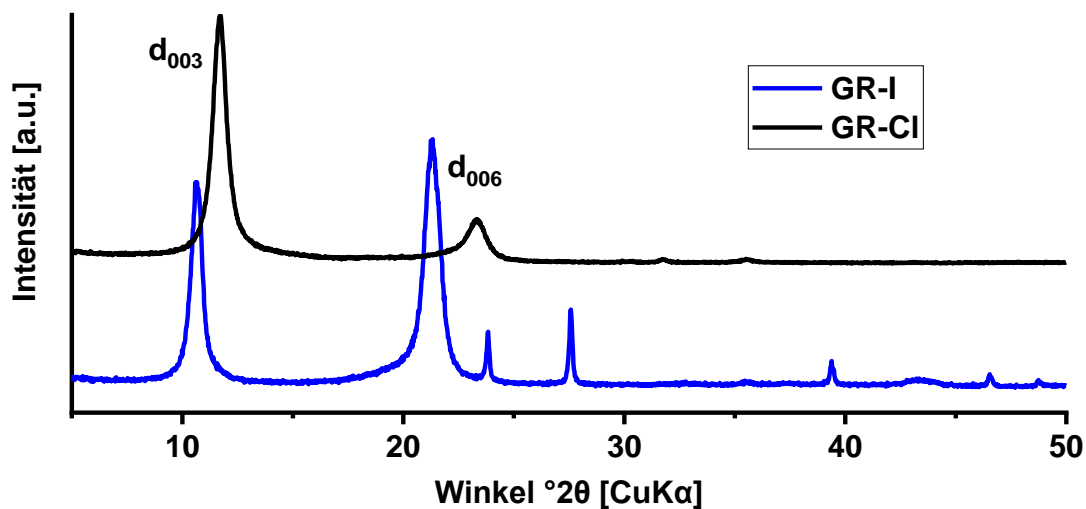
Probenbezeichnung	Cl: <i>i</i> in Lösung [mol:mol]	Cl: <i>f</i> im GR [mol:mol]	Verteilungskoeffizient $K_{sw}^*$
GR-Cl	100:0	100:0	
GR-Cl <sub>0.9</sub> -I <sub>0.1</sub>	90:10	88:12(3)	0.109(5)
GR-Cl <sub>0.7</sub> -I <sub>0.3</sub>	70:30	76:24(3)	0.067(3)
GR-Cl <sub>0.5</sub> -I <sub>0.5</sub>	50:50	58:42(3)	0.071(4)
GR-Cl <sub>0.3</sub> -I <sub>0.7</sub>	30:70	38:62(3)	0.076(4)
GR-Cl <sub>0.1</sub> -I <sub>0.9</sub>	10:90	9:91(3)	0.088(4)
GR-I	0:100	4:96(3) <sup>a</sup>	0.083(4)

Ein tiefgestelltes *i* markiert die Eingangsbedingungen, ein tiefgestelltes *f* die Endbedingungen im Gleichgewicht (GGW).  $\text{pH}_f = 7,3$ ,  $E_{hf} = -340$  mV,  $c(\text{GR}) = 22 \pm 5$  mmol/L max. Die Probenbezeichnungen beinhalten in tiefgestellten Zahlen das nominelle relative molare Verhältnis der Anionen. Die Unsicherheit ist in Klammern angegeben. <sup>a</sup>GR-I enthält noch kleine Mengen an Chlorid, da dieses nicht quantitativ durch das Waschen der  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  Suspension entfernt werden konnte.

Das über  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  synthetisierte GR-Cl bzw. GR-I wurde mittels XRD und REM analysiert. **Abbildung 5.1** zeigt das Diffraktogramm einer GR-Cl- und GR-I Probe. Wie bei GR-Cl existieren ebenfalls zwei Reflexe bei GR-I:  $d_{003}$  ( $2\theta \approx 10,7$ ) und  $d_{006}$  ( $2\theta \approx 21,3$ ). Auf dem Diffraktogramm von GR-I handelt es sich bei den Reflexen rechts von  $d_{006}$  um das Edukt NaI, welches sich trotz Spülens noch in der Probe befand. Die beiden Diffraktogramme von GR-I und GR-Cl sind sehr ähnlich, da sie beide im gleichen Strukturtyp 1 kristallisieren. Der Unterschied zwischen den Cl- und I-Varianten besteht jedoch in der  $2\theta$  Position der Reflexe. Bei GR-I sind beide Reflexe zu kleineren  $2\theta$ -Werten verschoben was einen größeren Abstand der FeOH Schichten anzeigt. Dies lässt sich durch den Ionenradius von Iodid im Vergleich zu Chlorid erklären:<sup>154</sup>

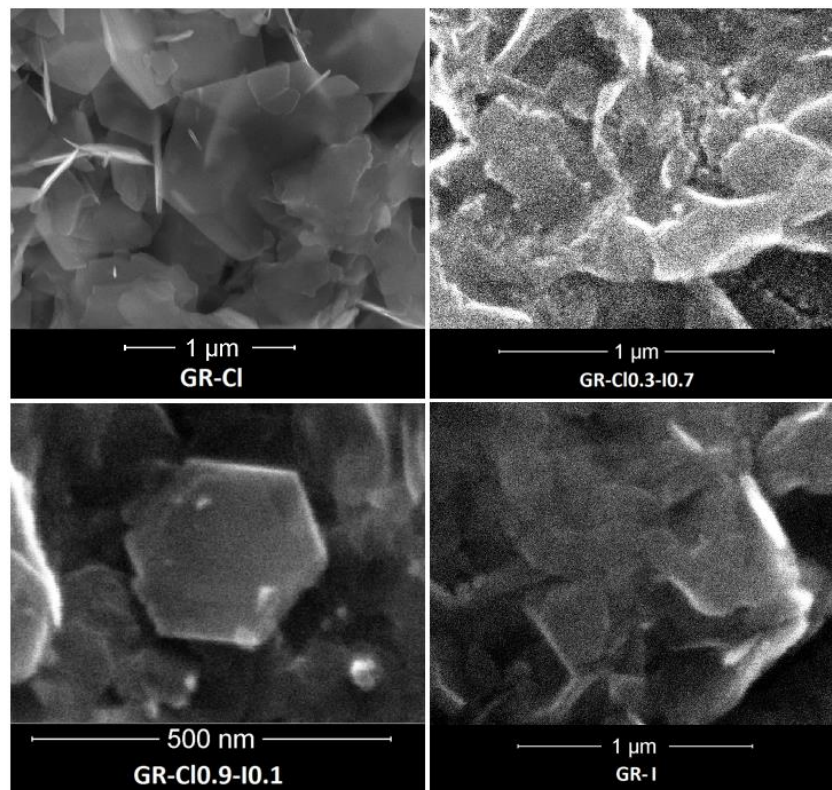
$$r(\text{I}^-) = 2,20 \text{ \AA}$$

$$r(\text{Cl}^-) = 1,81 \text{ \AA}$$



**Abbildung 5.1:** Diffraktogramm von GR-Cl und GR-I. Auf dem GR-I Diffraktogramm entsprechen die Reflexe rechts von  $d_{006}$  dem Edukt NaI. Das Diffraktogramm von GR-Cl zeigt Spuren von NaCl ( $2\theta \approx 32$ ) und Magnetit ( $2\theta \approx 36$ ).

Aufgrund seines größeren Ionenradius gegenüber Chlorid benötigt Iodid mehr Platz zwischen den Eisenhydroxid-Schichten. Von GR-Cl zu GR-I vergrößert sich der Gitterabstand von ca.  $7,7 \text{ \AA}$  auf  $8,3 \text{ \AA}$ , wodurch sich die Lage der Reflexe hin zu kleineren  $2\theta$ -Werten im Diffraktogramm verschieben. Die REM-Aufnahmen in **Abbildung 5.2** zeigen die Überlagerung der Plättchen.

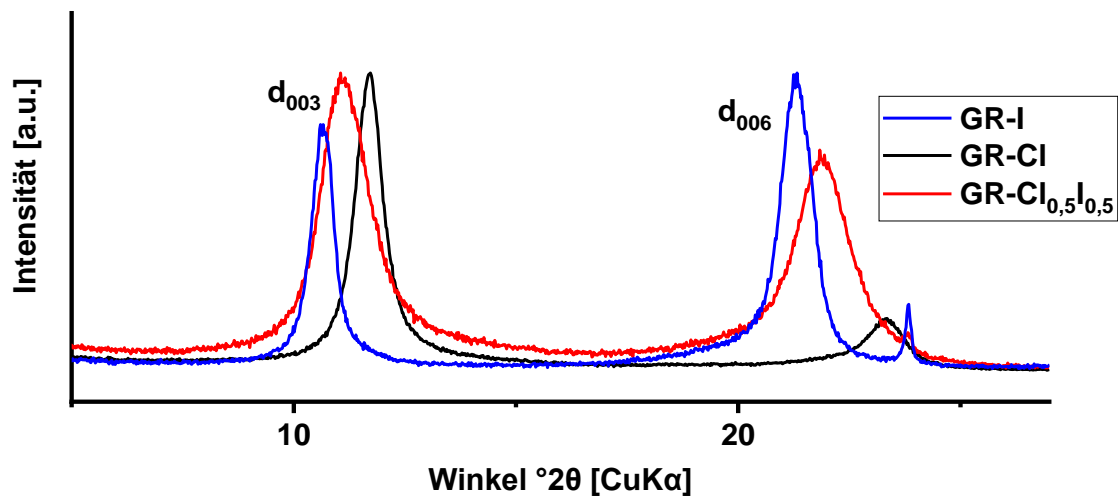


**Abbildung 5.2:** REM-Aufnahmen von GR-CI, GR-I und zwei GR-CI/I Mischphasen.

Auf den REM-Aufnahmen zeigt sich eine vergleichbare Morphologie bei den GR-CI/I-Mischproben. Die Zusammensetzung der Zwischenschicht hat in diesem Experiment demnach keinen Einfluss auf die Morphologie der Probe. Der GR besitzt eine Schichtstruktur, bestehend aus hexagonalen Plättchen, die einige hundert Nanometer breit und wenige Nanometer dick sind. Auf den REM-Bildern konnten keine Partikel einer anderen Morphologie entdeckt werden.

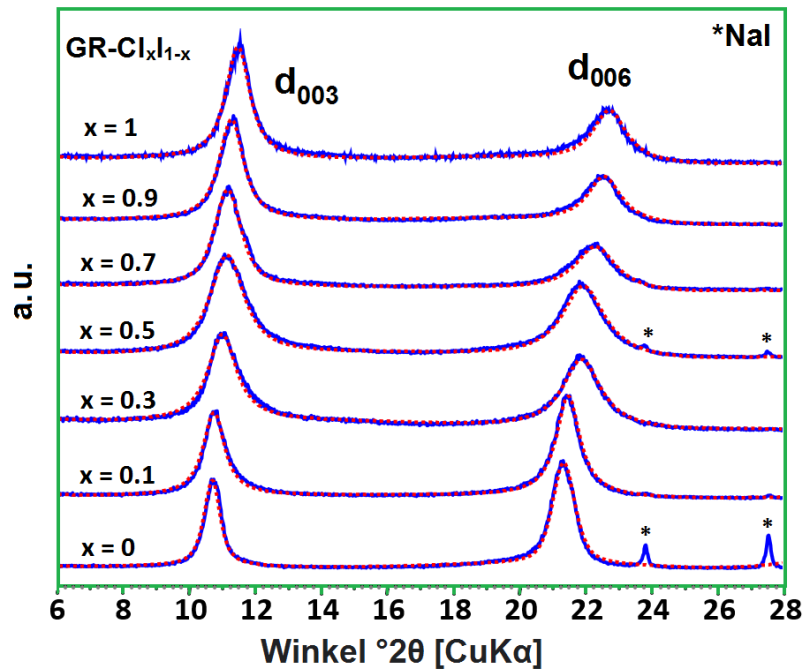
## 5.2 Vergleich von GR Phasen mit verschiedenen Anionen-Zusammensetzungen

In der nachfolgenden **Abbildung 5.3** wird ein Ausschnitt der Diffraktogramme von den beiden Endgliedern GR-Cl, GR-I und der GR-Cl<sub>0.5</sub>-I<sub>0.5</sub> -Mischphase gezeigt, bei deren Synthese die beiden Ionen Cl<sup>-</sup> und I<sup>-</sup> jeweils zur Hälfte in der Probenlösung vorgelegt wurden.



**Abbildung 5.3:** Ausschnitt des Diffraktogramms von GR-Cl, GR-I und GR-Cl<sub>0.5</sub>-I<sub>0.5</sub>. Der blaue Reflex mit der geringsten Intensität stammt vom Edukt NaI.

Wie den Diffraktogrammen in **Abbildung 5.3** zu entnehmen ist, liegen die beiden d<sub>003</sub> - und d<sub>006</sub> -Reflexe der GR-Mischphase zwischen den Reflexen der beiden Endglieder. Dies deutet darauf hin, dass das I gleichmäßig mit Cl zwischen der Eisenhydroxidschicht vorliegt. Es bildet sich eine homogene Phase, da sich ansonsten bei Probe GR-Cl<sub>0.5</sub>-I<sub>0.5</sub> die jeweiligen Reflexe bei den 2θ -Werten für GR-Cl und GR-I hätten bilden müssen.



**Abbildung 5.4:** Experimentelle (blaue Linie) und mit TOPAS<sup>155</sup> modellierte (rote Linie) XRD-Diffraktogramme der GR-Cl<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub>.

In **Abbildung 5.4** sind die Diffraktogramme der in **Tabelle 5.1** genannten Probenserie im Bereich bis 28 °2θ dargestellt. Zur Auswertung wurden die Reflexe mit TOPAS<sup>155</sup> modelliert.

Die Ergebnisse deuten auf die Bildung einer Mischkristall-Serie zwischen dem Chlor- und Iod-Endglied hin. Die Modellierung der Diffraktogramme zeigt einen langsamen Anstieg des Schichtabstandes von  $d_{003} = 7,72 \text{ \AA}$  und  $d_{006} = 3,88 \text{ \AA}$  in GR-Cl auf  $d_{003} = 8,29 \text{ \AA}$  und  $d_{006} = 4,16 \text{ \AA}$  in GR-I. Die ermittelten Gitterabstände entsprechen mit der Standardabweichung den bereits publizierten Gitterabständen.<sup>2,55</sup> Hier ist ebenfalls eine homogene Verteilung und ein homogener Einbau der beiden Ionen Cl<sup>-</sup> und I<sup>-</sup> in die GR-Struktur zu beobachten. Eine Modellierung mit den einzelnen Endgliedern GR-Cl und GR-I mit unterschiedlichen Intensitäten ergab keine Übereinstimmung, somit kann eine Überlagerung dieser Signale und damit das Vorliegen von zwei verschiedenen GR-Phasen ausgeschlossen werden (siehe **Abbildung A 3**). Es verbleibt die Entstehung einer *solid solution* oder ein einfacher Ionenaustauschprozess, in dessen Folge die Zwischenschicht aufgeweitet wird. Ferner wird die Intensität der Reflexe durch das Anion beeinflusst. Vergleicht man die Intensität des d<sub>003</sub>-Reflexes mit der des d<sub>006</sub>-Reflexes, so ist ersterer zunächst deutlich größer und nimmt mit steigendem Iodgehalt in der Probe ab, bis die Intensität des d<sub>006</sub>-Reflexes im Endglied signifikant größer ist. Das Iod (Z = 53) ist deutlich schwerer als Chlor (Z = 17), wodurch es Röntgenstrahlen effizienter als das leichtere Halogen oder das leichtere Eisen (Z = 26) streut.

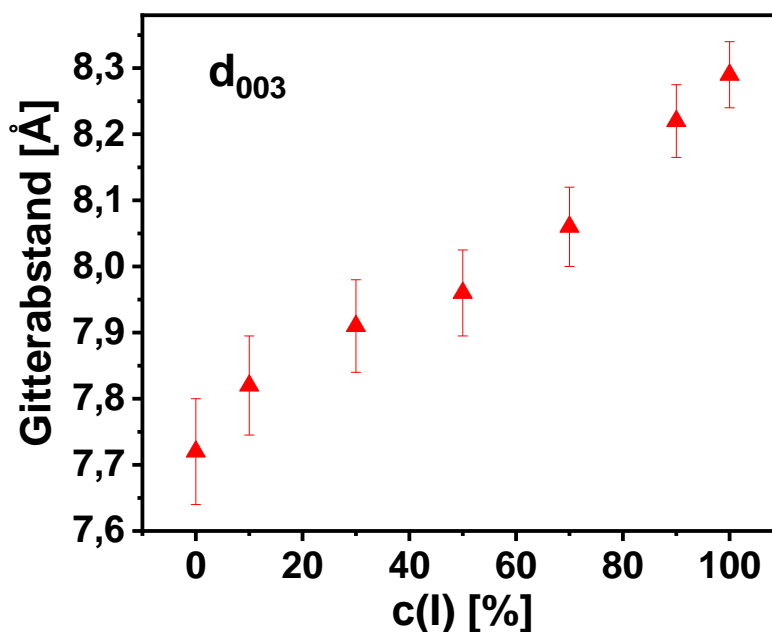
Die Ergebnisse zeigen, dass die Struktur flexibel genug ist, um ein beliebiges Verhältnis der beiden Anionen mit unterschiedlichem Ionenradius in die Zwischenschicht einzubauen. Aufgrund des Kristallisierens beider Endglieder in der gleichen Raumgruppe (R-3m) wird die Bildung eines Mischkristalls erleichtert. Die nachfolgende **Tabelle 5.2** gibt eine Übersicht der ermittelten Gitterabstände sowie der Halbwertsbreite (FWHM) der  $d_{003}$ -Reflexe.

**Tabelle 5.2:** Auswertung der Mischkristall-Probenserie.

Probenbezeichnung	Gitterabstand $d_{003}$ / [Å]	Gitterabstand $d_{006}$ / [Å]	FWHM $d_{003}$ / [ $2\theta$ ]
GR-Cl	7,72(8)	3,88	0,62
GR-Cl <sub>0.9</sub> -I <sub>0.1</sub>	7,82(8)	3,93	0,77
GR-Cl <sub>0.7</sub> -I <sub>0.3</sub>	7,91(7)	3,98	0,86
GR-Cl <sub>0.5</sub> -I <sub>0.5</sub>	7,96(7)	4,05	1,12
GR-Cl <sub>0.3</sub> -I <sub>0.7</sub>	8,06(6)	4,08	0,92
GR-Cl <sub>0.1</sub> -I <sub>0.9</sub>	8,22(6)	4,14	0,66
GR-I	8,29(5)	4,16	0,47

Die Zahl in den Klammern gibt den Fehler an. Der Fehler des  $d_{003}$ -Gitterabstandes und FWHM  $d_{003}$  beträgt 0,05 Å.

In den nachfolgenden Abbildungen **Abbildung 5.5**, **Abbildung 5.6** und **Abbildung 5.7** sind die Ergebnisse aus **Tabelle 5.2** grafisch dargestellt.



**Abbildung 5.5:**  $d_{003}$ -Gitterabstand als Funktion des Iodanteils in der Probe.



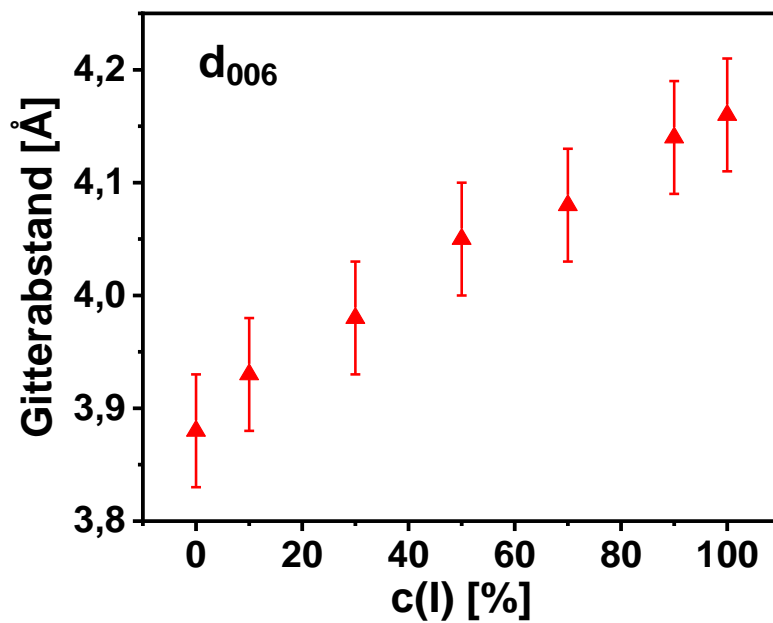


Abbildung 5.6:  $d_{006}$  -Gitterabstand als Funktion des Iodanteils in der Probe.

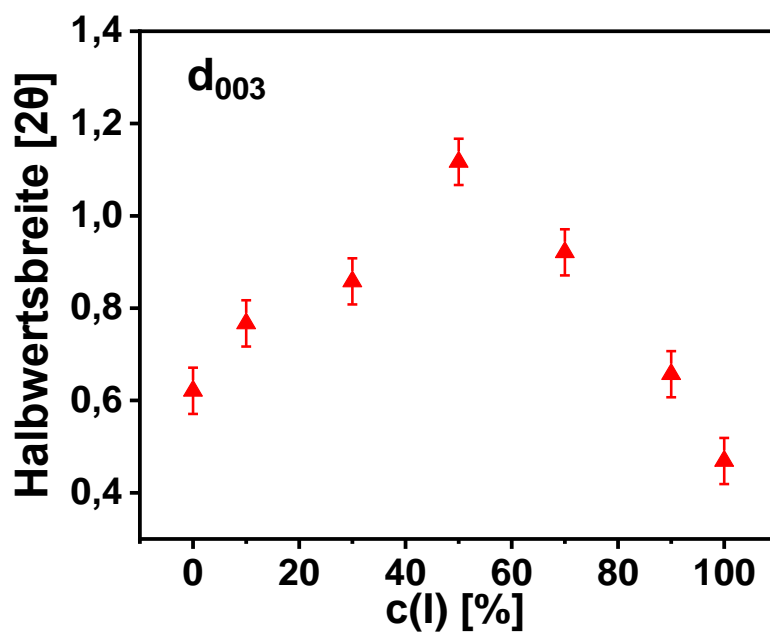


Abbildung 5.7: Halbwertsbreite der  $d_{003}$  -Reflexe im Diffraktogramm.

Die Messergebnisse weisen auf eine lineare Abhängigkeit des Ionenverhältnisses in der GR-Zwischenschicht von dem Ionenverhältnis in der Ausgangslösung hin.

In den Diffraktogrammen wird die FWHM beider Reflexe durch die Zusammensetzung der Probe beeinflusst. Die FWHM steigt bei einem Endglied beginnend an und erreicht ihr Maximum bei der Probe mit einer Cl : I-Zusammensetzung von 50 : 50. Die FWHM verhält sich antiproportional zur durchschnittlichen GR-Kristallgröße (Scherrer-Gleichung). Dementsprechend zeigen die Messdaten eine Zunahme der GR-Kristallgröße von GR-Cl zu GR-Cl<sub>0.5</sub>-I<sub>0.5</sub> und anschließend eine erneute Abnahme bis zum Endglied GR-I. Ein großer Anteil an unterschiedlichen Anionen in der GR-Zwischenschicht scheint demnach die Bildung großer Stapel­einheiten bzw. Kristalle zu verhindern. Möglicherweise liegt die Ursache hierfür in dem durch das gleichzeitige Vorliegen beider unterschiedlich großen Anionen Cl<sup>-</sup> und I<sup>-</sup> bedingten Auftreten einer Unordnung in den Kristallstapeln. Die beiden Endglieder zeigen dementsprechend eine geordnete Struktur mit zunehmender Unordnung bis zur GR-Cl<sub>0.5</sub>-I<sub>0.5</sub>-Probe. Alternativ könnte auch die teilweise Aufweitung der Zwischenschichten in den Kristalliten eine mögliche Ursache für die größer werdenden FWHM sein.

Ein homogener Einbau von I<sup>-</sup> und somit ebenfalls von radioaktivem I<sup>-</sup> ist bei dem hier beschriebenen Experiment bereits während der Bildung von GR in der Zwischenschicht möglich - eine separate Phase bildet sich hierbei nicht.

### 5.3 XAS-Charakterisierung der Mischkristalle

Um weitere Informationen über die genaue Position der Ionen in der GR-Struktur sowie deren Speziation zu erhalten, wurden die Proben der Mischkristallreihe gemeinsam mit verschiedenen Referenzen an der KIT Synchrotron Light Source (KIT Synchrotronlichtquelle) gemessen. Für die an der XAS-Beamline gemessenen Proben wurden XANES- und teilweise EXAFS-Spektren der Fe *K*-Kante, der I *L*<sub>3</sub>-Kante und der Cl *K*-Kante aufgezeichnet.

#### 5.3.1 Fe *K*-Kante

Die EXAFS-Spektren der Fe *K*-Kanten aller untersuchten Proben weisen eine große Ähnlichkeit auf (**Abbildung 5.8**). In allen Proben ist das Fe oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen in einem Abstand von  $d(\text{Fe-O}) = 2,10(2) \text{ \AA}$  umgeben. Der Abstand vom

zentralen Eisenatom zu den sechs nächsten Eisenatomen beträgt  $d(\text{Fe-Fe}) = 3,20(1) \text{ \AA}$ . Diese Ergebnisse stimmen hinsichtlich der strukturellen Ähnlichkeit mit den kristallographischen Daten zu GR-Cl aus der Literatur überein.<sup>2,42,156</sup> Anhand der erhaltenen XAS-Daten konnte keine Veränderung der Oktaederschicht durch eine andere Zwischenschichtzusammensetzung beobachtet werden. Auch zeigt sich im XAS kein vierfach koordiniertes Eisen, weshalb die Anwesenheit von größeren Magnetit Anteilen in der Probe ausgeschlossen werden kann. Eine vorangegangene XRD-Analyse zeigt ebenfalls kein Magnetit und bestätigt diesen Befund.

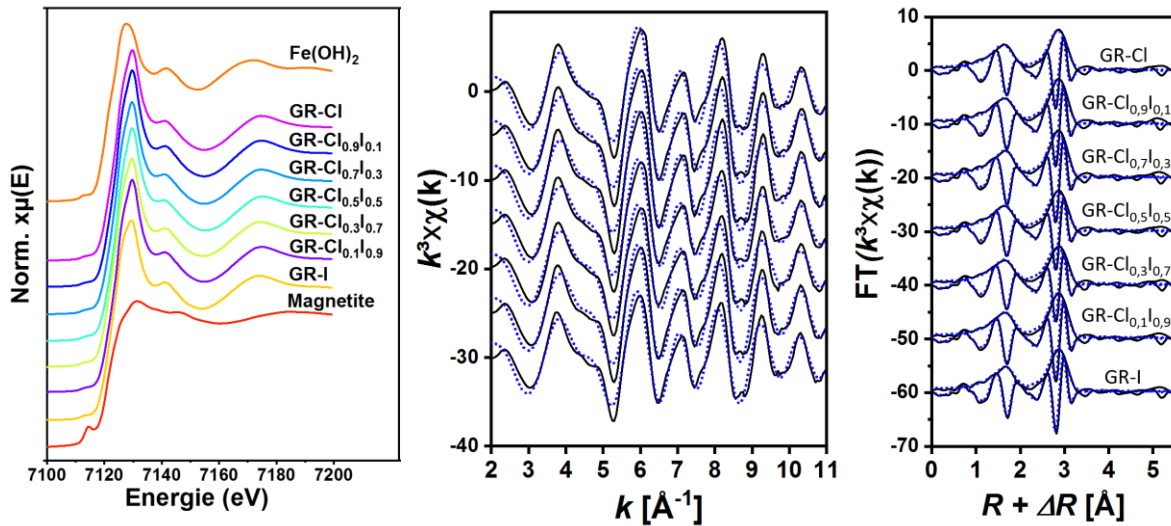
Im nachfolgenden Abschnitt sollen die Bindungsabstände in GR-Proben und Referenzen verglichen werden. Hierbei zeigen sich in den GR-Proben kürzere  $d(\text{Fe-O})$ - und  $d(\text{Fe-Fe})$ -Bindungsabstände als bei  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ( $d(\text{Fe-O}) = 2,14 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{Fe-Fe}) = 3,26 \text{ \AA}$ ).<sup>156</sup> Dieser Befund beruht auf den teilweise vorhandenen  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen im GR, die einen kleineren Ionenradius als das im  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ausschließlich vorliegende  $\text{Fe}^{2+}$  haben. Mithilfe der gemessenen  $d(\text{Fe-O})$  Bindungsabstände ist es möglich, das  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  Verhältnis abzuschätzen. Liegt nur  $\text{Fe}^{3+}$  vor, wird dieses sechsfach von Hydroxid koordiniert und besitzt einen Bindungsabstand von  $d(\text{Fe}^{3+} - \text{O}) = 0,65 + 1,35 = 2,00 \text{ \AA}$ .<sup>157</sup> Dieser Bindungsabstand findet sich auch in der vorliegenden Literatur für  $\text{Fe}^{3+}$  in Tonmineralen.<sup>158,159</sup>

Der Bindungsabstand für  $\text{Fe}^{2+}$  beträgt  $d(\text{Fe}^{2+} - \text{O}) = 0,78 + 1,35 = 2,13 \text{ \AA}$ . Da XAS elementspezifisch ist, liefert es den gemittelten Wert aller Fe-O-Bindungen, wodurch sich das Verhältnis von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  in der Probe bestimmen lässt. Diese Rechnung ergab einen Anteil von ca. 25 %  $\text{Fe}^{3+}$  und 75 %  $\text{Fe}^{2+}$  in den GR-Proben und somit ein  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  Verhältnis von 3 zu 1. Dieser Wert stimmt mit früher publizierten Werten in der Fachliteratur überein.<sup>2</sup> Innerhalb der GR-Proben verändert sich das  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  -Verhältnis nicht, weshalb kein Einfluss der Anionenzusammensetzung auf die Oktaederschicht nachgewiesen werden kann.

Die Fe *K*-Kanten XANES der GR-Proben zeigen alle einen vergleichbaren Verlauf und weisen auch keinen Einfluss der Anionenzusammensetzung auf die Fe-Speziation aus. Die Absorptionskante der GR-Proben liegt durchgängig zwischen der Absorptionskante von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  und Magnetit und deutet auf eine Mischung von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  hin. Etwa 15 eV vor der Absorptionskante tritt bei Magnetit ein Vorkantenpeak aufgrund des  $1s - 3d$  -Übergangs auf. Die Intensität dieses Signals hängt von den elektronischen Eigenschaften und der Symmetrie der Fe Koordination im Kristallgitter ab.<sup>160</sup>

Bei oktaedrisch koordiniertem Fe tritt hingegen kein Vorkantenpeak auf, da in der  $O_h$  Symmetrie ein  $3d$ -Übergang verboten ist. Bei tetraedrisch koordiniertem Fe, welches im Magnetit vorliegt, tritt erwartungsgemäß ein Vorkantenpeak auf, da der  $1s(a_1) \rightarrow t_2$  -Übergang

in der  $T_d$ -Symmetrie erlaubt ist. In den GR-Proben findet sich dieser Vorkantenpeak nicht, sodass oktaedrisch koordiniertes Fe angenommen werden kann. Zusätzlich tritt eine Verschiebung der OH-Gruppen entlang der  $c$ -Achse auf, weshalb die Schichtdicke verkleinert und die Schichtbreite vergrößert wird. Die einzelnen  $\text{FeO}_6$ -Oktaeder werden daher abgeflacht und die Symmetrie verändert sich von  $O_h$  zu  $D_{3d}$ .<sup>161</sup> Eine Vorkante tritt bei beiden Punktgruppen nicht auf, da sie punktsymmetrisch sind. Der durch EXAFS ermittelte Fe-Fe-Abstand in den GR-Proben ist mit  $d(\text{Fe-Fe}) = 3,2 \text{ \AA}$  etwas größer verglichen mit dem typischen Fe-Fe-Abstand in Tonmineralien ( $d \approx 3,05 \text{ \AA}$ ).<sup>158,159</sup> Dieser vergrößerte Bindungsabstand bei GR findet sich auch in der Literatur.<sup>162</sup>



**Abbildung 5.8:** Links: Fe  $K$ -Kanten XANES von GR-Proben sowie von den Referenzen Magnetit und  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Mitte: Experimentelle (durchgehende schwarze Linie) und modellierte (blau gepunktete Linie) EXAFS-Spektren. Rechts: Entsprechenden Fourier-Transformationen aller Proben. Die Ergebnisse der Modellierung sind in **Tabelle 5.3** dargestellt.

**Tabelle 5.3:** Quantitative EXAFS Analyse an der Fe *K*-Kante von Referenz und GR-Proben.

Probe	FT Bereich <sup>a</sup> [Å <sup>-1</sup> ]	Fit Bereich <sup>b</sup> [Å]	Schale	N	R [Å]	σ <sup>2</sup> [Å <sup>2</sup> ]	ΔE <sub>0</sub> [eV]	R <sub>f</sub>
GR-Cl	4.0-14.0	1.2-3.25	O <sub>1</sub>	6	2.11	0.012	3.6	0.007
			Fe <sub>1</sub>	6	3.20	0.009		
GR-Cl <sub>0.9</sub> I <sub>0.1</sub>	4.0-14.0	1.2-3.25	O <sub>1</sub>	6	2.09	0.011	3.0	0.015
			Fe <sub>1</sub>	6	3.20	0.008		
GR-Cl <sub>0.7</sub> I <sub>0.3</sub>	4.0-14.0	1.2-3.25	O <sub>1</sub>	6	2.09	0.011	2.8	0.016
			Fe <sub>1</sub>	6	3.20	0.007		
GR-Cl <sub>0.5</sub> I <sub>0.5</sub>	4.0-14.0	1.2-3.25	O <sub>1</sub>	6	2.09	0.012	2.8	0.014
			Fe <sub>1</sub>	6	3.20	0.008		
GR-Cl <sub>0.3</sub> I <sub>0.7</sub>	4.0-14.0	1.2-3.25	O <sub>1</sub>	6	2.09	0.012	2.3	0.016
			Fe <sub>1</sub>	6	3.20	0.009		
GR-Cl <sub>0.1</sub> I <sub>0.9</sub>	4.0-14.0	1.2-3.25	O <sub>1</sub>	6	2.09	0.012	3.0	0.015
			Fe <sub>1</sub>	6	3.20	0.008		
GR-I	4.0-14.0	1.2-3.25	O <sub>1</sub>	6	2.10	0.012	2.8	0.012
			Fe <sub>1</sub>	6	3.21	0.008		
Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>156</sup>			O <sub>1</sub>	5.2	2.14	0.006	0	
			Fe <sub>1</sub>	6	3.26	0.006		

<sup>a</sup>Fouriertransformierter Bereich. <sup>b</sup>R + ΔR Intervall für die Modellierung. Es wurden folgende Abkürzungen gewählt: N - Koordinationszahl (festgesetzt), R - Abstand zwischen den Atomen, σ<sup>2</sup> - mittlere quadratischen Verschiebung (Debye-Waller Faktor), ΔE<sub>0</sub> - Verschiebung der Ionisationsenergie, R<sub>f</sub> - Gütezahl der Modellierung.<sup>146</sup> Der Fehler von R beträgt etwa +/- 0.02 Å und der Fehler von N und σ<sup>2</sup> etwa +/- 20 %, mit zunehmendem Abstand vom Absorber.

### 5.3.2 I *L*<sub>3</sub>-Kante

Nachdem in **Kapitel 4.4.1** die Proben an der I *K*-Kante gemessen wurden, werden zum Zwecke eines Vergleichs nachfolgend die Probenmessungen an der I *L*<sub>3</sub>-Kante durchgeführt.

Die Messungen an der I *L*<sub>3</sub>-Kante wurden zuerst durchgeführt. Diese Kante wurde ausgewählt, da an dieser eine kürzere *core hole lifetime* vorliegt, wodurch charakteristische Features mit einer höheren Wahrscheinlichkeit auftreten und im XANES deutlicher erkennbar sind.<sup>163</sup> Der messbare Energiebereich an dieser Kante ist sehr klein, da die I *L*<sub>2</sub>-Kante (ca. 4850 eV) sehr nahe an der I *L*<sub>3</sub>-Kante (ca. 4560 eV) liegt. Dadurch ist das EXAFS-Spektrum sehr kurz und es können nur wenige Atomschalen in das Spektrum modelliert werden - die Reichweite, um benachbarte Atome zu erfassen ist gering.<sup>164</sup> Durch die Messung an der I *L*<sub>3</sub>-Kante ist es auch möglich im direkten Anschluss an der gleichen Beamline die Cl *K*-Kante (ca. 2820 eV) zu messen. Außerdem war es an der XAS-Beamline nicht möglich die I *K*-Kante bei 33 keV zu messen, da die Beamline nur einen Energiebereich bis 27 keV umfasst.

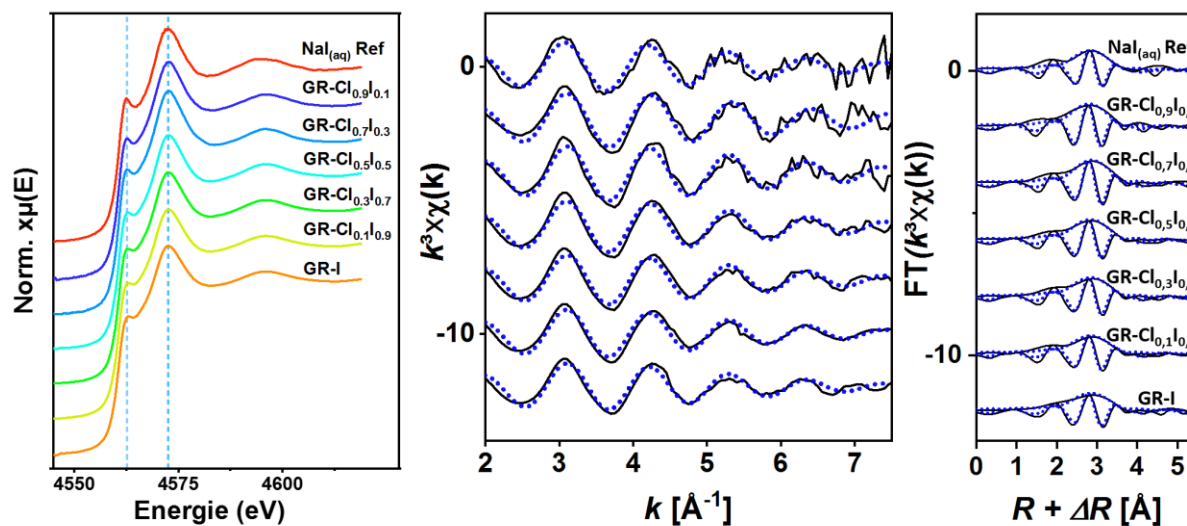
Die im Anschluss gemessene I K-Kante benötigt Röntgenstrahlung mit einer deutlich höheren Energie. Die *core hole lifetime* ist im Vergleich zur I  $L_3$ -Kante länger, wodurch etwaige Features im XANES schwächer erscheinen. Dafür ist der messbare Energiebereich wesentlich größer, wodurch potentiell mehr Atomschalen in das Spektrum modelliert werden können.

Bei der I  $L_3$ -Kante handelt es sich um einen  $2p_{3/2} \rightarrow d$  Übergang. Bei der Referenzprobe  $\text{NaI}_{(\text{aq})}$  liegt die WL bei  $\sim 4572,7$  eV. Eine Schulter wird bei  $\sim 4562,5$  eV sichtbar (**Abbildung 5.9**). Diese Schulter wurde von Tanida und Kollegen untersucht.<sup>165</sup> Sie führten Modellrechnungen mit verschiedenen I-H-O-Geometrien durch. Hierbei zeigte sich ein Zusammenhang mit der Position des H-Atoms: Das experimentelle XANES konnte am besten mit einer nahezu linearen I-H-O-Geometrie reproduziert werden. Bei stärker gewinkelten Formationen weicht die Modellrechnung von dem experimentellen XANES ab.

Die XANES aller GR-Proben weisen untereinander eine große Ähnlichkeit auf (**Abbildung 5.9**). Dies deutet bereits auf die ähnliche Umgebung des Iodids hin, die unabhängig von der Zwischenschichtzusammensetzung ist. Außerdem zeigen die XANES der Proben eine große Ähnlichkeit zur  $\text{NaI}_{(\text{aq})}$ -Referenz. Dies deutet auf die vergleichbare Umgebung des Iods im GR und derjenigen von freien Iodid-Ionen mit einer Hydrathülle hin. Das Spektrum unterscheidet sich jedoch in der Form und der Position der Kante signifikant von einem  $\text{I}_{2(\text{s})}$ -Spektrum, weshalb eine Oxidation des  $\text{I}^-$  während der Oxidation von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  zu GR ausgeschlossen werden kann.<sup>120</sup> Dies entspricht dem Befund, der bereits für die Sorptionsproben mittels I K-Kanten XANES festgestellt wurde

Die EXAFS-Spektren der GR-Proben weisen ebenfalls eine große Ähnlichkeit untereinander auf und unterscheiden sich weder signifikant hinsichtlich der Amplitude der Oszillation noch hinsichtlich der lokalen Maxima (**Abbildung 5.9**). Auch die in **Tabelle 5.4** erhaltenen Daten sind sowohl innerhalb der GR-Proben als auch innerhalb der  $\text{NaI}_{(\text{aq})}$  Referenz vergleichbar. Die Modellierung ergab für alle Proben sechs O-Atome in einem Abstand von  $d(\text{I-O}) \approx 3,50(2)$  Å um das I-Atom. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit publizierten Daten von gelöstem Iodid in Wasser und der erwähnten hohen Störung dieser Schale, wie der relativ große Debye-Waller-Faktor zeigt.<sup>141,165,166</sup> Die ähnlichen Daten deuten auf eine vergleichbare nahe Umgebung des Iods zwischen den Proben hin, die nicht durch die Zusammensetzung der Zwischenschicht beeinflusst wird. Vielmehr ist die Umgebung des  $\text{I}^-$  im GR vergleichbar mit der von in Wasser gelöstem  $\text{I}^-$ . Daher ist die Wechselwirkung zwischen der Eisenoxid-Schicht und dem  $\text{I}^-$  in der Zwischenschicht nur sehr gering. Auch dies war bereits für die

Sorptionsproben beobachtet worden; die Differenz der I-O Abstände liegt bei beiden Messungen innerhalb des Fehlerbereichs.



**Abbildung 5.9:** Links:  $I L_3$ -Kanten XANES von GR-Proben sowie von der NaI-Referenz. Vertikale Linien in der XANES-Abbildung weisen auf die Position von Features hin und werden im Text erörtert. Mitte: Experimentelle (durchgehend schwarze Linie) und modellierte (rot gestrichelte Linie) EXAFS-Spektren. Rechts: Entsprechenden Fourier-Transformation aller Proben. Die Ergebnisse der Modellierung sind in **Tabelle 5.4** dargestellt.

**Tabelle 5.4:** Quantitative EXAFS- Analyse an der I  $L_3$ -Kante von GR-Proben und Referenzen.

Probe	FT Bereich <sup>a</sup> [Å <sup>-1</sup> ]	Fit Bereich <sup>b</sup> [Å]	Schale	N	R [Å]	$\sigma^2$ [Å <sup>2</sup> ]	$\Delta E_0$ [eV]	R <sub>f</sub>
GR-Cl <sub>0,9</sub> I <sub>0,1</sub>	3.3-6.6	2.2-3.7	O <sub>1</sub>	6	3.45(18)	0.021(12)	-5.8	0.025
GR-Cl <sub>0,7</sub> I <sub>0,3</sub>	3.3-6.6	2.2-3.7	O <sub>1</sub>	6	3.50(18)	0.021(13)	-4.1	0.026
GR-Cl <sub>0,5</sub> I <sub>0,5</sub>	3.3-6.6	2.2-3.7	O <sub>1</sub>	6	3.48(19)	0.023(12)	-5.0	0.023
GR-Cl <sub>0,3</sub> I <sub>0,7</sub>	3.3-6.6	2.2-3.7	O <sub>1</sub>	6	3.49(18)	0.025(12)	-4.5	0.022
GR-Cl <sub>0,1</sub> I <sub>0,9</sub>	3.3-6.6	2.2-3.7	O <sub>1</sub>	6	3.49(15)	0.026(10)	-4.6	0.015
GR-I	3.3-6.6	2.2-3.7	O <sub>1</sub>	6	3.50(19)	0.027(13)	-4.4	0.023
NaI <sub>(aq)</sub>	3.3-6.6	2.2-3.7	O <sub>1</sub>	6	3.49(14)	0.025(1)	-5.3	0.013

<sup>a</sup>Fouriertransformierter Bereich. <sup>b</sup>R +  $\Delta R$  Intervall für die Modellierung. Es wurden folgende Abkürzungen gewählt: N - Koordinationszahl (festgesetzt), R - Abstand zwischen den Atomen,  $\sigma^2$  - mittlere quadratischen Verschiebung (Debye-Waller-Faktor),  $\Delta E_0$  - Verschiebung der Ionisationsenergie, R<sub>f</sub> - Gütezahl der Modellierung.<sup>146</sup> Zahlen in Klammern geben den Fehler an.

### 5.3.3 Cl K-Kante

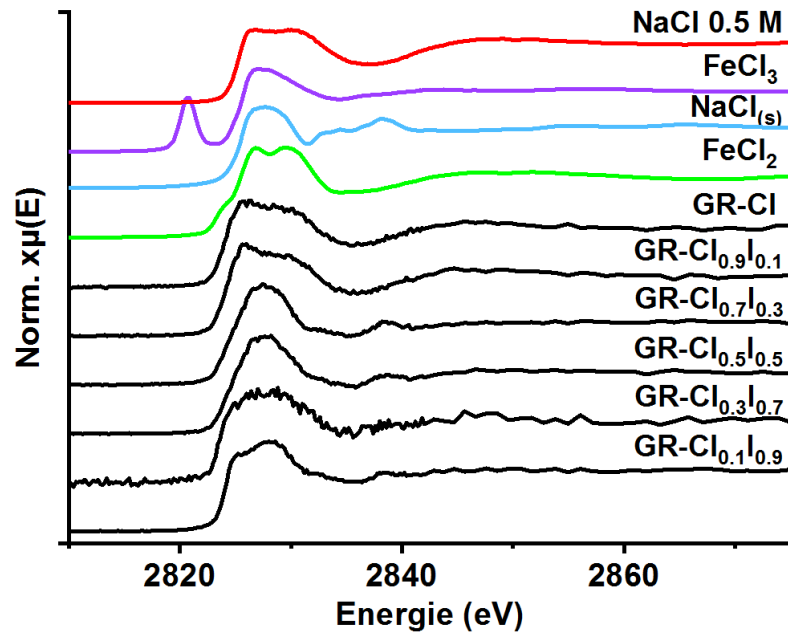
Die XANES der Cl K-Kante der GR-Proben und vier Referenzen sind in **Abbildung 5.10** dargestellt. Bei der Cl K-Kante handelt es sich um einen  $1s \rightarrow 4p$  erlaubten elektrischen Dipolübergang. Die XANES der beiden NaCl-Referenzen stimmen mit bereits publizierten Daten der Fachliteratur überein.<sup>141,167,168</sup> Für wässrige Lösungen wird Cl<sup>-</sup> von sechs bis sieben Wassermolekülen in einer Distanz von  $d(\text{Cl-O}) \sim 3.15 \text{ \AA}$  umgeben, während es als NaCl(s) von sechs Na-Atomen in einem Abstand von  $2,81 \text{ \AA}$  umgeben wird.<sup>169</sup> Auch die XANES der Fe<sup>2+</sup>- und Fe<sup>3+</sup>-Salze replizieren vorhergehende Fachliteratur.<sup>168,170</sup>

Die Referenzproben unterscheiden sich voneinander: Anders als bei den beiden NaCl-Referenzen weisen die beiden Fe-Referenzen eine Schulter oder einen hohen intensiven Vorkantenpeak aufgrund eines  $1s \rightarrow 3d$  Übergangs auf. Die Ursache dafür liegt möglicherweise in einer Mischung von Metall  $3d$  Orbitalen mit Cl  $3p$  Orbitalen. Bei dem Vorkantenpeak handelt es sich um einen Cl  $1s$  Übergang in ein teilweise besetztes oder unbesetztes Orbital mit Cl  $3p$  und Fe  $3p$  Charakter.<sup>171</sup> Anhand der Intensität des Vorkantenpeaks kann auf den Anteil der kovalenten Bindung zwischen dem Halogen und Fe geschlossen werden. Die effektive Ladung des Cl sowie die Energie der an der Bindung beteiligten Metallorbitale beeinflusst die Position des Vorkantenpeaks. Bindet das Cl nicht an ein Übergangsmetall, so ist im XANES auch kein Vorkantenpeak sichtbar.



Auf den ersten Blick scheinen sich die XANES der GR-Proben entsprechend ihrer Zwischenschichtzusammensetzung zu unterscheiden (**Abbildung 5.10**). Die XANES der beiden GR-Proben GR-Cl und GR-Cl<sub>0,9</sub>I<sub>0,1</sub> ähneln aufgrund ihrer Verläufe und ihrer sehr breiten WL der aquatischen NaCl-Referenzprobe. Dies deutet darauf hin, dass die Cl-Speziation im GR mit der von aquatisiertem Cl<sup>-</sup> vergleichbar ist.

Bei den Proben GR-Cl<sub>0,7</sub>I<sub>0,3</sub>, GR-Cl<sub>0,5</sub>I<sub>0,5</sub> und GR-Cl<sub>0,1</sub>I<sub>0,9</sub> ist die WL schmaler und zeigt ein mit NaCl<sub>(s)</sub> vergleichbares Feature bei etwa 2838 eV. Dies deutet auf ein Vorliegen von kristallinem NaCl in der Probe. Das Ausfallen dieses Feststoffes, wie auch von NaI während der Probentrocknung lässt sich leider nicht gänzlich vermeiden. Daher können die Proben eine geringe Menge an NaCl<sub>(s)</sub> enthalten, weshalb die Cl-XANES eine Mischung von Cl in NaCl und in der Zwischenschicht des GR zeigen. Da sich die XANES der einzelnen Referenzen stärker voneinander unterscheiden, zeigen kleinere Mengen an NaCl<sub>(s)</sub> in den GR-Proben bereits eine deutliche Veränderung im XANES. Das XANES der Probe GR-Cl<sub>0,3</sub>I<sub>0,7</sub> ist sehr verrauscht und ein aussagekräftiger Vergleich mit den Referenzen ist nicht möglich. Durch die Verwendung der Referenzspektren wurde ein *linear combination fitting* mit den Probenspektren durchgeführt. Die Berechnung des Anteils der Referenzen in den Proben gelang nicht. Auch in diesem Experiment zeigen die einzelnen XANES der Cl K-Kante keinen signifikanten Einfluss der Anionenzusammensetzung auf die Cl-Speziation. Die im XANES zu erkennenden Unterschiede lassen sich durch vorliegende Eduktsalze oder einen Mischkristall der Eduktsalze in den Proben erklären. Das NaCl hat hierbei einen besonders starken Einfluss auf die XANES-Spektren. Das XANES der GR-Proben zeigt eine sehr große Ähnlichkeit zum XANES des in Wasser gelöstem Cl<sup>-</sup> und weist somit auf einen sehr geringen Einfluss der Oktaederschicht auf das hydratisierte Cl<sup>-</sup> in der Zwischenschicht des GR hin. Der Grund für diesen geringen Einfluss liegt in der großen Distanz zwischen der Oktaederschicht und dem Anion.



**Abbildung 5.10:** Cl K-Kanten XANES von GR-Proben und NaCl(s), NaCl 0,5 M und FeCl<sub>2</sub> Referenzen.

#### 5.4 Vergleich mit theoretischen Rechnungen (DFT)

Für viele der vorliegenden Ergebnisse wurden Vergleichswerte mit einer Dichtefunktionaltheorie (DFT) errechnet. Mithilfe dieses Verfahrens ist es u.a. möglich, in Festkörpern Bindungslängen oder Bindungsenergien zu berechnen. Die Daten stammen aus einer noch nicht veröffentlichten Publikation von R. Polly.<sup>172</sup> Hierbei wurde mit dem Programm VASP\* gearbeitet. Bei den XAS-Analysen wurden verschiedene Bindungslängen bestimmt. Diese Ergebnisse im Vergleich zu den DFT-Daten sind in **Tabelle 5.5** dargestellt.

**Tabelle 5.5:** Vergleich von Bindungslängen zwischen experimentellen und DFT-Werten von GR-Verbindungen.

Bindung	DFT <sup>172</sup> [pm]	Exp. Refait <sup>2</sup> [pm]	Exp. diese Arbeit [pm]
Fe-OH	212,5±0,2	209	211±2
Fe-Fe	321,8±0,2	-	320±2
I-OH <sub>2</sub>	349,1±3,7	-	350±18
Cl-OH <sub>2</sub>	328,2±1,8	320	-

\* VASP = Vienna Ab initio Simulation Package. Methode: DFT+U (U=4.6 eV, J=0.544 eV<sup>176</sup>), DFT functional: PBE, DFT mit periodischen Randbedingungen und Verwendung von Projektor Augmented Wave (PAW), Energie cut off: 550 eV.

Die in **Tabelle 5.6** genannten Werte geben den Gitterabstand  $\frac{1}{3}c$  bzw.  $d_{003}$  wieder.

**Tabelle 5.6:** Vergleich der experimentell ermittelten  $\frac{1}{3}c = d_{003}$  Gitterkonstante mit DFT-Werten.

Verbindung	DFT <sup>172</sup> [pm]	Exp. Lit [pm]	Exp. diese Arbeit [pm]
GR-Cl	785,7±1,7	795 <sup>(2)</sup> , 793 <sup>(55)</sup>	772±8
GR-I	833,1	829 <sup>(55)</sup>	829±5

Die experimentellen und DFT-Daten liegen nahe beieinander und bestätigen bereits publizierte experimentelle Werte. Dies gilt sowohl für die in **Tabelle 5.5** verglichenen Bindungslängen als auch für die verglichenen  $d_{003}$ -Gitterkonstanten in **Tabelle 5.6**. Auch bestätigen die Daten alle eine Vergrößerung des Gitterabstandes zwischen den einzelnen Eisenhydroxidschichten bei einer Substitution von  $\text{Cl}^-$  mit  $\text{I}^-$ . Die experimentellen Daten können aufgrund von unterschiedlichen Bedingungen bei der Synthese, der Syntheseroute und den eingesetzten Edukten hierbei auch untereinander kleinere Abweichungen aufweisen. Auch konnten kleinere Variationen des  $d_{003}$ -Schichtabstandes durch unterschiedliche Trockenzeiten festgestellt werden. Möglicherweise hat dies einen Einfluss auf die Hydrathülle des Anions in der Zwischenschicht. Ein ähnliches Verhalten tritt z.B. auch bei Tonmineralien auf, welche je nach Wassergehalt unterschiedliche Gitterabstände aufweisen.

## 5.5 Diskussion und Zusammenfassung zu Teil II: Kopräzipitation

Im Rahmen dieser Dissertation wurden verschiedene GR-Verbindungen durch Luftoxidation von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Suspensionen unter Anwesenheit von Chlorid- und Iodid-Ionen in verschiedenen Verhältnissen hergestellt. Die  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Struktur ähnelt der von Brucit und bildet elektrisch neutrale Schichten. Durch die fortschreitende Oxidation des  $\text{Fe}(\text{II})$  im  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  bildete sich GR mit einer permanenten positiven Ladung, welche durch Adsorption von hydratisierten Anionen ausgeglichen wurde.<sup>2</sup> Da sowohl Iodid als auch Chlorid als gelöste anionische Spezies homogen verteilt vorliegen, können beide gleichzeitig als ladungskompensierendes Anion dienen. Auch die chemische Analyse bestätigt die Zunahme des  $\text{I}^-$ -Anteils in dem Verhältnis, wie es auch zu Beginn in der Probensuspension vorlag. Ferner zeigt die XRD eine allmähliche Zunahme des Gitterabstandes ohne die Bildung von getrennten GR-Cl und GR-I Segmenten. Die Ergebnisse legen nahe, dass beide Anionen gleichzeitig und zufällig an der Oberfläche der Schichten

absorbiert werden und die Zunahme des Grundabstands nur auf einen erhöhten I-Gehalt in der Zwischenschicht zurückzuführen ist. Alle vorliegenden Daten bestätigen die Bildung einer *solid solution* zwischen den  $\text{Cl}^-$ - und  $\text{I}^-$ -Endelementen bzw. die fortschreitende Aufweitung der Zwischenschicht durch einen zunehmenden Anteil an gebundenem Iodid durch Ionenaustausch von Chlorid.

Im Nahbereich hat die oktaedrische Schicht eine mit  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  vergleichbare Struktur, aus der sie sich gebildet hat. Jedoch liegen hier zufällig verteilte  $\text{Fe}(\text{II})$  und  $\text{Fe}(\text{III})$ -Ionen in einem Verhältnis von 3 : 1 vor. Es wurde keine bevorzugte Bildung in signifikanten Mengen von jeweils einzelnen  $\text{Fe}(\text{II})$ - oder  $\text{Fe}(\text{III})$ -Paaren nachgewiesen. In allen Verbindungen ist  $\text{I}^-$  von einer Sauerstoffhülle umgeben, die der des  $\text{I}^-$  in reinem Wasser ähnelt. Dies impliziert eine wasserähnliche Umgebung für  $\text{I}^-$  im Zwischenschichttraum des GR. Ebenso ist auch die Umgebung von  $\text{Cl}^-$  ähnlich der von  $\text{Cl}^-$  in reinem Wasser. Aus diesem Grund kann durch EXAFS keine bevorzugte Koordination zwischen  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  und den oktaedrischen Metallionen nachgewiesen werden. Die Daten zeigen, dass das hydratisierte Zwischenschichtthalegenid sehr locker an die positiv geladene Hydroxidschicht gebunden ist, was zu einer strukturellen Unordnung aufgrund der unterschiedlich langen I-O-Abstände führt und vergleichbar mit hydratisiertem Iodid in Lösung ist. Dieser Bindungsmodus ähnelt dem von Iodid in (Mg/Zn)-Al-LDH.<sup>173</sup> Diese schwache Wechselwirkung zwischen interkalierten hydratisierten Anionen und der oktaedrischen Schicht von LDH kann der Grund für den berichteten schnellen Anionenaustausch in LDH-Systemen sein.<sup>145</sup>

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

GR-Verbindungen wurden sowohl durch Oxidation mit Sauerstoff von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  als auch durch die direkte Synthese mit  $\text{Fe}(\text{II})$  und  $\text{Fe}(\text{III})$  dargestellt. Die Zugabe von Iodid erfolgte in einer Probenserie vor und in einer weiteren nach der Synthese. In beiden Fällen zeigte sich eine Aufnahme des  $\text{I}^-$  und damit eine Verringerung des Anions in der Lösungsmatrix mit bis zu  $R_d = 0,19 \text{ L/g}$ . Die hierbei ermittelte Sorptionskonstante  $R_d$  hängt besonders von der Ionenstärke ab. Auch XAS-Analysen zeigten hierbei für das Iod die gleiche chemische Umgebung, unabhängig ob es durch einen direkten Einbau während der GR-Fällung oder durch anschließende Sorption im GR gebunden wird. Diese Eigenschaft konnte in den Experimenten für Magnetit, nicht nachgewiesen werden. Weder sorbierte das  $\text{I}^-$  an bereits vorhandenen Magnetit noch wurde es während der Synthese aufgenommen. In GR gebundenes  $\text{I}^-$  wurde bei einer anschließenden Reaktion zu Magnetit wieder vollständig in die Lösungsmatrix abgegeben. Auch kann eine hohe Sulfatkonzentration in Grund/Porenwässern der jeweiligen Endlagerformation die Sorption von Iodid an GR nahezu vollständig verhindern und somit zu einer Remobilisierung von zuvor gebundenem Iodid im GR führen. Desgleichen gilt sehr wahrscheinlich auch für Carbonat (nicht in dieser Arbeit untersucht).

Die hier erhaltenen Daten erweitern die bereits bekannten Informationen zum Sorptionsverhalten von Iodid an GR und fügen sich in das Gesamtbild ein. Diese Studie bestätigt die von Baik und Kollegen ermittelte kurze Zeit bis zum Einstellen des Sorptionsgleichgewichtes.<sup>110</sup> Das  $\text{I}^-$  sorbierte in diesen Experimenten nicht an  $\text{GR-SO}_4$ , sondern nur an die zu  $\text{GR-I}$  isostrukturelle Verbindung  $\text{GR-Cl}$ . Eine Zugabe von Sulfat verringerte den Gehalt an  $\text{GR-Cl}$  und somit auch die Sorption von  $\text{I}^-$ . Agnel und Kollegen konnten eine Wechselwirkung von  $\text{Cl}^-$  mit  $\text{GR-SO}_4$  unter Umstrukturierung feststellen.<sup>30</sup> Die Studie ergab einen deutlich größeren Selektivitätskoeffizienten für Sulfat im  $\text{GR-SO}_4/\text{Cl}_2$ -System bei einer deutlich höheren  $\text{Cl}^-$ -Konzentration ( $\text{Cl}^- : \text{SO}_4^{2-} = 8 : 1$ ). Im Unterschied zu dieser vorliegenden Studie betrug das  $\text{Cl}^- : \text{SO}_4^{2-}$ -Verhältnis  $2 : 5$ . Möglicherweise könnte eine geringe Sorption von Iodid im  $\text{GR-SO}_4/\text{Cl}_2$ -System festgestellt werden, wenn die Konzentrationen von  $\text{I}^-$  und  $\text{Cl}^-$  deutlich über der von  $\text{SO}_4^{2-}$  liegen. Auf der Basis vorhandener Daten und der Ergebnisse ist dies jedoch nicht zu erwarten.

## Auswirkung auf die Entsorgung radioaktiver Abfälle

In einem tiefengeologischen Endlager können Stahlbehälter durch den Kontakt mit Porenwasser korrodieren. Unter anoxischen Bedingungen kann sich hierbei  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , eine Vorstufe für die Bildung von GR, bilden.

Nach dem Verschluss eines tiefengeologischen Endlagers und der Entwicklung anoxischer Bedingungen ist eine Bildung von GR durch die Oxidation von Eisenhydroxid mit Luft nicht mehr möglich. Doch auch in verschiedenen anaeroben Stahlkorrosionsexperimenten wurde GR als intermediäre Korrosionsphase gefunden, das sich aus thermodynamischen Gründen über die Zeit zu Magnetit umwandeln kann.<sup>2,39,43</sup> Mit der Bildung von GR im Nahfeld können theoretisch anionische Spezies sorbiert und deren Migration in das Fernfeld verzögert werden. Die Ergebnisse dieser Studien legen nahe, dass die Bildung von GR bei gleichzeitiger Anwesenheit verschiedener Halogenide zur Bildung einer *solid solution* führen kann bzw. sich Anionenaustauschgleichgewichte einstellen. Die von den festen GR-Phasen zurückgehaltene  $\text{I}^-$  oder  $\text{Cl}^-$  Menge hängt damit von der Anionenzusammensetzung der wässrigen Phase ab: Liegen in der Lösung ausschließlich die Anionen  $\text{I}^-$  oder  $\text{Cl}^-$  vor, so kann dieses  $\text{I}^- : \text{Cl}^-$ -Verhältnis auch in der Zwischenschicht des GR wiedergefunden werden. Hierbei wurde kein bevorzugter Einbau von  $\text{I}^-$  relativ zu  $\text{Cl}^-$  beobachtet. Je größer das Anionenverhältnis  $\text{I}^- : \text{Cl}^-$  ist, desto größer ist die Rückhaltung. Vorliegende zweifach geladene Anionen im Porenwasser wie z. B. Sulfat können die Sorption von  $\text{I}^-$  in die GR-Zwischenschicht aufgrund ihrer erhöhten Selektivität verringern. Die an erwartete Bedingungen für ein potentiell Endlager angelehnte Modellrechnung zeigt bei der Anwesenheit von Sulfat nur eine sehr geringe Sorption von  $\text{I}^-$  auf.

Die in den Experimenten erhaltenen  $R_d$ -Werte betragen  $< 0,19 \text{ L/g}$ . Trotz dieser niedrigen  $R_d$ -Werte kann es zu einer Rückhaltung von Iodid in Spuren Mengen durch die Wechselwirkung mit GR kommen. Der entscheidende Faktor ist jedoch die Menge an GR, die sich in einem tiefengeologischen Endlager durch Behälterkorrosion bildet und dessen Stabilität über einen sehr großen Zeitraum.

## Ausblick

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die in dieser Dissertation genannten Arbeiten fortzuführen. Es können zusätzliche Sorptionsexperimente mit GR-Verbindungen durchgeführt werden, die andere Anionen in der Zwischenschicht aufweisen, wie bspw. GR-CO<sub>3</sub>. Die Anionen dieser GR-Verbindungen können einen deutlich größeren Selektivitätskoeffizienten als das I<sup>-</sup> aufweisen und dessen Ionenaustausch verringern. Für eine bestmögliche Anwendung in Bezug auf ein tiefegeologisches Endlager sollten die Bedingungen so realistisch wie möglich sein. Hierbei wäre es sinnvoll, GR-Verbindungen in Kontakt mit typischen Grund-/Porenwasserzusammensetzungen zu bringen, um eine realistische Anionenzusammensetzung im GR zu erhalten. Bereits die Zugabe von Sulfat zeigte in den vorliegenden Sorptionsexperimenten einen Einfluss auf die Rückhaltung des Iods.

Um die Bedeutung der I<sup>-</sup> Rückhaltung durch GR genauer einzuschätzen, ist es wichtig eine Prognose der zu erwartenden Menge an GR, die sich unter den Bedingungen eines tiefegeologischen Endlagers bildet, vorzunehmen. Ohne eine ausreichende Menge an GR kann keine signifikante Rückhaltung von I<sup>-</sup> erfolgen. Ebenso spielt die Prognose über die Langzeitstabilität des GR unter Endlagerbedingungen eine wichtige Rolle. Zwar sind auch kinetische Stabilisierungen des GR durch die Anwesenheit von Silikaten, Phosphaten oder Arsen für einen kurzen Zeitraum möglich - in Bezug auf die Endlagerforschung und einen Zeitraum von mehreren tausend bis hunderttausend Jahren entscheidet jedoch letztendlich die thermodynamische Stabilität unter den gegebenen Bedingungen über die Bildung einer langzeitstabilen Phase.<sup>174,175</sup>

Unabhängig dieser Prognosen zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit das mögliche Potential von GR zur Rückhaltung von I<sup>-</sup> unter spezifischen Bedingungen. Diese Eigenschaft könnte möglicherweise auch auf andere LDHs, bspw. in Zementphasen, zutreffen und anionische Radionuklide wie <sup>129</sup>I oder <sup>36</sup>Cl rückhalten.





## 7 Literaturverzeichnis

1. Hou, X. *et al.* A review on speciation of iodine-129 in the environmental and biological samples. *Anal. Chim. Acta* **632**, 181–196 (2009).
2. Refait, P., Abdelmoula, M. & GÉnin, J.-M. R. Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions. *Corros. Sci.* **40**, 1547–1560 (1998).
3. McGill, I. R., McEnaney, B. & Smith, D. C. Crystal structure of green rust formed by corrosion of cast iron. *Nature* **259**, 200–201 (1976).
4. Butler, G. & Beynon, J. G. The corrosion of mild steel in boiling salt solutions. *Corros. Sci.* **7**, 385–404 (1967).
5. Legrand, L., Mazerolles, L. & Chaussé, A. The oxidation of carbonate green rust into ferric phases: solid-state reaction or transformation via solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 3497–3507 (2004).
6. Morelvoa, N. Steel corrosion and actinide sorption by iron corrosion products under saline conditions (Dissertation, Chemie). (Karlsruher Institut für Technologie, 2020).
7. Bonin, P. M. ., Jędral, W., Odziemkowski, M. S. & Gillham, R. W. Electrochemical and Raman spectroscopic studies of the influence of chlorinated solvents on the corrosion behaviour of iron in borate buffer and in simulated groundwater. *Corros. Sci.* **42**, 1921–1939 (2000).
8. Metz, V. *Introduction to uranium fuel cycle.* (2018).
9. G., K. Zur Abtrennung langlebiger Radionuklide. *Radioakt. und Kernenergie* 153 (2000).
10. *Auswahlverfahren für Endlagerstandorte - Empfehlungen des AkEnd.* (2002).
11. *Investigation and evaluation of regions with potentially suitable host rock formations for a geologic nuclear repository.*
12. Merz, E. & Nowak, R. *Entsorgung radioaktiver Abfälle.* (1987).
13. Neeb, K.-H. *The Radiochemistry of Nuclear Power Plants with Light Water Reactors.* (Walter De Gruyter, 1997).

14. Hummel, W. *Nagra - Technical Report 17-05. Chemistry of selected dose-relevant radionuclides.* (2017).
15. Meleshyn, A. & Noseck, U. Radionuclide inventory of vitrified waste after spent nuclear fuel reprocessing at La Hague. in *Proceedings of the International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation, ICEM 1*, (2013).
16. Chaudry, S., Mintzlaff, V. & Stahlmann, J. Der Beitrag der Geologie zur Tiefenlagerung hoch radioaktiver Reststoffe. in 37–47 (2016). doi:10.1007/978-3-658-12254-6\_5
17. Lommerzheim, A. & Jobmann, M. *Projekt ANSICHT - Endlagerkonzept sowie Verfüll- und Verschlusskonzept für das Endlagerstandortmodell NORD.* (2015).
18. Schmidt, Mario; Teufel, Dieter; Höpfner, U. *Die Folgen von Tschernobyl.* (1986).
19. Ernst, T., Szidat, S., Handl, J., Jakob, D., Michel, R., Schnabel, C., Synal, H.-A., S., Arevalo, F.J., Benne, I., Boess, J., Gehrt, E., Capelle, A., Schneider, J., Schäfer, W. & Böttcher, J. Migration of iodine-129 and iodine-127 in soils. *Kerntechnik* **68**, 155–167 (2003).
20. Daraoui, A. *et al.* Iodine-129, Iodine-127 and Caesium-137 in the environment: soils from Germany and Chile. *J. Environ. Radioact.* **112**, 8–22 (2012).
21. Michel, R. *et al.* Long-lived radionuclides in the environment: On the radioecology of Iodine-129. *Radioprotection* **40**, S269–S276 (2005).
22. *Hintergrundinformationen zu ausgewählten Themen zum nuklearen Störfall in Japan.* (2011).
23. Hu, Q., Zhao, P., Moran, J. E. & Seaman, J. C. Sorption and transport of iodine species in sediments from the Savannah River and Hanford Sites. *J. Contam. Hydrol.* **78**, 185–205 (2005).
24. Kaplan, D. I. Influence of surface charge of an Fe-oxide and an organic matter dominated soil on iodide and pertechnetate sorption. *Radiochim. Acta* **91**, (2003).
25. Stampfl, P. P. Ein basisches eisen-II-III-karbonat in rost. *Corros. Sci.* **9**, 185–187 (1969).
26. Butler, G. & Beynon, J. G. The corrosion of mild steel in boiling salt solutions. *Corros. Sci.* **7**, (1967).
27. Finck, N., Morelová, N., Cakir-Wuttke, P., Polly, R. & Schild, D. *Korrosions- und*

- Sorptionsprozesse an Stahloberflächen bei hohen Temperaturen und Drücken im anaeroben salinaren Milieu (KORSO)*. (2021). doi:10.5445/IR/1000130282
28. Bhave, C. & Shejwalkar, S. A review on the synthesis and applications of green rust for environmental pollutant remediation. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **15**, 1243–1248 (2018).
  29. He, Y. T., Wilson, J. T., Su, C. & Wilkin, R. T. Review of Abiotic Degradation of Chlorinated Solvents by Reactive Iron Minerals in Aquifers. *Groundw. Monit. Remediat.* **35**, 57–75 (2015).
  30. Agnel, M. I. *et al.* Mechanistic and Thermodynamic Insights into Anion Exchange by Green Rust. *Environ. Sci. Technol.* **54**, 851–861 (2020).
  31. Kursten B., Smailos, E., Azkarate, I., Werme, L., Smart, N. and S. G. *COBECOMA. State of the art document on the Corrosion Behaviour of Container Materials*. (European Commission, 2004).
  32. Kaufhold, S., Hassel, A. W., Sanders, D. & Dohrmann, R. Corrosion of high-level radioactive waste iron-canisters in contact with bentonite. *J. Hazard. Mater.* **285**, 464–473 (2015).
  33. Rodwell, W. R. *et al.* *Gas Migration and Two-Phase Flow through Engineered and Geological Barriers for a Deep Repository for Radioactive Waste*. (1999).
  34. Agg, P. Modelling Gas Generation in Radioactive Waste Repositories. *Nucl. Energy* **32**, 81–87 (1993).
  35. Linnenbom, V. J. The Reaction Between Iron and Water in the Absence of Oxygen. *J. Electrochem. Soc.* **105**, 321 (1958).
  36. King, F. *Corrosion of carbon steel under anaerobic conditions in a repository for SF and HLW in Opalinus Clay*. (2008).
  37. Cook, W. G. & Olive, R. P. Pourbaix diagrams for the iron–water system extended to high-subcritical and low-supercritical conditions. *Corros. Sci.* **55**, 326–331 (2012).
  38. Revie, R. W. & Uhlig, H. H. Thermodynamics: Pourbaix Diagrams. in *Corrosion and Corrosion Control* 43–51 (John Wiley & Sons, Inc.). doi:10.1002/9780470277270.ch4
  39. Schlegel, M. L. *et al.* Microstructural characterization of carbon steel corrosion in clay borehole water under anoxic and transient acidic conditions. *Corros. Sci.* **109**, 126–144

- (2016).
40. Genin, J. M. R. *et al.* Products obtained by microbially-induced corrosion of steel in a marine environment: role of green rust two. *Hyperfine Interact.* **93**, 1807–1812 (1994).
  41. Nedel, S., Dideriksen, K., Christiansen, B. C., Bovet, N. & Stipp, S. L. S. Uptake and Release of Cerium During Fe-Oxide Formation and Transformation in Fe(II) Solutions. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 4493–4498 (2010).
  42. Jones, A. M., Murphy, C. A., Waite, T. D. & Collins, R. N. Fe(II) Interactions with Smectites: Temporal Changes in Redox Reactivity and the Formation of Green Rust. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 12573–12582 (2017).
  43. Wang, Z., Moore, R. ., Felmy, A. ., Mason, M. . & Kukkadapu, R. . A study of the corrosion products of mild steel in high ionic strength brines. *Waste Manag.* **21**, 335–341 (2001).
  44. Féron, D., Crusset, D. & Gras, J.-M. Corrosion Issues in the French High-Level Nuclear Waste Program. *CORROSION* **65**, 213–223 (2009).
  45. Kaufhold, S., Hassel, A. W., Sanders, D. & Dohrmann, R. Corrosion of high-level radioactive waste iron-canisters in contact with bentonite. *J. Hazard. Mater.* **285**, 464–473 (2015).
  46. Schlegel, M. L. *et al.* Corrosion at the carbon steel-clay borehole water interface under anoxic alkaline and fluctuating temperature conditions. *Corros. Sci.* **136**, 70–90 (2018).
  47. Hung, C.-C., Wu, Y.-C. & King, F. Corrosion assessment of canister for the disposal of spent nuclear fuel in crystalline rock in Taiwan. *Corros. Eng. Sci. Technol.* **52**, 194–199 (2017).
  48. Grambow, B., Smailos, E., Geckeis, H., Müller, R. & Hentschel, H. Sorption and Reduction of Uranium(VI) on Iron Corrosion Products under Reducing Saline Conditions. *Radiochim. Acta* **74**, 149–154 (1996).
  49. Vogt, C. K. Herstellung und Anwendung von Aggregaten aus oberflächenaktiven Nanopartikeln und Magnetit für den Einsatz in der Magnetseparation. (Universität Fridericiana zu Karlsruhe, 2006).
  50. Hansen, H. C. B. Composition, stabilization, and light absorption of Fe(II)Fe(III) hydroxy-carbonate ('green rust'). *Clay Miner.* **24**, 663–669 (2006).

51. Bernal, J. D. The Oxides and Hydroxides of Iron and Their Structural Inter-Relationships. *Clay Miner.* **4**, 15–30 (1959).
52. Simon, L. *et al.* Structure of the Fe(II-III) layered double hydroxysulphate green rust two from Rietveld analysis. *Solid State Sci.* **5**, 327–334 (2003).
53. Génin, J. M. R. *et al.* Thermodynamic equilibria in aqueous suspensions of synthetic and natural Fe(II)-Fe(III) green rusts: Occurrences of the mineral in hydromorphic soils. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1058–1068 (1998).
54. Usman, M. *et al.* Magnetite and Green Rust: Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Mixed-Valent Iron Minerals. *Chem. Rev.* **118**, 3251–3304 (2018).
55. Vinš, J., Šubrt, J., Zapletal, V. & Hanousek, F. Preparation and properties of green rust type substances. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **52**, 93–102 (1987).
56. Sumoondur, A., Shaw, S., Ahmed, I. & Benning, L. G. Green rust as a precursor for magnetite: an in situ synchrotron based study. *Mineral. Mag.* **72**, 201–204 (2008).
57. Mamun, A. Al, Onoguchi, A., Granata, G. & Tokoro, C. Role of pH in green rust preparation and chromate removal from water. *Appl. Clay Sci.* **165**, 205–213 (2018).
58. Sagoe-Crentsil, K. K. & Glasser, F. P. ‘Green rust’, iron solubility and the role of chloride in the corrosion of steel at high pH. *Cem. Concr. Res.* **23**, 785–791 (1993).
59. Génin, J. M. R., Olowe, A. A., Refait, P. & Simon, L. On the stoichiometry and pourbaix diagram of Fe(II)-Fe(III) hydroxy-sulphate or sulphate-containing green rust 2: An electrochemical and mössbauer spectroscopy study. *Corros. Sci.* **38**, 1751–1762 (1996).
60. Refait, P., Sabot, R. & Jeannin, M. Role of Al(III) and Cr(III) on the formation and oxidation of the Fe(II-III) hydroxysulfate Green Rust. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **531**, 203–212 (2017).
61. Skovbjerg, L. L., Stipp, S. L. S., Utsunomiya, S. & Ewing, R. C. The mechanisms of reduction of hexavalent chromium by green rust sodium sulphate: Formation of Cr-goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 3582–3592 (2006).
62. Yan, S., Boyanov, M. I., Mishra, B., Kemner, K. M. & O’Loughlin, E. J. U(VI) Reduction by Biogenic and Abiotic Hydroxycarbonate Green Rusts: Impacts on U(IV) Speciation and Stability over Time. *Environ. Sci. Technol.* **52**, 4601–4609 (2018).
63. Christiansen, B. C. *et al.* Composition and structure of an iron-bearing, layered double

- hydroxide (LDH) – Green rust sodium sulphate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 3579–3592 (2009).
64. Fleet, M. E. The structure of magnetite: Symmetry of cubic spinels. *J. Solid State Chem.* **62**, 75–82 (1986).
65. John W. Anthony, Richard A. Bideaux, Kenneth W. Bladh, M. C. N. *Handbook of Mineralogy*. (Mineralogical Society of America, 2001).
66. Okrusch, M ; Matthes, S. *Einführung in die spez. Mineralogie*. (2013).
67. Cornell, R.M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides - Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. (VCH: Weinheim).
68. Schikorr, G. Über Eisen(II)-hydroxyd und ein ferromagnetisches Eisen(III)-hydroxyd. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **212**, 33–39 (1933).
69. Schikorr, G. Über den Mechanismus des atmosphärischen Rostens des Eisens. *Werkstoffe und Korrosion* **14**, 69–80 (1963).
70. Deiss, E. & Schikorr, G. Über Das Ferrohydroxyd (Eisen-2-hydroxyd). *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **172**, 32–42 (1928).
71. Jimenez-Lopez, C., Romanek, C. S. & Bazylinski, D. A. Magnetite as a prokaryotic biomarker: A review. *J. Geophys. Res. Biogeosciences* **115**, n/a-n/a (2010).
72. Vayssières, L., Chanéac, C., Tronc, E. & Jolivet, J. P. Size tailoring of magnetite particles formed by aqueous precipitation: An example of thermodynamic stability of nanometric oxide particles. *J. Colloid Interface Sci.* **205**, 205–212 (1998).
73. Nyirő -Kósa, I., Csákberényi Nagy, D. & Pósfai, M. Size and shape control of precipitated magnetite nanoparticles. *Eur. J. Mineral.* **21**, 293–302 (2009).
74. Hübner, D. G. Wedler: Adsorption – Eine Einführung in die Physisorption und Chemisorption, Bd. 9 der „Chemischen Taschenbücher“. VIII u. 224 Seiten, 75 Abb., 9 Tab. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1970. Preis: Brosch., 24.– DM. *Food / Nahrung* **15**, 472–472 (2006).
75. Peter W. Atkins, J. de P. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH Verlag (2006).
76. Manceau, A., Marcus, M. A. & Tamura, N. Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-ray Techniques. *Rev. Mineral. Geochemistry* **49**,

- 341–428 (2002).
77. Clark, D. L., Hobart, D. E. & Neu, M. P. Actinide Carbonate Complexes and Their Importance in Actinide Environmental Chemistry. *Chem. Rev.* **95**, 25–48 (1995).
78. Zangwill, A. *Physics at Surfaces. Contemporary Physics* **29**, (Cambridge University Press, 1988).
79. Nie, Z. *et al.* Adsorption of Selenium and Strontium on Goethite: EXAFS Study and Surface Complexation Modeling of the Ternary Systems. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 3751–3758 (2017).
80. Bond, W. J. On the Rothmund-Kornfeld Description of Cation Exchange. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **59**, 436–443 (1995).
81. Tournassat, C., Gaucher, E. C., Fattahi, M. & Grambow, B. On the mobility and potential retention of iodine in the Callovian–Oxfordian formation. *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C* **32**, 539–551 (2007).
82. Abdelouas, A. & Grambow, B. 4 - Aquatic chemistry of long-lived mobile fission and activation products in the context of deep geological disposal. in *Radionuclide Behaviour in the Natural Environment: Science, Implications and Lessons for the Nuclear Industry* (eds. Poinssot, C. & Geckeis, H.) 70–102 (Woodhead Publishing, 2012). doi:10.1533/9780857097194.1.70
83. *Sicherheitskonzeptionelle Anforderungen an das Barrierensystem eines Endlagers für hoch radioaktive Abfälle und deren Umsetzbarkeit. STELLUNGNAHME der Entsorgungskommission.* (2019).
84. Felipe-Sotelo, M. *et al.* Radial diffusion of radiocaesium and radioiodide through cementitious backfill. *Phys. Chem. Earth* **70–71**, 60–70 (2014).
85. Atkins, M. & Glasser, F. P. Application of portland cement-based materials to radioactive waste immobilization. *Waste Manag.* **12**, 105–131 (1992).
86. Metz, V. *et al.* Radionuclide behaviour in the near-field of a geological repository for spent nuclear fuel. *Radiochim. Acta* **100**, 699–713 (2012).
87. Garbev, K. *Struktur, Eigenschaften und quantitative Rietveldanalyse von hydrothermal kristallisierten Calciumsilikathydraten (C-S-H-Phasen).* *Wissenschaftliche Berichte FZKA 6877* (2004).

88. Atkins, M., Glasser, F. P. & Kindness, A. Cement hydrate phase: Solubility at 25°C. *Cem. Concr. Res.* **22**, 241–246 (1992).
89. Gaona, X., Dähn, R., Tits, J., Scheinost, A. C. & Wieland, E. Uptake of Np(IV) by C-S-H phases and cement paste: An EXAFS study. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 8765–8771 (2011).
90. *Dossier 2005 Argile.* (2005).
91. Wieland, E. & Van Loon, L. R. *Cementitious near field sorption data base for performance assessment of an ILW repository in Opalinus clay.* PSI Report 03-06. (2002).
92. Lothenbach, B. & Nonat, A. Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition. *Cement and Concrete Research* **78**, 57–70 (2015).
93. Chen, J. J., Thomas, J. J., Taylor, H. F. W. & Jennings, H. M. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cem. Concr. Res.* **34**, 1499–1519 (2004).
94. Pointeau, I., Coreau, N. & Reiller, P. E. Uptake of anionic radionuclides onto degraded cement pastes and competing effect of organic ligands. *Radiochim. Acta* **96**, (2008).
95. TOYOHARA, M. *et al.* Iodine Sorption onto Mixed Solid Alumina Cement and Calcium Compounds. *J. Nucl. Sci. Technol.* **37**, 970–978 (2000).
96. TOYOHARA, M. *et al.* Contribution to Understanding Iodine Sorption Mechanism onto Mixed Solid Alumina Cement and Calcium Compounds. *J. Nucl. Sci. Technol.* **39**, 950–956 (2002).
97. Mace, N. Influence de la température sur la rétention du sélénite par une pâte de ciment altérée et par ses phases pures constitutives. (Université Paris XI - Orsay, 2006).
98. Guo, B., Sasaki, K. & Hirajima, T. Selenite and selenate uptaken in ettringite: Immobilization mechanisms, coordination chemistry, and insights from structure. *Cem. Concr. Res.* **100**, 166–175 (2017).
99. Aimoz, L. *et al.* Structural Insight into Iodide Uptake by AFm Phases. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 3874–3881 (2012).
100. Matschei, T., Lothenbach, B. & Glasser, F. P. The AFm phase in Portland cement. *Cem. Concr. Res.* **37**, 118–130 (2007).



101. Aimoz, L. *et al.* Thermodynamics of AFm-(I<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub>) solid solution and of its end-members in aqueous media. *Appl. Geochemistry* **27**, 2117–2129 (2012).
102. Wieland, E. *Sorption data base for the cementitious near field of L/ILW and ILW repositories for provisional safety analyses for SGT-E2. Nagra Technical Report NTB 14-08.* (2014).
103. Authority, N. D. *Geological disposal: Radionuclides behaviour status report.*
104. Xuequan, W., Sheng, Y., Xiaodong, S., Mingshu, T. & Liji, Y. Alkali-activated slag cement based radioactive waste forms. *Cem. Concr. Res.* **21**, 16–20 (1991).
105. Mast, B., Schroeyers, W., Pontikes, Y., Vandoren, B. & Schreurs, S. The Use of Alkali Activated Materials in Nuclear Industry. in *Comprehensive Nuclear Materials* 537–556 (Elsevier, 2020). doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.11629-7
106. Ye, H. Nanoscale attraction between calcium-aluminosilicate-hydrate and Mg-Al layered double hydroxides in alkali-activated slag. *Mater. Charact.* **140**, 95–102 (2018).
107. Curtius, H. & Kattilparampil, Z. Sorption of iodine on Mg-Al-layered double hydroxide. *Clay Miner.* **40**, 455–461 (2005).
108. Theiss, F. L., Ayoko, G. A. & Frost, R. L. Sorption of iodide (I<sup>-</sup>) from aqueous solution using Mg/Al layered double hydroxides. *Mater. Sci. Eng. C* **77**, 1228–1234 (2017).
109. Balsley, S. D., Brady, P. V., Krumhansl, J. L. & Anderson, H. L. Anion Scavengers for Low-Level Radioactive Waste Repository Backfills. *J. Soil Contam.* **7**, 125–141 (1998).
110. Min, J. H., Baik, M. H., Lee, J. K. & Jeong, J. T. Sorption of I and Se onto Green Rusts with Different Interlayer Anions, GR(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) AND GR(Cl<sup>-</sup>). *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol.* **1**, 57–63 (2013).
111. Muramatsu, Y., Uchida, S., Sriyotha, P. & Sriyotha, K. Some considerations on the sorption and desorption phenomena of iodide and iodate on soil. *Water. Air. Soil Pollut.* **49**, 125–138 (1990).
112. Ticknor, K. V. & Cho, Y.-H. Interaction of iodide and iodate with granitic fracture-filling minerals. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* **140**, 75–90 (1990).
113. Fuhrmann, M., Bajt, S. & Schoonen, M. A. A. Sorption of iodine on minerals investigated by X-ray absorption near edge structure (XANES) and <sup>125</sup>I tracer sorption experiments. *Appl. Geochemistry* **13**, 127–141 (1998).

114. Kaplan, D. I., Serne, R. J., Parker, K. E. & Kutnyakov, I. V. Iodide Sorption to Subsurface Sediments and Illitic Minerals. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 399–405 (2000).
115. SAZARASHI, M., IKEDA, Y., SEKI, R. & YOSHIKAWA, H. Adsorption of I – Ions on Minerals for <sup>129</sup>I Waste Management. *J. Nucl. Sci. Technol.* **31**, 620–622 (1994).
116. Gaucher, E. *et al.* ANDRA underground research laboratory: interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian–Oxfordian formation by investigative drilling. *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C* **29**, 55–77 (2004).
117. Aimoz, L., Curti, E. & Mäder, U. Iodide interaction with natural pyrite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **288**, 517–524 (2011).
118. Tournassat, C., Gaucher, E. C., Fattahi, M., Vinsot, A. & Grambow, B. EVALUATING THE POTENTIAL RETENTION OF IODINE IN THE CLAYEY HOST-ROCKS. in *Mobile Fission and Activation Products in Nuclear Waste Disposal* 105–111 (Nuclear Science, 2007).
119. Bazer-Bachi, F. *et al.* Characterization of iodide retention on Callovo-Oxfordian argillites and its influence on iodide migration. *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C* **31**, 517–522 (2006).
120. Schlegel, M. L., Reiller, P., Mercier-Bion, F., Barré, N. & Moulin, V. Molecular environment of iodine in naturally iodinated humic substances: Insight from X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 5536–5551 (2006).
121. Glaus, M. A., Müller, W. & Van Loon, L. R. Diffusion of iodide and iodate through Opalinus Clay: Monitoring of the redox state using an anion chromatographic technique. *Appl. Geochemistry* **23**, 3612–3619 (2008).
122. Pusch, R. *Geological Storage of Highly Radioactive Waste. Geological Storage of Highly Radioactive Waste* (Springer Berlin Heidelberg, 2008). doi:10.1007/978-3-540-77333-7\_1
123. Riebe, B., Dultz, S. & Bunnenberg, C. Temperature effects on iodine adsorption on organo-clay minerals - I. Influence of pretreatment and adsorption temperature. *Appl. Clay Sci.* **28**, 9–16 (2005).
124. Kaufhold, S., Pohlmann-Lortz, M., Dohrmann, R. & Nüesch, R. About the possible upgrade of bentonite with respect to iodide retention capacity. *Appl. Clay Sci.* **35**, 39–46

- (2007).
125. Bors, J., Dultz, S. & Gorny, A. Sorption of Iodide, Cesium and Strontium on Organophilic Bentonite. *Radiochim. Acta* **82**, (1998).
  126. Rao, S. M. & Sivachidambaram, S. Characterization and iodide adsorption behaviour of HDPY+ modified bentonite. *Environ. Earth Sci.* **68**, 559–566 (2013).
  127. Sivachidambaram, S. & Rao, S. M. Iodide Retention by Modified Kaolinite in the Context of Safe Disposal of High Level Nuclear Waste. *J. Hazardous, Toxic, Radioact. Waste* **16**, 192–200 (2012).
  128. Finck, N., Nedel, S., Dideriksen, K. & Schlegel, M. L. Trivalent Actinide Uptake by Iron (Hydr)oxides. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 10428–10436 (2016).
  129. Jolivet, J.-P., Chanéac, C. & Tronc, E. Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks. *Chem. Commun.* 477–483 (2004). doi:10.1039/B304532N
  130. Radionuclide Half-Life Measurements Data | NIST. Available at: <https://www.nist.gov/pml/radionuclide-half-life-measurements-data>. (Accessed: 2nd May 2019)
  131. Buck, R. P. *et al.* Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002). *Pure Appl. Chem.* **74**, 2169–2200 (2002).
  132. Covington, A. K., Bates, R. G. & Durst, R. A. DEFINITION OF pH SCALES, STANDARD REFERENCE VALUES, MEASUREMENT OF pH AND RELATED TERMINOLOGY. *Pure Appl. Chem.* **57**, 531–542 (1985).
  133. Altmaier, M., Metz, V., Neck, V., Müller, R. & Fanghänel, T. Solid-liquid equilibria of Mg(OH)<sub>2</sub>(cr) and Mg<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl·4H<sub>2</sub>O(cr) in the system Mg-Na-H-OH-Cl-H<sub>2</sub>O at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3595–3601 (2003).
  134. Bates, R. G. & Macaskill, J. B. Standard Potential of the Silver-Silver Chloride Electrode. *Pure Appl. Chem.* **50**, 1701–1706 (1978).
  135. Rotman, M. *et al.* Strahlentherapie mit Iodine-125 bei Melanomen des Auges. in 189–189 (J.F. Bergmann-Verlag, Munich, 1979). doi:10.1007/978-3-642-87151-1\_30
  136. Pidchenko, I. Characterization of structural properties of U and Pu in model systems by advanced synchrotron based X-ray spectroscopy. (Karlsruhe Institut für Technologie (KIT), 2016).

137. Zimina, A. *et al.* CAT-ACT—A new highly versatile x-ray spectroscopy beamline for catalysis and radionuclide science at the KIT synchrotron light facility ANKA. *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 113113 (2017).
138. Ravel, B. & Newville, M. ATHENA , ARTEMIS , HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **12**, 537–541 (2005).
139. Ankudinov, A. L., Ravel, B., Rehr, J. J. & Conradson, S. D. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. *Phys. Rev. B* **58**, 7565–7576 (1998).
140. Aissa, R. *et al.* Formation and crystallographical structure of hydroxysulphate and hydroxycarbonate green rusts synthesised by coprecipitation. *J. Phys. Chem. Solids* **67**, 1016–1019 (2006).
141. Fulton, J. L. *et al.* Probing the Hydration Structure of Polarizable Halides: A Multiedge XAFS and Molecular Dynamics Study of the Iodide Anion. *J. Phys. Chem. B* **114**, 12926–12937 (2010).
142. Thoenen, T., Hummel, W., Berner, U. & Curti, E. *The PSI/Nagra chemical thermodynamic database 12/07.* (2014).
143. Parkhurst, D. L. & Appelo, C. A. J. *User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations.* (1999). doi:10.3133/wri994259
144. Morosin, B. & Graeber, E. J. Crystal Structures of Manganese(II) and Iron(II) Chloride Dihydrate. *J. Chem. Phys.* **42**, 898–901 (1965).
145. Taviot-Guého, C., Feng, Y., Faour, A. & Leroux, F. Intercalation chemistry in a LDH system: anion exchange process and staging phenomenon investigated by means of time-resolved, in situ X-ray diffraction. *Dalt. Trans.* **39**, 5994 (2010).
146. Finck, N., Dardenne, K. & Geckeis, H. Am(III) coprecipitation with and adsorption on the smectite hectorite. *Chem. Geol.* **409**, 12–19 (2015).
147. Giffaut, E. *et al.* Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie. *Appl. Geochemistry* **49**, 225–236 (2014).
148. Parkhurst, D. L. & Appelo, C. *Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport,*

- and Inverse Geochemical Calculations*. (US geological survey techniques and methods, 2013).
149. Swanson, T. & Tatge, E. Circular of the Bureau of Standards (U.S.) no. 539 volume 1. *Natl. Bur. Stand.* **2**, 58 (1953).
  150. Swanson, H. E. & Tatge, E. Circular of the Bureau of Standards no. 539 volume 1: standard x-ray diffraction powder patterns. *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ.* 539 43 (1953).
  151. Refait, P. & Génin, J. M. R. The transformation of chloride-containing green rust one into sulphated green rust two by oxidation in mixed Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> aqueous media. *Corros. Sci.* **36**, 55–65 (1994).
  152. Vinsot, A., Mettler, S. & Wechner, S. In situ characterization of the Callovo-Oxfordian pore water composition. *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C* **33**, S75–S86 (2008).
  153. Chivot, J. *Thermodynamique des produits de corrosion fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-ph des systèmes Fe-H<sub>2</sub>O, Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, Fe-S-H<sub>2</sub>O, Cr-H<sub>2</sub>O et Ni-H<sub>2</sub>O en fonction de la temperature*. (ANDRA, 2004).
  154. Janiak, E. R. and C. *Anorganische Chemie*. (Gruyter, 2007).
  155. Bruker AXS, V. 6 (1999/2016). TOPAS.
  156. Zhu, Y. & Elzinga, E. J. Formation of Layered Fe(II)-Hydroxides during Fe(II) Sorption onto Clay and Metal-Oxide Substrates. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 4937–4945 (2014).
  157. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751–767 (1976).
  158. Manceau, A., Chateigner, D. & Gates, W. P. Polarized EXAFS, distance-valence least-squares modeling (DVLS), and quantitative texture analysis approaches to the structural refinement of Garfield nontronite. *Phys. Chem. Miner.* **25**, 347–365 (1998).
  159. Finck, N. *et al.* Structural iron in smectites with different charge locations. *Phys. Chem. Miner.* **46**, 639–661 (2019).
  160. Westre, T. E. *et al.* A Multiplet Analysis of Fe K-Edge 1s → 3d Pre-Edge Features of Iron Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 6297–6314 (1997).
  161. Rives, V. *Layered Double Hydroxides: Present and Future*. (2001).
  162. H. Perez, J. P. *et al.* Direct Visualization of Arsenic Binding on Green Rust Sulfate.

- Environ. Sci. Technol.* **54**, 3297–3305 (2020).
163. Krause, M. O. & Oliver, J. H. Natural widths of atomic K and L levels, K  $\alpha$  X-ray lines and several K L L Auger lines. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 329–338 (1979).
164. Stern, E. A. Number of relevant independent points in x-ray-absorption fine-structure spectra. *Phys. Rev. B* **48**, 9825–9827 (1993).
165. Tanida, H., Kato, K. & Watanabe, I. Hydrogen Atom Position in Hydrated Iodide Anion from X-ray Absorption Near Edge Structure. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **76**, 1735–1740 (2003).
166. Maeda, M. & Ohtaki, H. An X-Ray Diffraction Study of a Concentrated Aqueous Sodium Iodide Solution. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 3755–3756 (1975).
167. Powell, D. H., Neilson, G. W. & Enderby, J. E. The structure of Cl<sup>-</sup> in aqueous solution: an experimental determination of  $g_{ClH}(r)$  and  $g_{ClO}(r)$ . *J. Phys. Condens. Matter* **5**, 5723–5730 (1993).
168. Konishi, H., Yamashita, M., Uchida, H. & Mizuki, J. Cl K-Edge XANES Spectra of Atmospheric Rust on Fe, Fe-Cr and Fe-Ni Alloys Exposed to Saline Environment. *Mater. Trans.* **45**, 3356–3359 (2004).
169. Abrahams, S. C. & Bernstein, J. L. Accuracy of an automatic diffractometer. Measurement of the sodium chloride structure factors. *Acta Crystallogr.* **18**, 926–932 (1965).
170. Sugiura, C. & Suzuki, T. K x-ray absorption spectra of chlorine in 3 d transition-metal complexes. *J. Chem. Phys.* **75**, 4357–4359 (1981).
171. Rompel, A. *et al.* Chlorine K-Edge X-ray Absorption Spectroscopy as a Probe of Chlorine–Manganese Bonding: Model Systems with Relevance to the Oxygen Evolving Complex in Photosystem II †. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 4465–4470 (1997).
172. Polly, R. *et al.* First principle investigation of the incorporation of trivalent lanthanides and actinides in hydroxycarbonate and hydroxychloride green rust. *In\_Preparation* (2021).
173. Aimoz, L. *et al.* Anion and Cation Order in Iodide-Bearing Mg/Zn–Al Layered Double Hydroxides. *J. Phys. Chem. C* **116**, 5460–5475 (2012).
174. Ruby, C. *et al.* Chemical stability of hydroxysulphate green rust synthesised in the

- 
- presence of foreign anions: carbonate, phosphate and silicate. *Hyperfine Interact.* **167**, 803–807 (2006).
175. Perez, J. P. H. *et al.* Arsenic removal from natural groundwater using ‘green rust’: Solid phase stability and contaminant fate. *J. Hazard. Mater.* **401**, 123327 (2021).
176. Wenzel, M. J. & Steinle-Neumann, G. Nonequivalence of the octahedral sites of cubic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetite. *Phys. Rev. B* **75**, 214430 (2007).





## 8 Anhang

**Tabelle A 1:** Übersicht über die verwendeten Chemikalien.

<b>Bezeichnung</b>	<b>Molekülformel</b>	<b>Molare Masse [g/mol]</b>	<b>Hersteller &amp; Reinheit</b>
Eisen(II)-chlorid tetrahydrat	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	198,81	Acros, $\geq 99\%$
Eisen(III)-chlorid	$\text{FeCl}_3$	162,20	Merck, $> 98\%$
Natriumhydroxid	$\text{NaOH}$	40,00	Merck (p.a.)
Natriumchlorid	$\text{NaCl}$	58,44	Merck (p.a.)
Natriumiodid	$\text{NaI}$	149,89	Merck (p.a.)

**Tabelle A 2:** Vorversuche zum Bestimmen der Nachweisgrenze des Gammadetektors. Die Counts sind bereits halbwertszeitbereinigt. Der Fehler des Gammacounters beträgt  $\pm 5\%$ . Zur Bestimmung der Nachweisgrenze in den vorliegenden Sorptionsexperimenten wurde der Fehler des Gammacounters mit der Konzentration des Iodids multipliziert und durch die Konzentration des Adsorbens geteilt.

<b>Konzentration der Referenzprobe</b>	<b>Ergebnis des Gammacounters</b>
2000 Bq/ml	8093 Counts
1000 Bq/ml	4046 Counts
500 Bq/ml	2023 Counts
100 Bq/ml	405 Counts
50 Bq/ml	202 Counts

## 8.1 Phreeqc Skript zum Sorptionsmodell

```

DATABASE c:\...\phreeqc\database\SIT.dat #Pfad zur thermodynamischen Datenbank SIT.dat

PHASES
fix_pH          # Dummy Phase zur Einstellung des Gleichgewichts pH-Wertes
H+ = H+
-log_k = 0.0

EXCHANGE_MASTER_SPECIES
X X+           # X steht hier für eine Austauscher-Site am GR

EXCHANGE_SPECIES
X+ = X+        # Initialisierung der Austauschersite als chemische Spezies
-log_k = 0.0
-gamma 0.0 0.0

X+ + I- = XI    # Bindungsreaktion für Iodid
-log_K = 1.07   # Affinität der Iodid-Ionen für Bindung an X
-gamma 0.0 0.0

X+ + Cl- = XCl  # Bindungsreaktion für Chlorid
-log_K = 1.0    # Affinität der Chlorid-Ionen für Bindung an X
-gamma 0.0 0.0

SOLUTION 1
units mol/kgw

EXCHANGE 1
XCl 0.025      # Konzentration Austauschersites im System (mol/kgw)

save SOLUTION 1
save EXCHANGE 1
END

SELECTED_OUTPUT    # Ausgabe bestimmter Ergebnisse in extra Output File
-file ...          # Name Output-File
-reset false
-pH
-totals I Cl
-molalities XI XCl

USER_PUNCH         # Berechnung bestimmter Adsorptionsparameter fuer den Output
-headings RD log_RD
-start
10 RD = mol("XI")/mol("I-")* 0.011/9e-2
20 punch RD        # Ausgabe RD-Wert
30 punch log10(RD) # Ausgabe log10(RD)
40 punch mol("XI")/(mol("XI")+mol("XCl"))*100 # Ausgabe prozentuale Belegung der Austauschersites
-end

# Im Folgenden, die Simulationen der Experimente bei variierenden Iodidkonzentrationen, Ionenstärken, und pH-Werten

USE SOLUTION 1; USE EXCHANGE 1; Reaction 1; NaCl 0.0231; NaI 1.45e-5; EQUILIBRIUM_PHASES; fix_pH -7.5 NaOH; END;
USE SOLUTION 1; USE EXCHANGE 1; Reaction 1; NaCl 0.0187; NaI 1.19e-4; EQUILIBRIUM_PHASES; fix_pH -7.5 NaOH; END;
USE SOLUTION 1; USE EXCHANGE 1; Reaction 1; NaCl 0.0232; NaI 1.46e-3; EQUILIBRIUM_PHASES; fix_pH -7.5 NaOH; END;
USE SOLUTION 1; USE EXCHANGE 1; Reaction 1; NaCl 0.0234; NaI 1.24e-2; EQUILIBRIUM_PHASES; fix_pH -7.5 NaOH; END;
USE SOLUTION 1; USE EXCHANGE 1; Reaction 1; NaCl 0.0378; NaI 1.46e-1; EQUILIBRIUM_PHASES; fix_pH -7.5 NaOH; END;

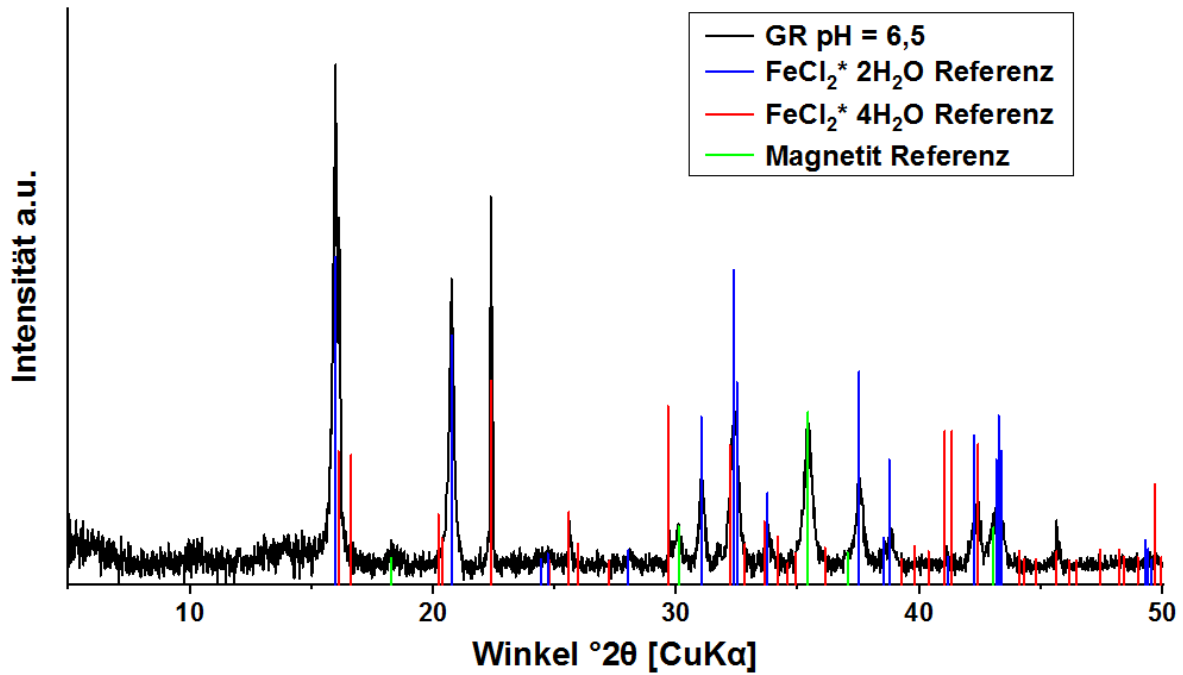
USE SOLUTION 1; USE EXCHANGE 1; Reaction 1; NaCl 0.0205; NaI 1.45e-5; EQUILIBRIUM_PHASES; fix_pH -8.5 NaOH; END;
USE SOLUTION 1; USE EXCHANGE 1; Reaction 1; NaCl 0.0249; NaI 1.19e-4; EQUILIBRIUM_PHASES; fix_pH -8.5 NaOH; END;
USE SOLUTION 1; USE EXCHANGE 1; Reaction 1; NaCl 0.0241; NaI 1.46e-3; EQUILIBRIUM_PHASES; fix_pH -8.5 NaOH; END;
USE SOLUTION 1; USE EXCHANGE 1; Reaction 1; NaCl 0.0204; NaI 1.24e-2; EQUILIBRIUM_PHASES; fix_pH -8.5 NaOH; END;
USE SOLUTION 1; USE EXCHANGE 1; Reaction 1; NaCl 0.0381; NaI 1.46e-1; EQUILIBRIUM_PHASES; fix_pH -8.5 NaOH; END;

USE SOLUTION 1; USE EXCHANGE 1; Reaction 1; NaCl 5.00; NaI 1.31e-5; EQUILIBRIUM_PHASES; fix_pH -7.5 NaOH; END;
USE SOLUTION 1; USE EXCHANGE 1; Reaction 1; NaCl 5.00; NaI 1.09e-4; EQUILIBRIUM_PHASES; fix_pH -7.5 NaOH; END;
USE SOLUTION 1; USE EXCHANGE 1; Reaction 1; NaCl 5.00; NaI 1.32e-3; EQUILIBRIUM_PHASES; fix_pH -7.5 NaOH; END;
USE SOLUTION 1; USE EXCHANGE 1; Reaction 1; NaCl 5.00; NaI 1.14e-2; EQUILIBRIUM_PHASES; fix_pH -7.5 NaOH; END;
USE SOLUTION 1; USE EXCHANGE 1; Reaction 1; NaCl 5.00; NaI 1.32e-1; EQUILIBRIUM_PHASES; fix_pH -7.5 NaOH; END;

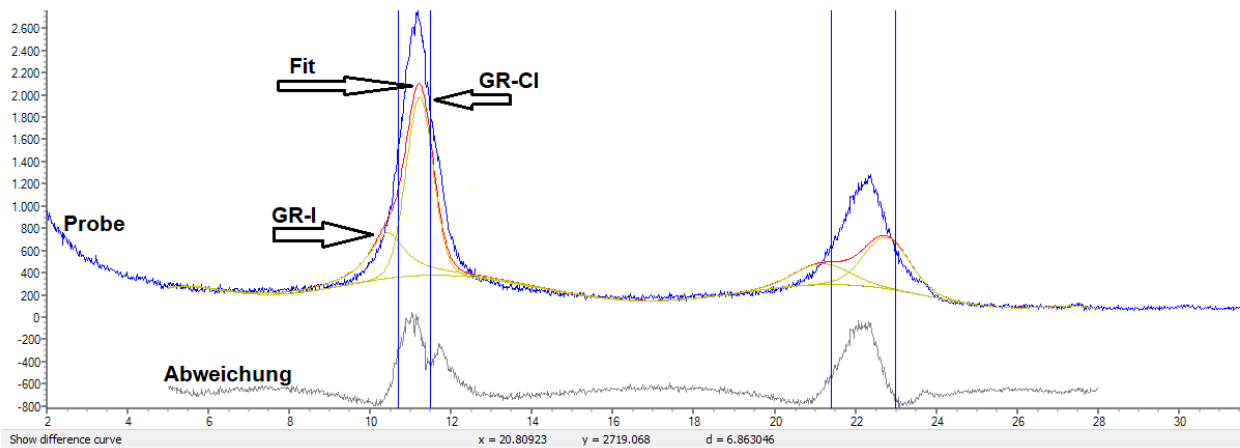
USE SOLUTION 1; USE EXCHANGE 1; Reaction 1; NaCl 5.00; NaI 1.31e-5; EQUILIBRIUM_PHASES; fix_pH -8.5 NaOH; END;

```





**Abbildung A 2:** Diffraktogramm von einer GR-Cl Probe bei pH = 6,5 durch Zugabe von HCl.



**Abbildung A 3:** Modellierung eines GR-Cl<sub>0,5</sub>-I<sub>0,5</sub>-Diffraktogramms. Gezeigt wird die GR-Cl<sub>0,5</sub>-I<sub>0,5</sub>-Probe (blau), die beiden Endglieder GR-Cl und GR-I (gelb) sowie der Fit (rot). Der graue Verlauf zeigt die Abweichung zwischen dem Fit und der GR-Cl<sub>0,5</sub>-I<sub>0,5</sub>-Probe; diese sollte idealerweise horizontal verlaufen. Die vier waagrechten blauen Linien zeigen den Bereich, in dem das Modell mit dem Experiment übereinstimmen soll. Hierbei wurde die Amplitude von beiden GR-Endgliedern zueinander als Variable gesetzt. Der errechnete Fit weicht sehr stark von dem Diffraktogramm der Probe ab und deutet somit nicht auf ein Proben-Diffraktogramm, das aus den beiden GR-Endgliedern besteht.

## 8.2 Makro zur Modellrechnung: Ternäres System aus Kapitel 4.8.3

Um die umfassende Rechenfolge jedes einzelnen binären Systems zu vereinfachen, wurden in Microsoft® Excel die entsprechenden Formeln eingetragen und ein Makro programmiert. Auf dem ersten Tabellenblatt werden die gewünschten Eingangswerte eingetragen (orangefarbene Felder) und im unteren Teil die entsprechenden Ergebnisse angezeigt. A und B dienen nur zur Übergabe von Zwischenwerten innerhalb der Rechnung.

EINGANGSWERTE		in mol/L				
c(Cl) =	0,041				log K(X <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) =	-159,4
c(I) =	1,50E-05				log K(X <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) =	-159,51
c(SO <sub>4</sub> ) =	0,018	DARF NICHT NULL SEIN			log K(X <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ) =	-159,05
Menge an GR =	0,025					
K (Cl/I) =	0,5				a <sub>0</sub> (Cl/SO <sub>4</sub> ) =	1,1
					a <sub>0</sub> (I/SO <sub>4</sub> ) =	1,1
A=	1,3819				Menge an GR-SO <sub>4</sub>	1,23E-02 mol/L
B=	2,23823E-08				Menge an GR-Cl	3,39E-04 mol/L
X(I) =	1,72E-06	Entspricht dem Anteil von GR <sub>2</sub> -I <sub>2</sub> im GR				
X(SO <sub>4</sub> ) =	0,999998282	Entspricht dem Anteil von GR <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> im GR				
Menge I in GR:	8,59E-08	mol/L				
Sorption von I im GR	0,57%					
<b>ERGEBNISSE</b>						
x(SO <sub>4</sub> ) =	0,9864598					
x(Cl) =	0,0135402					
X(I) von Cl/I =	1,8214E-04	<b>Sorption von I an GR-Cl</b>		6,16559E-08		
X(Cl) von Cl/I =	9,9982E-01	<b>rel. Sorption I an GR-Cl</b>		0,41%		
		<b>Sorption von I an GR-SO<sub>4</sub></b>		1,32448E-09		
		<b>rel. Sorption I an GR-SO<sub>4</sub></b>		0,01%		
		<b>Gesamtmenge I im GR</b>		6,29804E-08		
		<b>rel. Gesamtsorption</b>		0,42%		

**Abbildung A 4:** 1. Tabellenblatt „Übersicht“ zur Berechnung des ternären Modells.

Auf den nachfolgenden Seiten werden die Teilrechnungen durchgeführt. Die Daten werden stets aus dem ersten Tabellenblatt übernommen. Für die Berechnung des Cl/SO<sub>4</sub>-Verhältnisses wird die **Gleichung (4.10)** eingegeben und mit Excel eine Zielwertsuche nach der gesuchten Variablen  $X_{SO_4}$  (gelb markiert) durchgeführt. Dies bedeutet, dass Excel die Gleichung selbstständig löst. Um hierbei die Zielwertsuche zu vereinfachen, wurde ein Makro geschrieben

**(Code 1).** Bei der Anwendung des Makros ist zu beachten, dass dieses nach jeder Eingangswertveränderung unter dem Menüpunkt „Entwicklertools – Makros“ neu gestartet werden muss, da sonst keine korrekten Ergebnisse erhalten werden.

	EINGANGSWERTE	in mol/L			log K(X2Cl2) =	-159,4		
	c(Cl) =	0,041			log K(X2SO4) =	-159,51		
	c(I) =	0,000015			log K(X2I2) =	-159,05		
	c(SO4) =	0,018						
	Menge an GR =	0,025			a0 (Cl/SO4) =	1,1		
	K (Cl/I) =	0,5						
A=	1,20E-01							
B=	0,04004712							
	Gleichung	0,040025122	# hier Zielwertsuche machen mit Zielzelle C16, Zielwert B15 und veränderbare Zelle B19					
x(SO4) =	0,9864598							
x(Cl)=	0,0135402							

**Abbildung A 5:** 2. Tabellenblatt „Cl.SO4“ zur Berechnung des ternären Modells.

```
Sub Zielsuche()
  Sheets("Cl.SO4").[c16].GoalSeek Goal:=Sheets("Cl.SO4").[b15],
  ChangingCell:=Sheets("Cl.SO4").[b19]
End Sub
```

**Code 1:** Makro zum automatischen Starten und Auswählen der Zielwertsuche. Hier werden die entsprechenden Felder der Zielzelle dem Zielwert und der veränderbaren Zelle zugewiesen.

Auf dem dritten Tabellenblatt wird das Cl/I-Verhältnis berechnet. Die **Gleichung (4.12)** setzt eine gleichbleibende Iodidkonzentration voraus. Dies ist nur bei sehr geringen Sorptionsraten gegeben. Bei einer großen Sorption von I<sup>-</sup> an GR-Cl nimmt die Konzentration von I<sup>-</sup> ab. Daher muss hier für  $c(I) = c_0(I) - c(GR - I)$  eingesetzt werden. Dies hat eine iterative\* Rechnung zur Folge. In Excel wurde die *maximale Iterationszahl* auf 100 und die *maximale Änderung* auf 0,0001 festgelegt. Dementsprechend wird die Rechnung entweder beendet, wenn

\* sich schrittweise in wiederholten Rechengängen der exakten Lösung annähernd

vor der 5. Nachkommastelle keine Änderungen mehr im Ergebnis auftreten oder anderenfalls wenn 100 Wiederholungen durchgeführt worden sind.

Auf dem letzten Tabellenblatt wurde mit **Gleichung (4.11)** das I/SO<sub>4</sub>-Verhältnis berechnet. Anders als bei der Berechnung des Cl/I-Verhältnisses wird hier im Rahmen einer Näherung davon ausgegangen, dass die geringe Menge an sorbiertem I im GR-SO<sub>4</sub> keinen signifikanten Einfluss auf die Konzentration von I in der Lösung hat. Dabei wurde die bereits sorbierte Menge von I an GR-Cl berücksichtigt und entsprechend von der in der Lösung verfügbaren Menge subtrahiert.

	EINGANGSWERTE	in mol/L			log K(X <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) =	-159,4
	c(Cl) =	0,041			log K(X <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) =	-159,51
	c(I) =	0,000015			log K(X <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ) =	-159,05
	c(SO <sub>4</sub> ) =	0,018				
	Menge an GR =	0,025			a <sub>0</sub> (I/SO <sub>4</sub> ) =	1,1
	K (Cl/I) =	0,5				
	c(I)ist	1,49383E-05			Menge an GR-SO <sub>4</sub>	0,012330747 mol/L
	Hier wird die tatsächliche c(I) genommen (bereits sorbierte Mengen an GR-Cl wurden abgezogen)					
A=	3,58E-08					
B=	1,07E-07					
	Gleichung	1,07413E-07				
x(SO <sub>4</sub> ) =	1,00E+00					
x(I) =	1,07413E-07					
			1,3245E-09	Sorption von I an GR		
			0,01%	Prozentualer Anteil		

**Abbildung A 6:** 4. Tabellenblatt „I.SO<sub>4</sub>“ zur Berechnung des ternären Modells. A und B dienen lediglich der Übergabe von Zwischenergebnissen.

Anhand dieser Methodik war es möglich die in **Abbildung 4.19** gezeigten Daten aufzubereiten.





## 8.3 Publikationsliste

### Publikationen

Polly, R., Finck, N., **Platte, T.**, Morelova, N., Heberling, F., Schimmelpfennig, B., Geckeis, H. First principle investigation of the incorporation of trivalent lanthanides and actinides in hydroxycarbonate and hydroxychloride green rust, *in preparation*

**Platte, T.**, Finck, N., Mangold, S., Polly, R., Geckeis, H. Retention of Iodide and Chloride by Formation of a Green Rust Solid Solution GR-Cl<sub>1-x</sub>I<sub>x</sub>: A Multiscale Approach, *Inorg. Chem.* 2021 60 (14), 10585-10595. doi:10.1021/acs.inorgchem.1c01243

Häußler, V., Amayri, S., Beck, A., **Platte, T.**, Stern, T., Vitova, T., Reich, T. Uptake of actinides by calcium silicate hydrate (C-S-H) phases. *Applied Geochemistry* 2018, 98, 426-434. doi:10.1016/j.apgeochem.2018.08.021

### Kongress- und Workshopbeiträge

**Platte, T.**, Finck, N., Polly, R., Mangold S., Geckeis H. (2020). *Interaction of Iodide with green rust and magnetite*. Goldschmidt 2020, Honolulu, USA (virtual). <https://doi.org/10.46427/gold2020.2093>

Polly, R., **Platte, T.**, Heberling, F., Finck, N., Geckeis, H. (2020). *Incorporation of iodide in hydroxychloride green rust*, Theory Frontiers in Actinide Sciences: Chemistry and Materials 2020, Santa Fe, USA.

**Platte, T.**, Polly, R., Finck, N., Mangold S., Geckeis H. (2019). *Retention of iodine by the Fe secondary phases green rust and magnetite*. Migration 2019, Kyoto, Japan.

Polly, R., Schimmelpfennig, B., Vozarova, N., **Platte, T.**, Heberling, F., Finck, N., Geckeis, H. (2019). *Density Functional Theory study on the incorporation of radionuclides in hydroxycarbonate and hydroxychloride green rust*, Migration 2019, Kyoto, Japan.

Polly, R., Schimmelpfennig, B., Vozarova, N., **Platte, T.**, Finck, N., Geckeis, H. (2019). *Incorporation of radionuclides in in hydroxycarbonate and hydroxy-chloride green rust*, ISTCP 2019, Tromso, Norway.

Stern, T., Reich, T., **Platte, T.**, Vitova, T. (2019). *M5-Kante HR-XANES Untersuchung zur Sorption von Plutonium(IV) an Kaolinit*, GDCh Jahrestagung Fachgruppe Nuklearchemie, Dresden, Germany, 2019

Polly, R., Schimmelpfennig, B., Vozarova, N., **Platte, T.**, Finck, N., Geckeis, H. (2018). *Incorporation of radionuclides in green rust*, ATAS 2018, Nice, France.

Polly, R., Schimmelpfennig, B., Vozarova, N., **Platte, T.**, Finck, N., Geckeis, H. (2018). *Incorporation of radionuclides in green rust*, STC 2018, Halle (Saale), Germany.