

Retention von Radionukliden (Nb(V), Zr(IV), Ra(II), Sn(II/IV)) an zementartigen Materialien: Quantitative und mechanistische Interpretation

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

M.Sc. Nils Huber

Referent: Prof. Dr. Horst Geckeis

Korreferent: PD. Frank Heberling

Tag der mündlichen Prüfung: 23.07.2026

Eigenständigkeitserklärung

Ich versichere hiermit, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst 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. Des Weiteren versichere ich, dass die Arbeit in ähnlicher oder gleicher Form noch keiner Prüfungskommission vorgelegt wurde.

.....
(Ort und Datum)

.....
(Unterschrift)

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde am Institut für Nukleare Entsorgung am Karlsruher Instituts für Technologie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Horst Geckeis angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Horst Geckeis für die fachkundige Betreuung, die wertvollen wissenschaftlichen Impulse sowie die kontinuierliche Unterstützung während der gesamten Promotionszeit.

Ein großer Dank gilt meinem Betreuer Herrn Dr. Xavier Gaona für die sehr gute Zusammenarbeit, die konstruktiven Diskussionen und die Geduld im Verlauf dieser Arbeit. Stets hilfreichen Gespräche, die wertvollen fachlichen Anregungen sowie der enge wissenschaftliche Austausch haben wesentlich zu deren Gelingen beigetragen.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. Marcus Altmaier für den wissenschaftlichen Austausch und die wertvollen Diskussionen.

Ich möchte mich auch bei der gesamten Analytik-Abteilung sowie dem Strahlenschutzteam bedanken. Ohne deren Unterstützung die Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Außerdem möchte ich mich bei der Abteilung Radionuklid-Speziation für die Betreuung während der Strahlzeit und die damit verbundene Auswertung bedanken. Vielen Dank auch an Herrn Dr. Krassimir Garbev (KIT-ITC) für die zahlreichen Messungen und die damit verbundenen Diskussionen, sowie an Herrn Dr. Robert Polly für die Zusammenarbeit und die wertvollen Einblicke aus der Perspektive der theoretischen Berechnungen. Ebenfalls bedanke ich mich bei allen anderen Kolleginnen und Kollegen am INE für die gemeinsame Zeit, die tollen Betriebsausflüge und den fachlichen Austausch während der zahlreichen Seminare.

This doctoral thesis was partially funded by ONDRAF-NIRAS (contract number CCHO 2015-0707/00/03). This project involved a collaboration between ONDRAF-NIRAS (Belgium), SCK-CEN (Belgium), Amphos21 (Spain), and KIT (Germany). In this context, I would like to extend special thanks to Florian Bocchese and Stéphane Brassinnes for the fruitful discussions and ongoing exchange throughout the project.

This thesis involved a cooperation with PSI-LES to model the uptake of tin on C-S-H phases using the GEMS code. Special thanks go to Dan Miron for supervising the modeling work, for many helpful discussions and insights throughout this part of the thesis, and for contributing to a very enjoyable and rewarding stay in Switzerland.

Ein besonderer Dank gilt Frau Dr. Rosa Ester Guidone für die gemeinsame Zeit während der Promotion, die zahlreichen Stunden im Labor und den intensiven wissenschaftlichen Austausch. Ebenso danke ich für die vielen bereichernden Gespräche, sowohl im Rahmen der gemeinsamen Arbeit als auch darüber hinaus.

Mein besonderer Dank geht auch an Frau Dr. Nese Çevirim-Papaioannou für die fachliche Unterstützung sowie insbesondere für das stets offene Ohr und die angenehme, von Humor geprägte Zusammenarbeit.

Ich danke Frau Dr. Sarah Duckworth sowohl für die Unterstützung im Rahmen der Arbeit als auch für die vielen Gespräche persönlicher Natur.

Ein besonderer Dank gilt dem Café de Phil und allen aktuellen sowie ehemaligen Mitgliedern, nicht nur für die gemeinsamen Kaffeepausen, Mittagessen und die Ausflüge, sondern auch für die gemeinsame Zeit und die zahlreichen bereichernden Momente.

Herzlicher Dank auch meinen Kollegen vom Fußball und den Reblandhexen, allen weiteren Freunden sowie meiner Familie für den Ausgleich zum Arbeitsalltag und die vielen unvergesslichen gemeinsamen Erlebnisse.

Von ganzem Herzen danke ich meiner Freundin, Frau Dr. Madeleine Giraud, für deine liebevolle Unterstützung, dein großes Verständnis und deine Geduld mit mir. Ohne deinen Rückhalt, deine Ermutigungen und all die vielen kleinen und großen Gesten hätte ich diesen Weg so nicht bewältigen können.

Abstract

Safety concepts for underground and near-surface nuclear waste repositories rely on a multibarrier system to limit radionuclide release. Cementitious materials play a central role in both waste stabilization and construction. Cement undergoes degradation through dissolution and precipitation of different phases. In the context of near-surface repositories, cement carbonation by atmospheric CO₂ can also impact the long-term stability and retention properties of this material. The final stage of cement degradation is dominated by calcite (CaCO₃) as aggregate material.

In repositories for low and intermediate level waste (L/ILW), solubility and sorption phenomena of radionuclides (RN) such as niobium-94 (from the neutron activation of alloyed reactor components), zirconium-93 (from neutron activation of zircaloy and a fission product of ²³⁸U), radium-226 (from the decay chain of ²³⁸U) and tin-126 (a fission product of ²³⁵U or ²³⁹Pu), are considered as key processes to accurately assess the retention / mobilization of these RN. Understanding the behavior of these radionuclides in complex systems consisting of cementitious phases, pore water, waste matrix, and other components, is of great relevance to assess their long-term behavior. This includes complexing ligands such as isosaccharinic acid (ISA, main degradation product of cellulose), or high chloride content as groundwater component or from evaporator concentrates. These components may alter RN speciation or surface properties of cement, leading to changes in RN retention.

This work focuses on these four radionuclides and investigates their sorption and solubility under conditions relevant in cement-based repositories. The impact of ISA and chloride on RN retention is assessed using systematic series of sorption experiments. Experiments were conducted in carbonated systems (pH ≈ 8.3) for Nb(V), Zr(IV) and Ra(II), and in anoxic conditions with C-S-H phases (pH ≈ 9-13) for Sn(II/IV), to account for conditions relevant to different cement degradation stages and repository concepts.

The characterization of cement pastes formed by carbonation or alteration revealed a complete phase transformation to (mostly) calcite, as well as a significantly increased specific surface area compared to unreacted cement. These solid phases and the associated equilibrated aqueous phases form the basis of subsequent solubility and sorption studies.

Very low Nb(V) concentrations ($\leq 10^{-8}$ M) were measured in oversaturation solubility experiments under weakly alkaline, Ca-containing systems. These values are well below the solubility of Nb₂O₅(s), hinting towards the formation of a new solid phase. XRD and Raman confirmed the predominance of low-crystallinity, small particle-size pyrochlore-type secondary phases (e.g., Ca₂Nb₂O₇), for which no thermodynamic data is available.

The retention of Nb(V) in calcite systems showed distribution ratios (R_d) $\approx 10^3 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ at $t = 3$ days. At longer times, R_d values increased to $> 2\cdot 10^4 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$, suggesting a fast adsorption followed by slower incorporation into the calcite structure. Carbonated cement systems exhibited stronger uptake ($R_d \approx 10^5\text{-}10^6 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$), consistently with literature on fresh cement and C-S-H phases. The impact of ISA and chloride on Nb(V) retention is relatively minor under near-neutral pH conditions. The more pronounced effect of ISA previously reported in hyperalkaline conditions ($\text{pH} \approx 13.6$) is possibly explained by the formation of stronger Nb(V)-ISA complexes in this pH-regime.

Sorption experiments with Zr(IV) targeted carbonated cement materials and fresh cement pastes. R_d values determined in carbonated cement systems were $\approx 5\cdot 10^5\text{-}10^6 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$. Similarly, the uptake of Zr(IV) by cement exhibited R_d values of $\approx 10^5 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$. This strong uptake is consistent with the strong hydrolysis of Zr(IV) and the behavior reported for other hard Lewis' acids and strongly hydrolyzing ions, e.g., Th(IV), Sn(IV) or Nb(V). Although similar estimated values were previously reported in the literature, this is the first experimental confirmation of the strong uptake of Zr(IV) under these conditions.

The uptake of Ra(II) by calcite exhibited low-to-moderate R_d values ($4\text{--}6 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$). Distribution ratios were monitored for up to 237 days and a constant retention was observed already after 3 days. This can be explained by the rapid surface adsorption or exchange with Ca^{2+} ions in the surface layer. Unlike Nb(V), there was no evidence of the possible incorporation of Ra(II) into the calcite structure. Consistent with these observations, theoretical calculations indicate that deeper incorporation of Ra^{2+} into the calcite structure is energetically very unfavorable. Neither ISA nor NaCl influenced Ra(II) retention, which is explained by the weak interaction of both anions with Ra(II).

Tin was studied under anoxic conditions in the oxidation states +II and +IV. Solubility in the pH range $\approx 9\text{--}12.8$ confirmed agreement between the Sn(II) data and NEA-TDB calculations, whereas a worse agreement was obtained for Sn(IV). Thermodynamic calculations based on standard databases predict the full predominance of Sn(IV) within the stability field of water, in disagreement with experimental observations in this work. This discrepancy aligns with recent developments by Rai, who claimed a gross error in selected $\Delta_f G^0(\text{Sn}^{4+})$ in reference databases [1]. Sorption experiments on C-S-H phases result in strong uptake even under reducing conditions. As confirmed by XAFS, this observation can be explained by the oxidative adsorption of Sn(II) by C-S-H. Adjusting Sn(IV) thermodynamic constants is required to match available sorption data under anoxic and reducing conditions with the developed CASH⁺ model. This shifts also the Sn(IV)/Sn(II) redox borderline towards less reducing conditions, in line with experimental

observations obtained in this study. These results inherently imply that Sn(IV) and Sn(II) could both be relevant in the reducing, alkaline conditions expected in L/ILW repositories.

This work provides insight into key retention processes (solubility, sorption) for relevant radionuclides (^{94}Nb , ^{93}Zr , ^{226}Ra and ^{126}Sn) in the context of cement-bases repository systems. Particular attention is paid to the degradation stage IV of cement, as well as to the influence of ISA and high chloride concentrations, and the redox behavior of tin under repository relevant conditions.

Kurzfassung

Tiefengeologische und oberflächennahe Endlagerung radioaktiver Abfälle basiert auf einem Konzept aus mehreren Barrieren, um die Freisetzung von Radionukliden zu reduzieren. Zementartige Materialien spielen sowohl bei der Abfallstabilisierung als auch als Baustoffe eine zentrale Rolle. Zementdegradation findet durch Auflösung und Ausfällung verschiedener Phasen statt. Im Zusammenhang mit oberflächennahen Endlagern kann die Karbonatisierung von Zement durch atmosphärisches CO₂ zudem die langfristige Stabilität und die Retentionseigenschaften des Materials beeinflussen. Im fortgeschrittenen Degradationsstadium von Zement dominiert Calcit (CaCO₃) als verbleibendes Aggregat.

In Endlagern für schwach- und mittelfradioaktive Abfälle (L/ILW) werden Löslichkeits- und Sorptionsphänomene von Radionukliden (RN) wie Niob-94 (aus der Neutronenaktivierung von legierten Reaktorkomponenten), Zirkonium-93 (aus der Neutronenaktivierung von Zircaloy und ein Spaltprodukt von ²³⁵U), Radium-226 (aus der Zerfallskette von ²³⁸U) und Zinn-126 (ein Spaltprodukt von ²³⁵U oder ²³⁹Pu) als Schlüsselprozesse angesehen, um die Retention bzw. Mobilisierung dieser RN zu bewerten. Das Verständnis des Verhaltens dieser Radionuklide in komplexen Systemen, die aus zementartigen Phasen, Porenwassern, Abfallmatrix und anderen Komponenten bestehen, ist für die Beurteilung ihres Langzeitverhaltens von großer Bedeutung. Dies beinhaltet die Wechselwirkung mit komplexbildenden Liganden wie Isosaccharinsäure (ISA, Hauptabbauprodukt von Cellulose) oder ein hoher Chloridgehalt, der entweder als Grundwasserkomponente oder aus Verdampferkonzentraten stammen kann. Diese Bestandteile können die Radionuklid-Speziation oder Oberflächeneigenschaften von Zement verändern, was zu Veränderungen der Radionuklid-Retention führen kann.

Diese Arbeit konzentriert sich auf die obengenannten vier Radionuklide und untersucht deren Sorption und Löslichkeit unter Bedingungen, wie sie in Endlagerkonzepten mit zementgebundenen Barrieren relevant sind. Der Einfluss von ISA und Chlorid auf die Radionuklid-Retention wird anhand einer systematischen Reihe von Sorptionsversuchen untersucht. Die Experimente wurden für Nb(V), Zr(IV) und Ra(II) in karbonatisierten Systemen (pH ≈ 8,3) sowie für Sn(II/IV) unter anoxischen Bedingungen mit C-S-H-Phasen (pH ≈ 9-13) durchgeführt, um die für verschiedene Zementdegradationsstadien und Endlagerkonzepte relevanten Bedingungen zu berücksichtigen.

Die Charakterisierung von durch Karbonatisierung bzw. Umwandlung entstandenen Zementpasten zeigten eine vollständige Phasenumwandlung mit Calcit als dominierende Phase sowie eine im Vergleich zu unreaktiertem Zement deutlich erhöhte spezifische Oberfläche. Diese

Festphasen sowie die dazugehörigen, im Gleichgewicht befindlichen wässrigen Phasen bilden die Grundlage für nachfolgende Löslichkeits- und Sorptionsuntersuchungen.

Bei Löslichkeitsexperimenten unter Übersättigungsbedingungen in schwach alkalischen, calciumhaltigen Lösungen wurden sehr niedrige Nb(V)-Konzentrationen ($\leq 10^{-8}$ M) bestimmt. Diese Werte liegen deutlich unter der Löslichkeit von $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{s})$, was auf die Bildung einer neuen Festphase hindeutet. Mittels Röntgenbeugung (XRD) und Raman-Spektroskopie konnte die Anwesenheit von sekundären Phasen vom Pyrochlor-Typ (z.B. $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) mit geringer Kristallinität und kleiner Partikelgröße nachgewiesen werden. Für eine solche Phasen liegen keine thermodynamischen Daten vor.

Die Retention von Nb(V) in Calcit-Systemen ergab bei $t = 3$ Tagen Verteilungskoeffizienten (R_d) von $\approx 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$. Für längeren Zeiträumen stiegen die R_d -Werte auf $> 2 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ an. Dies deutet auf eine schnelle Adsorption, gefolgt von einem langsameren Einbau in die Calcit-Struktur hin. Karbonatisierte Zementsysteme zeigten eine stärkere Nb(V) Aufnahme (R_d -Werte von $\approx 10^5$ - $10^6 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$), was mit der Literatur zu frischem Zement und C-S-H-Phasen übereinstimmt. Der Einfluss von ISA und Chlorid auf die Nb(V)-Retention ist unter nahezu neutralen pH-Bedingungen relativ gering. Der zuvor bei hyperalkalischen Bedingungen ($\text{pH} \approx 13,6$) beobachtete stärkere Effekt von ISA lässt sich möglicherweise durch die Bildung stärkerer Nb(V)-ISA-Komplexe in diesem pH-Bereich erklären.

In Sorptionsversuchen mit Zr(IV) wurden karbonatisierte Zementmaterialien sowie frische Zementpasten untersucht. Die in den karbonatisierten Zementsystemen ermittelten R_d -Werte lagen bei $\approx 5 \cdot 10^5$ bis $10^6 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$. Ebenso ergab die Aufnahme von Zr(IV) an Zement vergleichbare R_d -Werte mit $\approx 10^5 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$. Diese starke Aufnahme steht im Einklang mit der starken Hydrolyse von Zr(IV) sowie dem für andere harte Lewis-Säuren und stark hydrolysierende Ionen, beispielsweise Th(IV), Sn(IV) oder Nb(V), berichteten Verhalten. Obwohl ähnliche Werte bereits in der Literatur abgeschätzt wurden, ist dies die erste experimentelle Bestätigung der starken Aufnahme von Zr(IV) unter diesen Bedingungen.

Die Aufnahme von Ra(II) in Calcit-Systemen wies niedrige bis mäßige R_d -Werte (4 - $6 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$) auf. Die Verteilungskoeffizienten wurden für Experimente bis zu 237 Tage bestimmt und wies bereits nach drei Tagen auf eine konstante Retention hin. Dies lässt sich durch schnelle Oberflächenadsorption oder einem Austausch mit Ca^{2+} -Ionen in der Oberflächenschicht erklären. Im Gegensatz zu Nb(V) gab es keine Hinweise auf einen möglichen Einbau von Ra(II) in die Calcit-Struktur. In Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen deuten theoretische Berechnungen darauf hin, dass ein tieferer Einbau von Ra^{2+} energetisch sehr ungünstig ist. Weder

ISA noch NaCl beeinflussen die Ra(II)-Retention, was durch die schwache Wechselwirkung beider Anionen mit Ra(II) erklärt werden kann.

Zinn wurde unter anoxischen Bedingungen in den Oxidationsstufen +II und +IV untersucht. Die Löslichkeit im pH-Bereich von ≈ 9 -12,8 bestätigt die Konsistenz der Sn(II)-Daten und den Berechnungen auf Basis der NEA-TDB, während für Sn(IV) eine geringere Übereinstimmung festgestellt wurde. Thermodynamische Berechnungen auf der Grundlage von Standarddatenbanken sagen eine vollständige Dominanz von Sn(IV) innerhalb des Stabilitätsfeldes von Wasser voraus. Dies steht im Widerspruch zu den experimentellen Beobachtungen dieser Arbeit. Diese Ergebnisse stehen jedoch im Einklang mit den jüngsten Erkenntnissen von Rai *et al.*, die auf einen groben Fehler beim ausgewählten Wert für $\Delta_f G^0(\text{Sn}^{4+})$ in der Referenzdatenbank hinweisen [1]. Sorptionsversuche an C-S-H-Phasen zeigten selbst unter reduzierenden Bedingungen eine starke Aufnahme. Wie durch XAFS bestätigt, lässt sich diese Beobachtung durch eine oxidative Adsorption von Sn(II) an C-S-H-Phasen erklären. Eine Anpassung der thermodynamischen Konstanten von Sn(IV) ist erforderlich, um die vorliegenden Sorptionsdaten unter anoxischen und reduzierenden Bedingungen mit dem entwickelten CASH⁺-Modell in Einklang zu bringen. Dies verschiebt zudem die Sn(IV)/Sn(II)-Redoxgrenze zu höheren Eh-Werten und damit in Richtung oxidierender Bedingungen, was mit den in dieser Studie erhaltenen experimentellen Beobachtungen konsistent ist. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass in Endlagern für L/ILW sowohl Sn(IV) als auch Sn(II) unter den zu erwartenden reduzierenden, alkalischen Bedingungen relevant sein könnten.

Diese Arbeit liefert Einblicke in zentrale Retentionsprozesse (Löslichkeit, Sorption) für relevante Radionuklide (⁹⁴Nb, ⁹³Zr, ²²⁶Ra und ¹²⁶Sn) im Kontext von Endlagersystemen mit zementgebundenen Barrieren. Besonderes Augenmerk wird auf die Zementdegradationsstufe IV, auf den Einfluss von ISA und von hohen Chlorid-Konzentrationen sowie auf das Redoxverhalten von Zinn unter endlagerrelevanten Bedingungen gelegt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Hintergrund der Arbeit.....	1
1.2	Zementzusammensetzung	3
1.2.1	Zementdegradation.....	6
1.3	Komplexbildner in radioaktivem Abfall	7
1.4	Aquatische Chemie und Thermodynamik von Metallionen.....	9
1.5	Sorptionsprozesse.....	12
1.6	Niob.....	13
1.7	Zirkonium.....	14
1.8	Radium	15
1.9	Zinn	16
1.10	Modellierung von Retentionsprozessen	18
1.10.1	CASH ⁺ und <i>Gibbs Energy Minimization Software</i>	18
1.11	Motivation der vorliegenden Dissertation.....	20
2	Experimenteller Teil.....	23
2.1	Verwendete Chemikalien und analytische Methoden.....	23
2.1.1	Verwendete Radiotracer	24
2.1.1.1	Zirkonium und Niob	24
2.1.1.2	Radium.....	24
2.1.2	Analysemethoden für die Charakterisierung der Festphasen	24
2.1.2.1	Röntgen-Pulverdiffraktometrie.....	25
2.1.2.2	Raman-Spektroskopie.....	26
2.1.2.3	Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (IR-ATR)	26
2.1.2.4	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)	27
2.1.2.5	Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (SEM-EDS).....	27

2.1.2.6	Brunauer-Emmett-Teller-Analyse (BET)	28
2.1.2.7	Alkalischer Aufschluss	28
2.1.3	Analyse der wässrigen Phasen.....	28
2.1.3.1	Bestimmung der Aktivität in Lösung.....	28
2.1.3.2	Elementanalyse der wässrigen Phase	29
2.1.3.3	pH-Messungen	29
2.1.3.4	Eh-Messungen	30
2.2	Synthese von zementartigen Materialien.....	30
2.2.1	C-S-H Phasen	30
2.2.2	Karbonatisierter Zement	31
2.3	Porenwassersynthese und Analyse	31
2.4	Löslichkeitsexperimente.....	32
2.4.1	Löslichkeit von Nb(V) in mit Calcit- und karbonatisierter Zementpaste- äquilibriertem Wasser.....	32
2.4.2	Sn(II)- und Sn(IV)-Löslichkeitsexperimente.....	33
2.5	Sorptionsexperimente.....	33
2.5.1	Niob-Sorptionsversuche: Binäre, ternäre und quaternäre Systeme	34
2.5.2	Radium-Sorptionsversuche: Binäre, ternäre und quaternäre Systeme.....	35
2.6	Theoretische und thermodynamische Berechnungen	37
2.6.1	Inkorporation von Barium und Radium in Calcit	37
2.6.2	Modellierung der Retention von Zinn an C-S-H-Phasen mittels GEMS.....	37
3	Ergebnisse und Diskussion.....	41
3.1	Zement Charakterisierung	41
3.1.1	Zementpaste.....	41
3.1.1.1	CEM I und karbonatisierter CEM I	42
3.1.1.2	CEM III/C und karbonatisierter CEM III/C.....	46
3.1.2	Calcit.....	48
3.1.3	Porenwasser	49

3.1.4	Zusammenfassung	50
3.2	Niob.....	52
3.2.1	Löslichkeit von Nb(V).....	52
3.2.1.1	Charakterisierung der Festphase von Nb(V) in mit Calcit und karbonatisierter Zementpaste äquibrierter Lösung	54
3.2.1.1.1	Raman-Spektroskopie	54
3.2.1.1.2	XRD- und Rietveld-Analyse	60
3.2.2	Sorption von Nb(V) an Calcit und karbonatisierter Zementpaste in Abwesenheit von ISA	62
3.2.3	Sorption von Nb(V) an Calcit und karbonatisierter Zementpaste in Gegenwart von ISA und Chlorid	67
3.2.4	Zusammenfassung	72
3.3	Zirkonium.....	75
3.3.1	Sorptionsexperimente von Zr(IV) an zementartigen Festphasen	75
3.3.2	Zusammenfassung	76
3.4	Radium	78
3.4.1	Sorption von Ra(II) an Calcit in Abwesenheit von ISA.....	78
3.4.2	DFT-Berechnungen.....	82
3.4.2.1	Einbau von Ba(II) und Ra(II) in die Bulkstruktur von Calcit.....	82
3.4.2.2	Einbau von Ba(II)/Ra(II) in die (104)-Oberfläche.....	84
3.4.2.3	Sorption von Ra(II) durch Calcit in Gegenwart von ISA und Natriumchlorid	85
3.4.3	Zusammenfassung	87
3.5	Zinn	89
3.5.1	Löslichkeitsexperimente und Charakterisierung der Festphasen	89
3.5.1.1	Löslichkeitsexperimente mit Sn(II)	89
3.5.1.2	Löslichkeitsexperimente mit Sn(IV).....	93
3.5.2	Sorptionsexperimente von Sn(II) und Sn(IV) an C-S-H-Phasen.....	96

3.5.3	Modellierung der Zinn Sorption in anoxischen und reduzierenden Systemen	99
3.5.4	Zusammenfassung	103
4	Zusammenfassung.....	107
5	Literaturverzeichnis.....	111
6	Anhang	121
7	Publikationsliste	185

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung des Abfallklassifizierungssystems der IAEA. Modifiziert nach IAEA [3].	2
Abbildung 2: Stufen der Zementdegradation in Abhängigkeit der Porenwasserzyklen und des pH-Wertes. Modifiziert nach Ochs <i>et al.</i> [11].	7
Abbildung 3: Wässrige Speziation von Niobium berechnet mit Spana Medusa [68] unter Verwendung der ThermoChimie Datenbank v13a [69] für den pH-Bereich von 1-13 und einer Ionenstärke von $I = 0.1$ M.	14
Abbildung 4: Schematische Darstellung von C-S-H Phasen (defekter Tobermorit) und den drei Sn-haltigen Endglieder die für die thermodynamische Modellierung verwendet wurden. Die Calciumoxid-Schicht ist zusammen mit zwei Silizium-Tetraedern dargestellt, die die dimere Einheit (DU), die brückenbildenden Tetraederstellen (BT) und die Zwischenschicht (IL) bilden. Modifiziert nach Yan <i>et al.</i> [116].	39
Abbildung 5: SEM-EDS-Phasenkarte: (a) nicht karbonatisierter CEM I mit C-S-H/C ₃ S/C ₂ S/AFm (hellgrün), Ca(OH) ₂ (blau), Ettringit/Gips (türkis), Mg/Ca-Hydrotalcit (rot), Kaolinit (grün) und (b) karbonatisierter CEM I mit Calcit/SiO ₂ (blau), SiO ₂ /Larnit (gelb), MgCO ₃ (grün), CaSO ₄ (pink) [103].	43
Abbildung 6: Rietveld-Diagramm und quantitative Analyse karbonatisierten Zementpaste.	43
Abbildung 7: IR-ATR Spektrum von karbonatisierter Zementpaste im Vergleich zu einzelnen Spektren von Calcit, C-S-H mit niedrigem Ca/Si Verhältnis, SiO ₂ -Gel und Gips.	45
Abbildung 8: (a) Raman-Bild der Verteilung der Hauptphasen in der karbonatisierten Zementpaste; (b) Entsprechendes topografisches Bild desselben Bereichs; (c) Tabelle der Bandpositionen und FWHM von zwei verschiedenen Calcit-Arten (reiner Calcit und „Ankerit“); (d) Spektren der Hauptbestandteile im Raman-Bild.	46
Abbildung 9: SEM-EDS-Phasenkarten: (a) unkarbonatisierter CEM III/C mit C-S-H (grün), C ₃ S/C ₂ S/C ₃ A (blau), Mg/Ca-Hydrotalcit (orange), Ettringit/Gips (türkis), Mg(OH) ₂ (rot) und (b) karbonatisierter CEM III/C mit Calcit/SiO ₂ (türkis), CaCO ₃ (blau), SiO ₂ /Al(OH) ₃ /Ca _x · _s Mg _{x+δ} (CO ₃) ₂ (orange), CaSO ₄ (pink) [103].	47
Abbildung 10: (a) XRD-Spektrum und (b) SEM-Bild des kommerziell erhältlichen Calcits. Referenzmuster für Calcit sind als rote Dreiecke dargestellt (PDF 05-0586).	48
Abbildung 11: Porenwasserzusammensetzung, die sich im Gleichgewicht mit den verwendeten C-S-H-Phasen einstellt. Die durchgezogene Linien entsprechen den Ca-(schwarz) und Si-(rot) Konzentrationen in der wässrigen Phase, die unter Verwendung des CASH ⁺ -Kernmodells (Ca-	

Si-H ₂ O) [91] und unter Verwendung des cemdata18 Datensatzes berechnet wurden [127]. Nicht ausgefüllte Symbole entsprechen Ca-/Si-Konzentrationen in Lösungen, die im Gleichgewicht mit C-S-H-Phasen vorliegen (aus [100]; Gefüllte Symbole entsprechen denen im Kontakt mit der C-S-H-Phase 1,5 die für XAS-Messungen verwendet wurden (siehe Abschnitt 3.5.2).	50
Abbildung 12: Nb(V)-Löslichkeitsexperimente unter Übersättigungsbedingungen in mit Calcit und karbonatisierter Zementpaste äquibrierter Lösung (farbige Symbole) und Vergleich mit den Daten aus Yamaguchi <i>et al.</i> (Systeme mit $8 \leq \text{pH} \leq 11$ und $10^{-3} \text{ M} \leq [\text{Ca}] \leq 0,1 \text{ M}$) [129]. Thermodynamische Berechnungen für Nb ₂ O ₅ (s) und NaNbO ₃ (s) wurden bei I = 0,01 M unter Verwendung der ThermoChimie-Datenbank Version v13a [69] durchgeführt. Unsicherheiten in den experimentellen Daten wurden als das Zweifache der Standardabweichung unabhängiger Messungen berechnet. Der graue Bereich zeigt die Nachweisgrenze der wässrigen Nb(V)-Konzentration.	53
Abbildung 13: Gemittelte Raman-Spektren ausgewählter Feststoffe der Löslichkeitsexperimente in mit Calcit (C1-C3) und karbonatisierter Zementpaste (CC1-CC2) äquilibriertem Wasser. Raman-Spektren von Frankonit (NaNb ₂ O ₅ (OH)·3H ₂ O, R110185), Hochelagait (CaNb ₄ O ₁₁ ·8H ₂ O, R110182), Lueshit (NaNbO ₃ , R090025), Pyrochlor (Ca ₂ Nb ₂ O ₇ , R060151) und Hydropyrochlor (((H ₂ O,□) ₂ Nb ₂ (O,OH) ₆ (H ₂ O), R060980) wurden zum Vergleich angegeben.	55
Abbildung 14: Raman-Spektren im Bereich der HOH-Biege- (1400-2000 cm ⁻¹) und OH-Streckungsmoden (3100-3800 cm ⁻¹).	59
Abbildung 15: XRD-Muster der Löslichkeitsproben C1, C2, C3 und CC1, CC2. Die Diffraktogramme sind um den Beitrag der Probenhalter korrigiert.	60
Abbildung 16: Verfeinerung des XRD-Musters der Probe C3 mit WPPR (Rietveld-Methode) unter Verwendung der Struktur von Charleshatchettit. (a) Die Struktur wird entlang [101] gezeigt, wobei die Netzebenen (20-4 und 004) zusammen mit (220) und (020) (nicht gezeigt) zur Streuung um 3,2 Å beitragen. (b) WPPD(Le-Bail) von Probe C3 unter Verwendung der HKL-Phase mit der Raumgruppe <i>Fd-3m</i> und einem Gitterparameter von 11 Å. Die Einfügung zeigt die Struktur von kubischem Pyrochlor (ICSD 41857) entlang [01-1]. Die Atome sind wie folgt gefärbt: Nb-rot, Ca-gelb, O-blau. Die Netzebenen (222) und (-222), die für die Streuung bei 3,2 Å verantwortlich sind, und diejenigen von (622), die zur Streuung um 1,7 Å (45-55 2theta) beitragen, sind ebenfalls dargestellt.	62
Abbildung 17: Kinetik der Sorption von Nb(V) an Calcit und karbonatisierter Zementpaste. Die anfängliche Nb(V)-Konzentration (als ⁹³ Nb + ⁹⁵ Nb) beträgt für alle Systeme 1,0·10 ⁻⁹ M: (a) R _d -Werte ausgedrückt in L·kg ⁻¹ ; (b) R _d -Werte normiert in Bezug auf die spezifische Oberfläche der verwendeten Materialien ausgedrückt in L·m ⁻² . [LOD]: Nachweisgrenze.	64

Abbildung 18: Sorptionsisothermen für die Sorption von Nb(V) an Calcit, karbonatisierte Zementpaste (CEM I & CEM III/C) und an C-S-H 1,4 (Jo et al. [44]). Alle Experimente wurden bei $S/L = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ durchgeführt. Nb(V) wurde als Kombination aus ^{93}Nb und ^{95}Nb zugegeben. Der blaue Bereich definiert den Bereich der Nb(V)-Konzentration, die nach 3 Tagen in den Löslichkeitsexperimenten bei pH 8,3 und $[\text{Ca}] \approx 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ bestimmt wurden. Die gestrichelten horizontalen Linien markieren die Konzentration von ^{93}Nb im karbonatisierten Zement (siehe Abschnitt 3.1.1). 65

Abbildung 19: Überblick über die Verteilungskoeffizienten für die Sorption von Nb(V) an unterschiedliche Festphasen. Die in dieser Arbeit erhaltenen Werte für Calcit und karbonatisierter Zementpaste, sowie in der Literatur angegebenen Werte für CEM III/C und C-S-H 1.4 [43], NRVB [162], CEM I, CEM V und C-S-H [77], OPC [163], oder CEM I [57]. Das rote Rechteck in der Abbildung zeigt die Ober- und Untergrenze der geschätzten R_d -Werte in Ochs *et al.* [11]. 67

Abbildung 20: Einfluss von ISA auf die R_d -Werte für die Sorption von Nb(V) an Calcit, karbonatisierter Zementpaste (karb. CEM I & karb. CEM III/C) und Zementpaste CEM I [57]. Alle Experimente wurden bei $S/L = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ und $[\text{Nb(V)}]_{\text{tot}} = 10^{-9} \text{ M}$ durchgeführt. 68

Abbildung 21: (a) Einfluss von ISA auf die Löslichkeit von $\text{CaCO}_3(\text{cr})$ bei pH = 8,3 und $[\text{C}]_{\text{tot}} = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. (b) Ca-Speziation in Gegenwart von $[\text{ISA}]_{\text{tot}} = 10^{-6}$ - 10^{-1} M . Die thermodynamischen Berechnungen wurden unter Verwendung der ThermoChimie-Datenbank durchgeführt [69]... 69

Abbildung 22: Einfluss der Reihenfolge der ISA-Zugabe. Entwicklung der R_d -Werte für die Sorption von Nb(V) durch karbonatisierte CEM III/C-Paste im Zeitverlauf. Grüne Symbole zeigen die Reihenfolge der Zugabe für die in Abbildung 21 beschriebenen ternären-Sorptionsversuche. Blaue Symbole zeigen Versuche, bei denen ISA vor dem Radionuklid zugegeben wurde. Alle Experimente wurden bei $[\text{ISA}]_{\text{tot}} = 0,01 \text{ M}$, $S/L = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ und $[\text{Nb(V)}]_{\text{tot}} = 10^{-9} \text{ M}$ durchgeführt. 70

Abbildung 23: Entwicklung der R_d -Werte (in $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$) für die Sorption von Nb(V) durch Calcit, karbonatisierte Zementpaste und Zementpaste CEM I [57] bei steigenden Chlorid-Konzentrationen. (a) in Abwesenheit von ISA; (b) in Gegenwart von $[\text{ISA}]_{\text{tot}} = 0,01 \text{ M}$. Alle Experimente wurden bei $S/L = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ und $[\text{Nb(V)}]_{\text{tot}} = 10^{-9} \text{ M}$ durchgeführt. 72

Abbildung 24: Entwicklung der Ca-Konzentration in mit Calcit äquilibriertem Wasser bei steigender $[\text{Cl}^-]_{\text{tot}}$, einschließlich der Ca-Konzentration bei $[\text{ISA}]_{\text{tot}} = 0,01 \text{ M}$. Thermodynamische Berechnungen für $\text{CaCO}_3(\text{s})$ unter Verwendung von Daten aus der ThermoChimie-Datenbank v13a [69]. 72

Abbildung 25: Überblick über die in dieser Arbeit ermittelten Verteilungskoeffizienten für die Sorption von Zr(IV) an Calcit, karbonatisierter Zementphase (CEM I und CEM III/C), CORI

(PC)-Zement, sowie aus einer vorangegangenen Arbeit an C-S-H-Phasen [168] und Werte aus der Literatur für CEM I, CEM V, C-S-H-Phasen [77] und NRVB [78].	76
Abbildung 26: Kinetik der Sorption von Ra(II) durch Calcit. Die anfängliche Ra(II)-Konzentration (als ^{226}Ra) beträgt für alle Systeme $1,2 \cdot 10^{-8}$ M. R_d -Werte sind in $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ angegeben. Die roten gestrichelten Linien geben die von Ochs <i>et al.</i> [11] angegebenen Unter- und Obergrenzen für die Ra(II)-Sorption in der Zementdegradationsstufe IV an.	79
Abbildung 27: Sorptionsisothermen für die Sorption von Ra(II) an Calcit. Die Experimente wurden bei $S/L = 10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (schwarz) und bei $S/L = 50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (rot) durchgeführt. Leere Symbole zeigen beispielhaft in der Literatur angegebene Sorptionsdaten für die Sorption von Ni und Cd an Calcit [171].	80
Abbildung 28: Überblick der literaturbekannten Verteilungskoeffizienten für die Sorption von Ra(II), inklusive der in dieser Arbeit erhaltenen R_d -Werte für Calcit (rotes Dreieck (3 Tage) und blaues Quadrat (237 Tage), OCP [177], HCP, C-S-H, Ba/Sr an Calcit [79]. Das rote Rechteck definiert die Unter- und Obergrenze der von Ochs <i>et al.</i> [11] abgeschätzten R_d -Werte.	82
Abbildung 29: Einbau von Radium in die erste Schicht von Calcit ($n = 1$) durch den Austausch von Ra^{2+} zu Ca^{2+} . Dabei sind Calciumatome (grün), Kohlenstoffatome (lila), Sauerstoffatome (blau) und Radiumatome (magenta) dargestellt.	85
Abbildung 30: Einfluss von ISA auf die R_d -Werte für die Sorption von Ra(II) an Calcit. Alle Experimente wurden bei $S/L = 50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ und $[\text{Ra(II)}]_{\text{tot}} = 1,2 \cdot 10^{-8}$ M durchgeführt.	86
Abbildung 31: Entwicklung der R_d -Werte für die Sorption von Ra(II) an Calcit bei steigender Natriumchlorid-Konzentration: (a) in Abwesenheit von ISA; (b) in Gegenwart von $[\text{ISA}]_{\text{tot}} = 0,01$ M. Alle Experimente wurden bei $S/L = 50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ und $[\text{Ra(II)}]_{\text{tot}} = 1,2 \cdot 10^{-8}$ M durchgeführt.	87
Abbildung 32: Untersättigungslöslichkeitsexperimente von Sn(II) in Systemen mit 0,1 M NaCl (schwarz), 0,02 M CaCl_2 (rot), 2 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (blau) und 2 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 0,02$ M CaCl_2 (grün) in einem pH_m Bereich von 9 - 13. Sn(II) wurde als SnO(s) hinzugefügt, welches aus SnCl_2 hergestellt wurde.	90
Abbildung 33: Berechnetes Pourbaix-Diagramm von Sn(IV)/Sn(II) unter Einbeziehung von Festphasen (blau) und nur wässriger Spezies (grün) sowie unter Verwendung der NEA-TDB-Datenauswahl [85]. Rote gestrichelte Linien zeigen den Stabilitätsbereich von Wasser. Ergebnisse der Löslichkeitsexperimente mit NaCl (schwarz), NaCl- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (blau), CaCl_2 (rot) und CaCl_2 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (grün). Die Berechnungen wurden bei $[\text{Sn}]_{\text{tot}} = 10^{-5}$ M und $I = 0.1$ M durchgeführt.	91
Abbildung 34: Röntgenbeugungsmuster ausgewählter Löslichkeitsproben für Sn(II) einschließlich der Referenzspektren von SnO (PDF 01-0902), CaSn(OH)_6 (PDF 09-0030) und $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ (PDF 84-2157) [100].	92

Abbildung 35: XANES-Spektren von ausgewählte Feststoffen die während den Löslichkeitsexperimenten unter reduzierenden Bedingungen erhalten wurden (Sn(II)), einschließlich der Referenzmaterialien von SnO(cr) und SnO ₂ (cr).....	93
Abbildung 36: Löslichkeitsexperimente bei Untersättigungsbedingungen von Sn(IV) in Systemen mit 0,02 M CaCl ₂ (rot) [100], in 0,1 M CaCl ₂ (grüner leerer Kreis), 1 M CaCl ₂ (grüner halb-leerer Kreis) und mit 3,5 M CaCl ₂ (grüner voller Kreis) in einem pH _m Bereich von 9 bis 12,8, einschließlich Löslichkeitsdaten von Rai <i>et al.</i> ohne Hintergrundelektrolyt (orange) [84] und CaSn(OH) ₆ -Löslichkeit (blau), bestimmt von Ochs <i>et al.</i> mit [Ca] = 30 mM [180].....	94
Abbildung 37: Röntgenbeugungsmuster ausgewählter Feststoffe die aus den Sn(IV)-Löslichkeitsexperimenten erhalten wurden, einschließlich Referenzspektren von SnO ₂ (PDF 77-0447) [100].....	95
Abbildung 38: EXAFS-Spektren und Fourier-Transformation eines Feststoffes der aus den Sn(IV)-Löslichkeitsexperimenten mit CaCl ₂ -Konzentration von 1,5 M erhalten wurde. Die Fourier-Transformation zeigt ebenfalls ein aufgenommenes Referenzspektrum von SnO ₂ (cr). 96	
Abbildung 39: Sorptionsisothermen von Sn(II) und Sn(IV) an C-S-H-Phasen mit einem Ca/Si-Verhältnis von 1,5 [100], einschließlich der Sorptionsisotherme für Fe(II) von Mancini <i>et al.</i> [181]......	97
Abbildung 40: XANES-Spektren der Feststoffe aus den Sn(II)-Löslichkeits- und Sorptionsexperimenten, sowie von SnO und SnO ₂ als Referenzmaterialien für die Oxidationsstufen +II und +IV, unter Verwendung der Sn-K-Kante.....	98
Abbildung 41: Sorptionsisothermen an C-S-H-Phasen mit einem Ca/Si-Verhältnis von 1,5 unter oxidierenden Bedingungen (blau) und reduzierenden Bedingungen (rot). Die Isothermen wurden mit GEMS erhalten [87]......	99
Abbildung 42: (a) Sorptionsisotherme von Sn(IV) (orange) an C-S-H-Phasen mit einem Ca/Si-Verhältnis von 0,6. Isotherme wurde durch GEMS ermittelt [87]. (b) Sorptionsisotherme von Sn(IV) (grün) an C-S-H-Phasen mit einem Ca/Si-Verhältnis von 1,07 bei oxidierenden Bedingungen. Isotherme wurde mit GEMS ermittelt [87]......	100
Abbildung 43: Pourbaix-Diagramm von Sn(II) und Sn(IV) unter Einbeziehung von Festphasen (blau) und nur wässriger Spezies (grün) sowie unter Verwendung des neu berechneten Wertes von E°(Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺), der die geänderten Gleichgewichtskonstanten dieser Arbeit (Tabelle 13) verwendet. Rote gestrichelte Linien zeigen den Stabilitätsbereich von Wasser. Ergebnisse der Löslichkeitsexperimente mit NaCl (schwarz), NaCl-Na ₂ S ₂ O ₄ (blau), CaCl ₂ (rot) und CaCl ₂ -Na ₂ S ₂ O ₄ (grün). Die Berechnungen wurden bei [Sn] _{tot} = 10 ⁻⁵ M und I = 0.1 M durchgeführt. 103	

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Auflistung der verwendeten Chemikalien.....	23
Tabelle 2: Experimentelle Bedingungen, die bei den Nb(V)-Sorptionsversuchen mit Calcit und karbonatisierter Zementpaste für die binären, ternären und quaternären Systeme berücksichtigt wurden.....	35
Tabelle 3: Experimentelle Bedingungen, die bei den Ra(II)-Sorptionsversuchen mit Calcit für die binären, ternären und quaternären Systeme berücksichtigt wurden.....	36
Tabelle 4: Definition der neu eingeführten Sn-haltigen Endglieder [90].....	39
Tabelle 5: Spezifische Oberfläche (SSA) der verwendeten karbonatisierten Zementpasten und des Calcits, sowie die Konzentration von natürlichem Niob und Zirkonium in den untersuchten Materialien.	42
Tabelle 6: Zusammensetzung von mit Calcit und karbonatisierter Zementpaste äquilibriertem Wasser.....	49
Tabelle 7: Ermittelte Frequenzen und Modenzuweisungen der Banden in den Raman-Spektren der Löslichkeitsproben C1, C2, C3 und ähnlicher Verbindungen. Daten für Frankonit ($\text{NaNb}_2\text{O}_5(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, R110185), Hochelagait ($\text{CaNb}_4\text{O}_{11} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, R110182) und Hydropyrochlor (H_2O , $\square$) $_2\text{Nb}_2(\text{O},\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})$, R060980) stammen aus RRUFF [137], Charleshatchettit ($\text{CaNb}_4\text{O}_{19}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [147]) und Hydroxynatropyrochlor ($(\text{H}_2\text{O})_2\text{Nb}_2(\text{O},\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})$ [148]).	58
Tabelle 8: Ergebnisse der hexagonalen Einheitszelle von Calcit [105]. Kernabstände r_i für reines Calcit und Veränderungen durch den Einbau von Ba^{2+} und Ra^{2+}	83
Tabelle 9: Reaktionsenergien des Einbaus von $\text{Ba}^{2+}/\text{Ra}^{2+}$ in die (104)-Oberfläche von Calcit. Vergleich mit den entsprechenden Abständen für die trockene Calcit-(104)-Oberfläche in [105].	84
Tabelle 10: Einbau von Ra^{2+} in die (104)-Oberfläche von Calcit. Vergleich mit den entsprechenden Abständen für die trockene Calcit(104)-Oberfläche [105].	85
Tabelle 11: Auflistung der EXAFS-Strukturparameter eines Feststoffes der aus den Sn(IV)-Löslichkeitsexperimenten mit CaCl_2 -Konzentration von 1,5 M erhalten wurde.	96
Tabelle 12: Bildungsreaktionen der verschiedenen Endglieder und den entsprechenden Gleichgewichtskonstanten ($\log K$) nach der Optimierung mit den experimentellen Daten.	100
Tabelle 13: Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von Hydroxidkomplexen von Sn(IV).	102

Abkürzungsverzeichnis

(am)	Röntgenamorph (fest)
(aq)	Aquatisch (in Wasser gelöst)
(cr)	Kristallin (fest)
(s)	Feststoff
AFm	Aluminate-Ferrit-mono-substituiert
AFt	Aluminate-Ferrit-tri-substituiert
BET	Brunauer-Emmett-Teller-Methode
BT	Brücken-Tetraederstellen (<i>Bridging Tetrahedral Site</i>)
C/S / Ca/Si	Calcium zu Silizium-Verhältnis
C1, C2, ...	Calcitprobe
CAM	Kontinuierliche Zugabemethode (<i>Continuous Addition Method</i>)
CASH	Calcium-Aluminat-Silikat-Hydrat
CC1, CC2, ...	Karbonierte Zementprobe (<i>Carbonated Cement</i>)
CEM I	Portlandzement
CEM III/C	Hochofenzement mit sehr hohem Hüttensandanteil
CEM V	Kompositzement
C-S-H-Phase	Calcium-Silikat-Hydrat-Phase
DFT	Dichtefunktionaltheorie (<i>Density Functional Theory</i>)
DU	Dimere Einheit (<i>Dimeric Unit</i>)
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EM	Elektronenbildgebung (<i>Electron Imaging</i>)
EXAFS	Erweiterte Röntgenabsorptions-Feinstruktur (<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>)
FDM	<i>Free-Drift-Methode</i>
GEMS	<i>Gibbs Energy Minimization Software for Geochemical Modeling</i>
Gew.-%	Gewichtsprozent
GGA	Verallgemeinerte Gradientennäherung (<i>Generalized Gradient Approximation</i>)
HCP	Hydratisierte Zementpaste (<i>Hydrated Cement Paste</i>)
HLW	Hochradioaktiver Abfall (<i>High-Level Waste</i>)
IAEA	Internationale Atomenergie-Organisation (<i>International Atomic Energy Agency</i>)
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (<i>Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry</i>)
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (<i>Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy</i>)

ICSD	Anorganische Kristallstrukturdatenbank (<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>)
IL	Zwischenschichtstellen (<i>Interlayer Site</i>)
ILW	Mittelradioaktiver Abfall (<i>Intermediate-Level Waste</i>)
IR	Infrarotspektroskopie (<i>Infrared Spectroscopy</i>)
IR-ATR	Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (<i>Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflection</i>)
ISA	Isosaccharinsäure
IW	Zwischenschichtwasser (<i>Interlayer Water</i>)
JCPDS	Gemeinsamer Ausschuss für Pulverdiffraktions-Standards (<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>)
Karb.	Karbonatisiert
KZ	Koordinationszahl
LAM	großflächige Kartierungen (<i>Large Area Mapping</i>)
LLW	Schwachradioaktiver Abfall (<i>Low-Level Waste</i>)
LMA	Massenwirkungsgesetz (<i>Law-of-Mass</i>) Methode
LV-Bande	Gittervibrationsbande (<i>Lattice Vibration Bands</i>)
MOX	Mischoxid-Brennstoff
MS	<i>Multiple-Scattering</i> -Beitrag
NAGRA	Nationale (Schweizer) Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle
NEA	Nuklearenergie Agentur (<i>Nuclear Energy Agency</i>)
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
NRVB	Nirex-Referenz-Verfüllmaterial (<i>Nirex Reference Vault Backfill</i>)
OPC	Gewöhnlicher Portlandzement (<i>Ordinary Portland Cement</i>)
PAW	Projektor-verstärkter Wellen-Methode (<i>Projector-Augmented-Wave</i>)
PBE	Austausch-Korrelations-Funktional (<i>Perdew-Burke-Ernzerhof</i>)
PC	Portlandzement (<i>Portland Cement</i>)
QXRD	Quantitative Röntgendiffraktometrie (<i>Quantitative X-ray Diffraction</i>)
R _d -Wert	Verteilungskoeffizient
RN	Radionuklid
S/L	Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis (<i>Solid to Liquid ratio</i>)
SDM	Einzeldefekt-Methode (<i>Single Defect Method</i>)
SEM-EDS	Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (<i>Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
SRPC	Sulfatbeständiger Portlandzement (<i>Sulfate Resisting Portland Cement</i>)

SSA	Spezifische Oberfläche (<i>Specific Surface Area</i>)
TDB	Thermodynamische Datenbank
TRLFS	Zeitaufgelöste Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (<i>Time-resolved Laser-induced Fluorescence Spectroscopy</i>)
WPPD	Pulverbeugungsmusterzerlegung (<i>Weighted Powder Pattern Decomposition</i>)
WPPR	Rietveld-Verfeinerung (<i>Weighted Powder Pattern Refinement</i>)
XAFS	Röntgenabsorptions-Feinstruktur (<i>X-ray Absorption Fine Structure</i>)
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptionsstruktur (<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>)
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i>)
XRD	Röntgendiffraktometrie (<i>X-ray Diffraction</i>)

1 Einleitung

1.1 Hintergrund der Arbeit

Radioaktiver Abfall entsteht bei verschiedenen Tätigkeiten, wie zum Beispiel in der Energieerzeugung, Medizin, Forschung, Industrie oder bei militärischen Anwendungen, und liegt in einer Vielzahl von physikalischen und chemischen Formen vor. Dabei ist radioaktiver Abfall laut der Internationalen Atomenergie-Organisation (IAEA) jedes Material, das Radionuklide in Konzentrationen oder Aktivitätswerten enthält oder damit kontaminiert ist, die über den von den zuständigen Behörden festgelegten Freigabemengen liegen und für das keine Verwendung vorgesehen ist [2]. Radioaktiver Abfall wird in mehrere Klassen eingeteilt und kann im Allgemeinen sechs Hauptformen zugeordnet werden [3]: Freigestellte Abfälle (*exempt waste*, EW), schwachradioaktiver Abfall (*low-level waste*, LLW), sehr schwachradioaktiver Abfall (*very low-level waste*, VLLW), sehr kurzlebiger radioaktiver Abfall (*very short lived waste*, VSLW), mittelfachradioaktiver Abfall (*intermediate-level waste*, ILW) und hochradioaktiver Abfall (*high-level waste*, HLW) (siehe Abbildung 1). EW ist Abfall mit so geringer Aktivität, dass er unterhalb der regulatorischen Freistellgrenzen liegt und deshalb nicht den Anforderungen der strahlenschutzrechtlichen Überwachung unterliegt. LLW ist Abfall mit einer geringeren Aktivität und in der Regel einem geringen Gehalt an langlebigen Radionukliden. Diese Klasse umfasst ein breites Spektrum an Abfällen, wie kurzlebige Radionuklide mit höherer Aktivität oder langlebige Radionuklide mit sehr geringer Aktivität, die eine robuste Isolierung und Einschließung für einen Zeitraum von bis zu einigen hundert Jahren erfordern. Typische Beispiele hierfür sind Arbeitskleidung, Wischtücher oder einfache Werkzeuge, die nur schwach kontaminiert sind. VLLW stellt Abfall mit sehr geringer Aktivität dar, der nur geringe Anforderungen an Einschluss und Isolation stellt, weshalb oberflächennahe Entsorgung oder eine Deponierung unter regulatorischen Auflagen möglich ist. VSLW sind Abfälle mit sehr kurzen Halbwertszeiten, die für eine begrenzte Zeit gelagert werden, bis ihre Aktivität durch radioaktiven Zerfall ausreichend abgeklungen ist, sodass sie anschließend freigegeben werden können. ILW sind Abfälle, die hauptsächlich langlebige Radionuklide enthalten und eine höhere Aktivität aufweisen als LLW. Für diese Abfälle ist ein deutlich höheres Maß an Abschirmung, Isolierung und Einschluss für einen Zeitraum von bis zu mehreren tausend Jahren erforderlich. Dabei handelt es sich häufig um konditionierte Filterharze, Ionenaustauschharze oder bestimmte Rückstände aus der Aufbereitung und Dekontamination. Als HLW werden Abfälle mit Aktivitätswerten bezeichnet, die hoch genug sind, um durch radioaktive Zerfallsprozesse Wärme zu erzeugen. Die darin enthaltenen Radionuklide sind teils sehr langlebig.

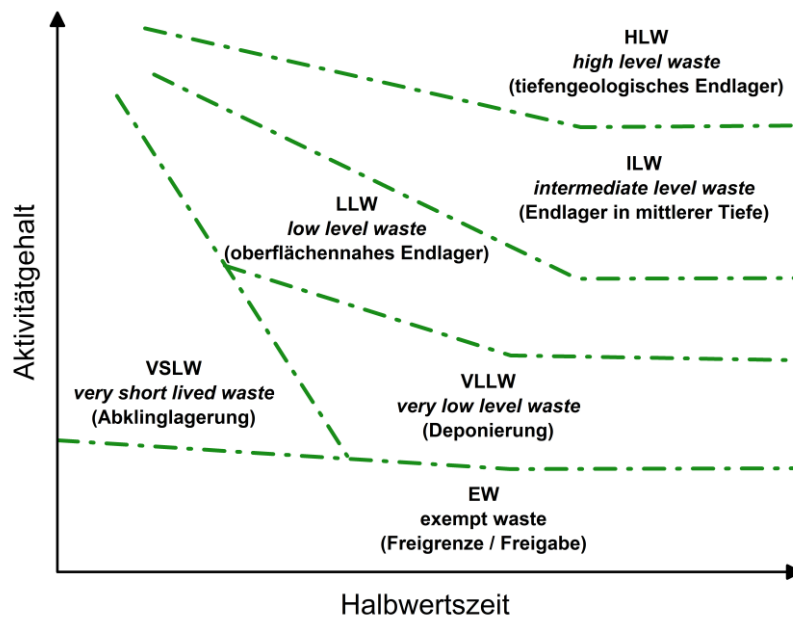


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Abfallklassifizierungssystems der IAEA. Modifiziert nach IAEA [3].

Die Endlagerung in tiefengeologischen Endlagern ist international der bevorzugte Ansatz für hochradioaktive Abfälle [3-4]. Für schwach- und mittelradioaktive Abfälle bevorzugen einige Länder eine Lagerung über der Erde (z.B. Frankreich oder Belgien) oder in geringer Tiefe nahe der Erdoberfläche (z.B. Schweden). Das vorrangige Ziel aller Endlagerkonzepte ist es, die Freisetzung von Radionukliden in die Geo- und Biosphäre zu minimieren [5-6]. Da der radioaktive Abfall mit Wasser in Kontakt kommen kann, ist eine angemessene Bewertung der aquatischen Chemie der Radionuklide, einschließlich der Löslichkeitsphänomene und Sorptionsprozesse, erforderlich. Aus diesem Grund umfasst das Endlager ein Konzept aus mehreren Rückhaltebarrieren, die aus verschiedenen technischen, geotechnischen und geologischen Barrieren bestehen. Die ersten, sogenannten technischen Barrieren sind die Abfallmatrix und die Behälterwände. Verfüllmaterial wie zerkleinertes Salz oder Bentonit sowie Dämme und Abdichtungen sind als Teil der geotechnischen Barriere vorhanden, um das Eindringen von Wasser in das Endlager einzuschränken und die Ausbreitung der Radionuklide zu verzögern. Schließlich stellt das Wirtsgestein die geologische Barriere dar. In diesem Zusammenhang ist eine präzise und quantitative Beschreibung der Wechselwirkungsprozesse zwischen dem radioaktiven Abfall und den Bestandteilen im Nah- und Fernfeld von Endlagersystemen erforderlich. Die chemische Umgebung im Nahfeld wird durch die Korrosion des Abfalls, der Abfallbehälter, der Auskleidung sowie dem Verfüllmaterial und deren Wechselwirkung mit dem eindringenden Grundwasser bestimmt. Im Fernfeld wird das chemische

Verhalten der radioaktiven Abfälle durch die natürliche Grundwasserzusammensetzung und die mit dem Porenwasser verbundenen natürlichen Gesteine beeinflusst [7-8]. In einigen Endlagerkonzepten werden zementartige Materialien als Abfallmatrix zur Konditionierung radioaktiver Abfälle und/oder als Baustoffe in Betracht gezogen [9-11]. Sie bieten vorteilhafte Eigenschaften wie eine hohe Immobilisierungsfähigkeit für Radionuklide.

Neben der Lagerung von L/ILW in tiefengeologischen Endlagern gibt es auch Konzepte, die auf einer oberflächennahen Endlagerung des Abfalls basieren. Ein solches Konzept sieht die Verwendung großer Mengen zementartigen Materials in vielerlei Hinsicht vor. Diesbezüglich ist eine stufenweise Sicherheitsstrategie mit mehreren technischen Barrieren erforderlich, um die Freisetzung von Radionukliden in die Biosphäre zu minimieren. Nach einer Alterungszeit von vermutlich mehreren tausend Jahren soll eine stark begrenzte, langsame Freisetzung durch das aus mehreren Barrieren bestehende System aus Abfallformen, Betonbehältern, Rückhalte- und stabilisierenden geotechnischen Elementen sowie einem optimierten Wasserhaushalt gewährleistet werden [12].

Demnach sind Kenntnisse über die ablaufenden geochemischen Prozesse von eminenter Bedeutung. Zu diesen Prozessen zählen unter anderem Löslichkeitsgleichgewichte, Komplexierungs- oder Redoxreaktionen, sowie die Sorption oder Inkorporation von Radionukliden an bzw. in verschiedene Phasen. Diese finden sowohl an der technischen/geotechnischen Barriere, beispielsweise an Zementphasen, als auch an der geologischen Barriere, wie zum Beispiel an Ton- oder Salzgesteinsphasen, statt. Diese Prozesse sind von unterschiedlichen Grundwasserparametern (pH-Wert, Redoxbedingungen, Anwesenheit von komplexierenden Liganden, Ionenstärke, etc.) abhängig und können so die Rückhaltung oder auch die Mobilisierung von Radionukliden beeinflussen. Um diese geochemischen Prozesse zuverlässig einschätzen zu können, sind Studien zur aquatischen Chemie der relevanten Radionuklide von Bedeutung, da sie wichtige Parameter wie Gleichgewichtskonstanten, chemische und thermodynamische Modelle sowie Aktivitätskoeffizienten liefern können [13].

1.2 Zementzusammensetzung

Zementartige Materialien finden in verschiedenen Endlagerkonzepten breite Anwendungen, vor allem für schwach- und mittelfradioaktiven Abfall, aber auch in einigen Konzepten für hochradioaktiven Abfall. Dabei dienen sie nicht nur als strukturelle Komponenten, sondern auch als physikalische oder chemische Barriere. Über Jahrtausende hinweg tragen sie zur Eindämmung und Rückhaltung von Radionukliden bei [14-15].

Zur Herstellung von unhydriertem Zement, wird mittels des Erhitzens von Kalkstein und Ton auf etwa 1450 °C in einem Brennofen, Zementklinker gewonnen. Der dabei entstehende harte Zementklinker wird gemahlen und mit einer kleinen Menge Gips versetzt, um gewöhnlichen Portlandzement (OPC, *Ordinary Portland Cement*) herzustellen. Dies ist die weltweit am häufigsten verwendete Zementart. Dieser umfasst in der Regel fünf Hauptbestandteile: Alit (50-70%, Tricalciumsilikat (C_3S , $3CaO \cdot SiO_2$)), dessen Reaktion mit Wasser zu Calciumsilikathydrat-Gel (C-S-H) und Portlandit ($Ca(OH)_2$) führt; Belit (20-30%, Dicalciumsilikat (C_2S , $2CaO \cdot SiO_2$)), welches durch die Reaktion mit Wasser ebenfalls C-S-H und Portlandit bildet, jedoch langsamer; Aluminat (5-12%, Ferrit und Tricalciumaluminat (C_3A , $3CaO \cdot Al_2O_3$)), wobei in Gegenwart von ausreichend Gips Alumino-Ferrit-Trisulfat (AFt) und bei zu wenig Gips Alumino-Ferrit-Monosulfat (AFm) vorliegt; Ferrit (5-12%, Calcium-Alumino-ferrit (C_4AF , $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$)), welches wie C_3A mit Wasser reagiert und Gips (~2%, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$), dessen Zugabe während der Vermischung mit Wasser eine langsame Hydratation fördert, was eine längere Verarbeitungszeit ermöglicht. Die Hydratation der im Klinker vorhandenen Mineralphasen führt zu einer Zusammensetzung aus den Hauptbestandteilen, amorphen C-S-H-Phasen und kristallinem Portlandit. Es entstehen ebenfalls mehrere Nebenphasen die sich aus Ettringit (AFt, $(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O)$), AFm (z.B. Monocarbonat ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 11H_2O$)), Hydrogarnet ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$), und Hydrotalcit ($6MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 4H_2O$) zusammensetzen. Hydrierter Zement besteht im Wesentlichen aus einer komplexen Mischung verschiedener Elemente und Verbindungen, darunter vor allem Calciumsilikate.

In Portlandzement machen C-S-H-Phasen ca. 40 Gew.-% der Festphase aus. Diese entstehen durch die Hydratation von C_3S und C_2S [16]. Die chemische Zusammensetzung der C-S-H-Phasen wird üblicherweise anhand des Calcium-Silica-Verhältnisses (Ca/Si oder C/S) beschrieben, welches zwischen 0,6 und 1,5 liegt. In hydratisierten Zementen wird häufig C-S-H mit einem Ca/Si-Verhältnis von 1,7 beobachtet [17]. Die Zusammensetzung der C-S-H-Phasen variiert zudem mit dem Zementdegradationsstadium (siehe Abschnitt 1.2.1). Trotz ihrer geringen Kristallinität wird die Struktur der C-S-H-Phasen oft als Defekt-Tobermorit beschrieben [17]. Tobermorit ist ein natürlich vorkommendes Mineral, dessen Struktur aus Ca-O-Schichten besteht, die mit Siliziumdioxid-Tetraedern in Dreierkettenkonformation verbunden sind [17-19]. Diese Konformation besteht aus sich wiederholenden ternären Einheiten aus brückenbildenden und nicht brückenbildenden Siliziumdioxid-Tetraedern. Die nicht brückenbildenden Tetraeder sind auf beiden Seiten mit der Ca-O-Schichten verbunden. Die brückenbildenden Tetraeder weisen zwei nicht geteilte Sauerstoffatome auf, die durch Protonen (H^+) neutralisiert werden und so die Silanolgruppe bilden. Die mit einer anderen Silikatgruppe verbundene Silikat-Endgruppe trägt

nur ein ungebundenes Sauerstoffatom. Die Länge der Silikat-Ketten hängt vom Ca/Si-Verhältnis ab. Bei steigendem Ca/Si-Verhältnis, was einer pH-Wert Erhöhung der Porenlösung entspricht, ersetzen Ca^{2+} -Ionen nach und nach die Zwischenschichtprotonen [17, 20].

Diese neutralisieren die negative Ladung der Silikat-Brücken-Tetraeder. Die Substitutionsrolle der Ca^{2+} -Ionen deutet auf die potenzielle Sorption anderer Kationen, beispielsweise Actiniden und Lanthaniden hin [21]. Die C-S-H-Oberflächenladung wird durch den Ca^{2+} -Gehalt und den pH-Wert im Porenwasser gesteuert. Im Allgemeinen hängt das Zetapotenzial von der Zusammensetzung der C-S-H-Phasen ab. Bei einem hohen Ca/Si-Verhältnis wird die Aufnahme anionischer Spezies begünstigt [22], während bei niedrigem Verhältnis die C-S-H-Oberfläche eine negative Nettoladung aufweist und kationische Spezies dazu neigen, stark an C-S-H-Phasen zu sorbieren [20]. Sowohl die Oberflächenladung als auch andere Oberflächeneigenschaften können durch im Porenwasser vorhandene Bestandteile beeinflusst werden, beispielsweise durch organische und anorganische Liganden oder hohe Salzkonzentrationen (wie zum Beispiel NaCl). Aufgrund der großen Oberfläche (ca. $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}$ [23]) ist die Aufnahme von Metallionen nachweislich hoch. Die Adsorption kann als erster Aufnahmemechanismus an C-S-H-Phasen angesehen werden. Moderne experimentelle Studien, die mit synchrotronbasierten spektroskopischen Techniken (z.B. XAFS) und fortschrittlichen laserbasierten Methoden (z.B. TRLFS) durchgeführt wurden, legen dar, dass die Oberflächenadsorption der erste Aufnahmeschritt ist, welcher von einem Einbau des Metallkations in die Festphasenstruktur gefolgt sein kann [24-28].

Im Kontext der Endlagerung von radioaktivem Abfall werden Zemente mit reduziertem Klinkeranteil, wie CEM II (enthält Schlacke, Flugasche oder Puzzolane), CEM III (Hochofenzement mit hohem Hüttensandanteil) oder CEM V (Kompositzement mit mehreren Zusatzstoffen), zunehmend häufiger verwendet. Sie werden als Alternative zum OPC (CEM I) verwendet, da ein geringerer Portlanditklinkeranteil die CO_2 -Bilanz verbessert und die unterschiedlichen Zusammensetzungen ebenfalls eine erhöhte chemische Beständigkeit gegen Sulfate, Chloride oder auch Karbonatisierung bieten können. Diese Eigenschaften sind von enormer Bedeutung für die Langlebigkeit der eingesetzten Materialien. Sie sind besonders, aber nicht exklusiv, für die Endlagerung von schwach und mittelradioaktivem Abfall geeignet, da sie einen stabileren pH-Wert-Verlauf ermöglichen. Bei der Auflösung des Zements entstehen Porenwässer mit niedrigeren pH-Werten als bei OPC. Dies kann zu einer verbesserten Kompatibilität mit dem umliegenden Puffermaterial (z.B. Bentonit) und Wirtsgestein führen [29-32]. Obwohl die Verwendung von reinem Portlandzement (CEM I) im Vergleich zu den umweltfreundlicheren Alternativen drastisch zurückgeht, werden bereits große Mengen an

schwach- und mittlradioaktivem Abfall unter der Verwendung von CEM I gelagert. Dies unterstreicht sowohl die Notwendigkeit von Studien zur Interaktion von Portlandklinker-ärmeren Materialien, wie CEM III einerseits und reinem Portlandzement andererseits.

1.2.1 Zementdegradation

Aufgrund des Kontakts mit wässrigen Systemen (z.B. Grundwasser) sind die zementartigen Materialien verschiedenen Prozessen ausgesetzt, die zu ihrem Abbau führen können. Weitere Prozesse, die die Zementdegradation beeinflussen können, sind unter anderem die chemische Einwirkung (z.B. durch Sulfate, Chloride oder Karbonatisierung), und (in geringerem Maße) Temperaturgradienten, Frost-Tau oder Trocken-Nass-Zyklen [33]. Im Zusammenhang mit oberflächennahen Endlagern sind die Degradationsmechanismen Auswaschung und Karbonatisierung von besonderem Interesse, da sie die chemischen und physikalischen Eigenschaften zementärer Matrizen langfristig erheblich beeinflussen können.

Auswaschen und Karbonatisierung sind zwei wichtige Abbauprozesse in zementartigen Materialien. Auswaschung tritt auf, wenn die Porenlösung mit externen wässrigen Systemen in Kontakt kommt. Dadurch entstehen chemischen Konzentrationsgradienten, welche die Auflösung und Diffusion von Calcium, Alkalimetallen und anderen löslichen Spezies aus der hydratisierten Matrix antreiben. Es folgt eine Phasentransformation des Zements, durch Auflösung und Rekristallisation, und die Induktion einer Porenwasserzusammensetzung, die im alkalischen bis hyperalkalischen pH-Bereich ($10 \leq \text{pH} \leq 13,5$) mit moderaten Ca-Konzentrationen gepuffert ist. Der Abbau von hydratisierter Zementpaste (HCP) wird im Allgemeinen in vier Hauptphasen unterteilt (siehe Abbildung 2) [11]. In der ersten Degradationsphase wird die Porenwasserzusammensetzung durch die Auflösung von Alkalimetalloxiden/-hydroxiden (K und Na) dominiert, was zu hohen pH-Werten ($12,5 \leq \text{pH} \leq 13,5$) führt. Nachdem die Alkali-Ionen ausgewaschen wurden, puffert die Auflösung von Portlandit das Porenwasser in der zweiten Stufe bei einem pH-Wert von etwa 12,5 und einer Calcium-Konzentration von ca. 20 mM. In Stufe III werden die C-S-H-Phasen inkongruent aufgelöst, wobei das Ca/Si-Verhältnis in diesen Phasen zusammen mit einer allgemeinen pH-Wertsenkung des Porenwassers von 12,5 auf etwa 10 abnimmt. In Stufe IV werden C-S-H-Phasen und andere hydratisierte Komponenten aufgelöst und die Zusammensetzung des Porenwassers mit einem pH-Wert von unter 10 durch das Gleichgewicht mit den verbleibenden Mineralen, d.h. hauptsächlich Calcit, bestimmt [11]. Zu beobachten ist, dass die vier oben definierten Degradationsstufen in Mischzementen mit Zuschlagstoffen wie Schlacke, Silicastaub oder Nanosilica verändert werden können. Durch die

Zusatzstoffe kann der Alkaligehalt und der Gesamtbestand an Portlandit im hydratisierten Zement reduziert werden [34-35].

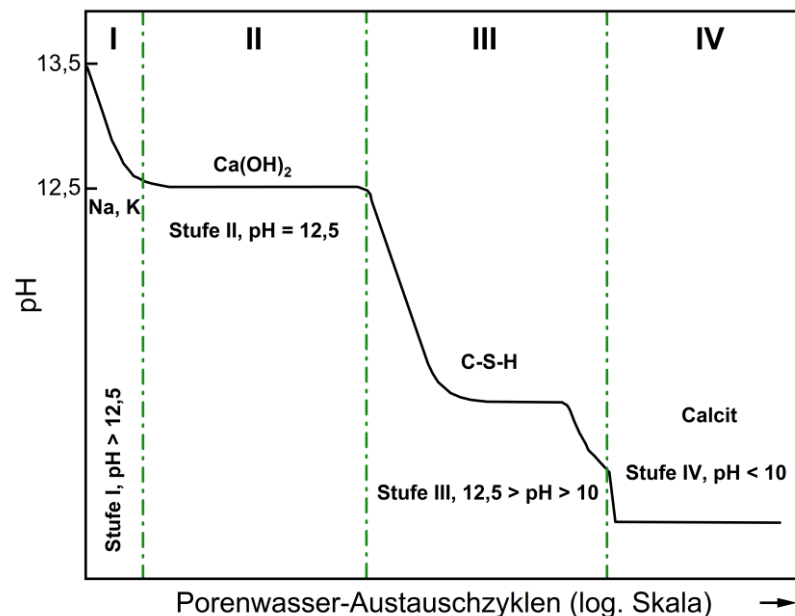


Abbildung 2: Stufen der Zementdegradation in Abhängigkeit der Porenwasserzyklen und des pH-Wertes. Modifiziert nach Ochs *et al.* [11].

Bei oberflächennahen Endlagern wurde die Karbonatisierung von Zement als ein relevanter chemischer Prozess identifiziert. Die Karbonatisierung beinhaltet die Diffusion von atmosphärischem Kohlendioxid (CO_2) in das poröse Netzwerk. Dort löst es sich je nach pH-Wert und Bedingungen in der Porenlösung als CO_3^{2-} , HCO_3^- oder $\text{CO}_2(\text{aq})$ [36]. Die Reaktion dieser Spezies mit calciumhaltigen Phasen wie Portlandit und C-S-H führt zur Ausfällung von Calciumkarbonat (CaCO_3), vorwiegend in Form von Calcit. Dies treibt die Entkalkung hydratisierter Phasen voran. Die daraus resultierenden mineralogischen Umwandlungen führen zu einer Senkung des pH-Werts, zu mikrostrukturellen Veränderungen und zu einer Umverteilung der Porosität. Dies verändert die Transporteigenschaften und die chemische Stabilität [37-40].

1.3 Komplexbildner in radioaktivem Abfall

Angesichts ihres Verhaltens mit Radionukliden müssen die im entsorgten Abfall vorhandenen unterschiedlichen Komplexbildner untersucht werden, da sie die Mobilität und das

Retentionsverhalten der Radionuklide maßgeblich beeinflussen können [10, 41-44]. Die Bildung dieser Verbindungen hängt vom pH-Wert, den Redoxbedingungen, dem Vorhandensein von Calcium, Magnesium oder Eisen sowie von mikrobiellen Aktivitäten am Standort ab. Organische Stoffe werden in der Zementrezeptur häufig als Zusatzstoffe oder Superplastifizierer eingesetzt, um die Verarbeitbarkeit und Leistungsfähigkeit des Materials zu verbessern. Darüber hinaus tragen Abfälle aus medizinischen Einrichtungen und Forschungseinrichtungen zum organischen Anteil der entsorgten Abfälle bei. Ebenfalls können verbrauchte Filter oder Ionenaustauschharze (die Zellulose oder andere Polymere enthalten können), sowie Dekontaminationsmittel zur organischen Fraktion in Endlagern für L/ILW beitragen. Dies führt zu einer vielseitigen Abfallmatrix im Endlager und eine erhöhte Menge an organischen Verbindungen sind zu erwarten.

Dabei sind beispielsweise Verbindungen wie Oxalat, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Isosaccharinsäure (ISA) enthalten. Unter den hyperalkalischen Bedingungen zementartiger Systeme zerfällt die vorhandene Zellulose vorrangig zu Isosaccharinsäure, während kurzkettige aliphatische Säuren wie Ameisen-, Essig- und Milchsäure als Nebenprodukt entstehen [45]. Der Zelluloseabbau wird von der alkalischen Hydrolyse, sowie der *peeling-off*-Reaktion bestimmt, bei der Anhydroglucose-Einheiten vom Kettenende entfernt werden [46]. Aufgrund ihrer stärkeren Eigenschaft mit Radionukliden zu komplexieren und ihrer hohen Konzentration in Zelluloseabbauprodukten ist α -D-Isosaccharinsäure ($C_6H_{12}O_6$) von großer Relevanz [45, 47-49]. Unter Berücksichtigung der hohen Affinität zu Metallionen sowie der potenziell vorhandenen Konzentration ist ISA von grundlegender Bedeutung für die Bewertung der Mobilität von Radionukliden im Nahfeld eines Endlagers für L/ILW. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist das Vorhandensein von Ca^{2+} im Porenwasser des Zements. Dies könnte zu einer erhöhten Stabilität der Radionuklid-ISA-Komplexe durch die Bildung von Ca^{2+} -haltigen ternären (oder quaternären) Komplexen führen [50]. Ein ähnlicher Effekt konnte bereits im Gluconat-Calcium-System beobachtet werden [24, 51-52].

Im Allgemeinen korreliert die Stabilität der Metallionen-ISA-Komplexe (d.h. die Bildungskonstanten) eng mit der effektiven Ladung (Z_{eff}) des Kations. Dementsprechend ist für die Komplexbildungskonstanten von Komplexen zwischen ISA und Erdalkalimetallen (alle in den Oxidationszuständen +II) die Reihenfolge $Ca(II) > Sr(II) > Ba(II) > Ra(II)$, aufgrund des steigenden Ionenradius, zu erwarten [53-55]. Aufgrund ihrer hohen Ladungsdichte, die auf kleine Ionenradien und hohe positive Ladungen zurückzuführen ist, zeigen diverse Lewis-Säuren, wie beispielsweise Actinide (Pu-ISA [56] oder Am-ISA [24]) oder Übergangsmetalle (Nb-ISA [44, 57] oder Zr-ISA [58]) ebenfalls stabile Metall-ISA-Komplexe.

Für bestimmte Abfallströme, die Verdampferkonzentrate aus dem Betrieb von Kernkraftwerken erhalten, wurden hohe Konzentrationen an stabilem Chlorid beschrieben [59]. Solche hohe Chlorid-Konzentrationen können die wässrige Speziation von Radionukliden beeinflussen, die Zusammensetzung und Oberflächeneigenschaften der technischen Barriere (z.B. Zement) verändern und somit die Rückhalteeigenschaften dieser Radionuklide beeinträchtigen [44, 57, 60].

1.4 Aquatische Chemie und Thermodynamik von Metallionen

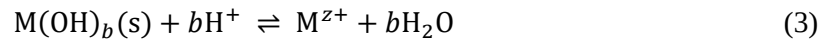
Bei einer reversiblen chemischen Reaktion entwickelt sich im Verlauf der Zeit ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Edukten und Produkten. Sobald dieses Gleichgewicht erreicht ist, bleibt die Zusammensetzung des Reaktionsgemischs aus äußerer Sicht unverändert [61]. Die allgemeine Darstellung einer solchen Gleichgewichtsreaktion ist in Gleichung (1) gezeigt [62]:



$$K_{a,b} = \frac{[M_aL_b]}{[M]^a \times [L]^b} \quad (2)$$

Dabei gibt die Gleichgewichtskonstante K an, ob das Gleichgewicht auf der Seite der Edukte oder der Produkte bevorzugt ist. Die Konzentrationen der beteiligten Stoffe werden dabei in eckigen Klammern notiert, wobei a und b die stöchiometrischen Koeffizienten von M und L darstellen (siehe Gleichung (2)).

Für die quantitative Beschreibung der wässrigen Chemie eines bestimmten Übergangsmetalls ist es notwendig thermodynamische Konstanten abzuleiten, die sich auf Flüssig-Festphasen-Gleichgewichte, Komplexierungsreaktionen und Ionenwechselwirkungen beziehen. Diese repräsentieren die Löslichkeit des Metalls sowie dessen Spezies-Verteilung in wässriger Lösung. Allgemein wird die Löslichkeit von Metallhydroxiden/-oxiden anhand des Auflösungs-gleichgewichts mit einer bedingten Löslichkeitskonstante $K'_{s,(x,y)}$ bei einer bestimmten Ionenstärke (I) und einer Löslichkeitskonstante $K^\circ_{s,(x,y)}$ im Standardzustand ($I = 0$) definiert. Tritt das Löslichkeitsgleichgewicht zwischen dem Feststoff und dem freien, nicht hydrolysierten Kation des Metalls (M^{z+}) auf, wird die Gleichgewichtskonstante $K'_{s,0}$ bei $I > 0$ bzw. als $K^\circ_{s,0}$ bei $I = 0$ definiert. Dieses Löslichkeitsgleichgewicht lässt sich wie folgt beschreiben:



mit

$$\log^* K'_{s,0} = \log[\text{M}^{z+}] + b \log[\text{H}^+] \quad (4)$$

und

$$\log^* K^{\circ}_{s,0} = \log K'_{s,0} + \log \gamma_{\text{M}^{z+}} + b \log a_w - b \log \gamma_{\text{H}^+} \quad (5)$$

oder



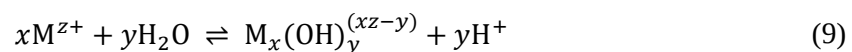
mit

$$\log K'_{s,0} = \log[\text{M}^{z+}] + b \log[\text{OH}^-] \quad (7)$$

und

$$\log K^{\circ}_{s,0} = \log K'_{s,0} + \log \gamma_{\text{M}^{z+}} + b \log \gamma_{\text{OH}^-} \quad (8)$$

wobei γ_i der Aktivitätskoeffizient der Spezies i und a_w die Wasseraktivität ist. In Abwesenheit von komplexbildenden Liganden neigen harte Lewis-Säuren, wie z.B. Niob dazu, mit Wasser zu reagieren und entsprechende Hydrolyseprodukte zu bilden. Die Bildungsreaktionen von Hydrolyseprodukten lassen sich unter Einbeziehung von $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ bzw. OH^- beschreiben, wobei die Reaktion $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ mit $\text{p}K^{\circ} = 14$ berücksichtigt wird. Die Hydrolysekonstanten ${}^*\beta'_{(x,y)}$, die sich auf die Bildungskonstante in einem bestimmten Medium beziehen, und ${}^*\beta^{\circ}_{(x,y)}$ für Standardbedingungen sind definiert durch:



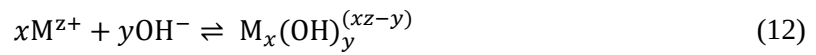
mit

$$\log^* \beta'_{(x,y)} = \log[M_x(\text{OH})_y^{(xz-y)}] + y \log[\text{H}^+] - x \log[\text{M}^{z+}] \quad (10)$$

und

$$\log^* \beta^\circ_{(x,y)} = \log^* \beta'_{(x,y)} + \log \gamma_{M_x(\text{OH})_y^{(xz-y)}} + y \log \gamma_{\text{H}^+} - x \log \gamma_{\text{M}^{z+}} - y \log a_w \quad (11)$$

oder



mit

$$\log \beta'_{(x,y)} = \log[M_x(\text{OH})_y^{(xz-y)}] - y \log[\text{OH}^-] - x \log[\text{M}^{z+}] \quad (13)$$

und

$$\log \beta^\circ_{(x,y)} = \log \beta'_{(x,y)} + \log \gamma_{M_x(\text{OH})_y^{(xz-y)}} - y \log \gamma_{\text{OH}^-} - x \log \gamma_{\text{M}^{z+}} \quad (14)$$

Das Löslichkeitsgleichgewicht zwischen dem Feststoff und der wässrigen Hydrolysespezies des Metalls ($K'_{s,(x,y)} / K^\circ_{s,(x,y)}$) kann als Summe der Hydrolysekonstanten $\beta'_{(x,y)} / \beta^\circ_{(x,y)}$ und der Löslichkeitskonstanten $K'_{s,0} / K^\circ_{s,0}$ berechnet werden. Die bedingten Löslichkeitskonstanten $K'_{s,(x,y)}$ werden experimentell in einem bestimmten Medium ermittelt. Durch die Extrapolation von $\log^* K'_{s,(x,y)}$ (oder $\log K'_{s,(x,y)}$) auf den Standardzustand ($I = 0$) unter Einbezug der Ionenwechselwirkungen kann die Löslichkeitskonstante $\log^* K^\circ_{s,(x,y)}$ (oder $\log K^\circ_{s,(x,y)}$) abgeleitet werden.

Ähnlich wie bei den oben beschriebenen Hydrolyseprozessen lassen sich auch für andere Ligandentypen, wie z.B. ISA, ähnliche chemische Reaktionen und Gleichgewichtsgleichungen formulieren.

1.5 Sorptionsprozesse

Die Sorption von Radionukliden an verschiedenen Phasen kann einen wesentlichen Einfluss auf die Retention im Endlager haben. Dabei können Radionuklide auf unterschiedliche Weise an den verschiedenen geotechnischen Barrieren (Eisenkorrosionsprodukte, Zement, Bentonit, Wirtsgestein etc.) sorbieren. Dabei gibt es grundsätzlich drei Arten von Sorptionsprozessen (Adsorption, Inkorporation und Oberflächenfällung), die je nach Radionuklid, Mineralphase, pH-Wert und Ionenstärke variieren können [63].

Die Adsorption (*outer-sphere*-Komplexe) beschreibt einen Physisorptionsprozess, bei dem das Radionuklid, als Anion oder Kation, durch Coulomb-Kräfte an die geladene Oberfläche des Feststoffes (z.B. Zementphase oder Mineral) gebunden wird. Dabei behält das Ion seine vollständig Hydratationshülle bei. Die Adsorption kann ebenfalls durch die Bindung des Radionuklids an einer funktionellen Gruppe (z.B. amphotere Hydroxylgruppen in Tongesteinen) der Festphase erfolgen (*inner-sphere*-Komplexe). Die Hydrathülle des Radionuklids bleibt dabei nicht vollständig intakt.

Bei der Inkorporation, werden Fremdionen (wie beispielsweise Radionuklide) in die Struktur der Festphasen durch isomorphe Substitution oder Rekristallisation eingelagert. Anders als bei der Adsorption, erfolgt bei der Inkorporation keine Oberflächenbindung, sondern eine vollständige Integration in das Gitter der Festphase.

Die Oberflächenfällung beschreibt die heterogene Bildung einer neuen Festphase, die das entsprechende Radionuklid beinhalten, durch lokale Übersättigungen an der Oberfläche der Mineral-, oder Zementphasen [64].

Liegt das zu untersuchende Radionuklid bereits in der zu untersuchenden Festphase vor, bietet sich die Möglichkeit eines Isotopenaustauschs. Dabei wird das Radionuklid mit einem inaktiven Isotop ausgetauscht, das bereits in der Festphase enthaltenen ist. Die Grundstruktur der Festphase und deren Eigenschaften bleiben dabei unverändert.

Um die Sorption eines Radionuklids an einer Festphase experimentell zu bestimmen, wird das sogenannte Verteilungsverhältnis (oder auch Verteilungskoeffizient R_d -Wert) bestimmt. Dabei beschreiben die R_d -Werte das Verhältnis der Konzentration im Feststoff ($c_{\text{Feststoff}}$ in $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) zur Konzentration in der wässrigen Phase ($c_{\text{wässrig}}$ in M):

$$R_d = \frac{c_{\text{Feststoff}}}{c_{\text{wässrig}}} = \frac{(A_{\text{initial}} - A_{\text{aq}})}{A_{\text{aq}}} \cdot \frac{V}{m} \quad (15)$$

wobei $A_{initial}$ die anfängliche Radionuklidaktivität in $[Bq \cdot mL^{-1}]$ ist, A_{aq} die Aktivität in der wässrigen Phase nach der Phasentrennung in $[Bq \cdot mL^{-1}]$, V das Volumen der Probe in $[L]$ und m die im Experiment verwendete Masse an Feststoff in $[kg]$.

Sorptionsisotherme beschreiben das Gleichgewicht zwischen der an der Oberfläche adsorbierten Menge eines Stoffes bzw. der aufgenommenen Menge eines Radionuklids und der Konzentration des Stoffes in Lösung.

1.6 Niob

Niob (Nb) ist ein seltenes Übergangsmetall, das mit einer Konzentration von etwa 20 ppm in der Erdkruste vorkommt. In der Natur kommt es nur als ein einziges stabiles Isotop (^{93}Nb) vor. In wässrigen Lösungen liegt Niob überwiegend in der fünfwertigen Oxidationsstufe (Nb(V)) vor [65-67]. Das ^{93}Nb -Isotop ist Bestandteil von Bauteilen in Kernkraftwerken, beispielsweise von Nickel-Legierungen und Edelstahl. Während der Laufzeit eines Kraftwerks werden die verwendeten Bauteile teilweise aktiviert. So entsteht beispielsweise ^{94}Nb (ein β - und γ -Strahler mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 2,04 \cdot 10^4$ Jahren) durch Neutronenaktivierung von ^{93}Nb . Daher ist ^{94}Nb in bestimmten Abfallströmen aus dem Rückbau von Kernkraftwerken enthalten. Im Zusammenhang mit Endlagern für die Entsorgung von schwach und mittlerradioaktiven Abfällen wurde ^{94}Nb als potenzieller Faktor für die effektive Dosis identifiziert, die potenziell in die Biosphäre freigesetzt werden könnte. Dies beruht hauptsächlich auf der Tatsache, dass es an relevanten Daten mangelt und die konservative Annahme einer schwachen Rückhaltung angenommen wird [11].

Niob hydrolysiert stark und liegt unter hyperalkalischen Bedingungen im wässrigen Milieu als negativ geladene Hydroxokomplexe vor. Abbildung 3 zeigt die wässrige Speziation von Niobium in einem pH-Bereich von 1 bis 13, die mit der Spana Medusa Software [68] unter Verwendung der ThermoChimie Datenbank v13a [69] berechnet wurde. Es zeigt sich deutlich, dass unter den endlagerrelevanten Bedingungen im frühen Degradationsstadium von zementartigen Materialien ($\text{pH} \geq 12,5$) lediglich die zweifach negative geladene Hydrolysespezies $\text{Nb}(\text{OH})_7^{2-}$ von Relevanz ist. Für weiter fortgeschrittene Zementdegradationsstadien kann der pH-Wert bis zu nahe-neutralen Bedingungen absinken. Unter solchen Bedingungen liegen sowohl die $\text{Nb}(\text{OH})_6^-$ -Spezies als auch die $\text{Nb}(\text{OH})_7^{2-}$ -Spezies vor. In Ca-haltigen alkalischen Systemen wurde in der Literatur die Bildung von ternären Ca-Nb(V)-OH-Komplexen vorgeschlagen [43, 70], vergleichbar mit den ternären Komplexen anderer stark hydrolysierender Metallionen wie beispielsweise Zr [71], Be [72] oder An(III,IV,V) [73]. Niob sorbiert unter allen Bedingungen stark an zementartigen Materialien [44, 57, 74], was mit seinem Hydrolyseverhalten und der

Affinität der hydrolytischen Spezies zu Calciumionen im Einklang steht [11]. Während die starke Sorption im pH-Bereich > 10 , gut belegt ist, sind die Mechanismen der Sorption an Zementphasen noch nicht vollständig geklärt. Außerdem sind aktuell keine Niob-Sorptionsdaten für die vierte Stufe der Zementdegradation verfügbar, weshalb lediglich die Annahme getroffen wurde, dass die Verteilungskoeffizienten für die Sorption etwa zwei Größenordnungen niedriger liegen als im Falle der anderen Degradationsstufen [11].

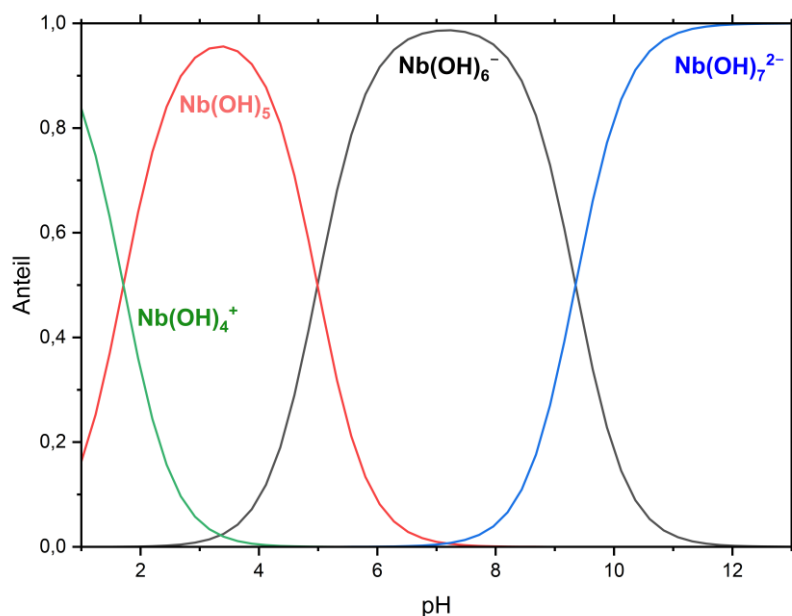


Abbildung 3: Wässrige Speziation von Niobium berechnet mit Spana Medusa [68] unter Verwendung der ThermoChimie Datenbank v13a [69] für den pH-Bereich von 1-13 und einer Ionenstärke von $I = 0.1 \text{ M}$.

1.7 Zirkonium

Die natürliche Häufigkeit von Zirkonium (Zr) in der Erdkruste beträgt etwa 165 ppm. Es gibt fünf Hauptisotope: ^{90}Zr (51,45 % relative Häufigkeit), ^{91}Zr (11,22 %), ^{92}Zr (17,15 %), ^{94}Zr (17,38 %) (alle stabil) sowie ^{96}Zr (Halbwertszeit $t_{1/2} = 2 \cdot 10^{19}$ Jahre 2,8 %) [75]. In wässrigen Lösungen liegt Zr ausschließlich in der vierwertigen Oxidationsstufe (Zr(IV)) vor. Zirkonium hydrolysiert stark, weshalb bei niedriger Zirkonium-Konzentration unter einem pH-Wert von 12 die neutrale Zr(OH)_4 -Spezies im Wässrigen dominiert. Für den pH-Bereich von über 12 bilden sich unter endlagerrelevanten Bedingungen (Anwesenheit von Calcium), ternäre Ca-Zr(IV)-OH-Spezies die die wässrige Speziation dominieren (CaZr(OH)_6) [71].

Aufgrund des geringen thermischen Neutroneneinfangquerschnitts und seiner hohen Korrosionsbeständigkeit wird Zirkonium häufig als Legierung verwendet, beispielsweise in Form von Zircaloy (Legierung mit einem Zr-Gehalt von >98%), das als Hüllrohrmaterial für Kernbrennstoffe in Wasserreaktoren dient. ^{93}Zr (Halbwertszeit $t_{1/2} = 1,53 \cdot 10^6$ Jahre) entsteht durch Kernspaltung von U-235 mit einer Ausbeute von 6 % sowie durch Neutronenaktivierung der Hüllrohre [76]. An allen bisher untersuchten zementartigen Materialien (hydratisierte Zementpaste, C-S-H-Phasen [77] und NRVB (*Nirex Reference Vault Backfill*, bestehend aus CEM I, gebranntem Kalk und Kalksteinmehl) [78]) wurde eine sehr starke Sorption von Zirkonium beobachtet. Die Sorption scheint mit dem Grad der Zementdegradation zuzunehmen, insbesondere bei einem Ca/Si-Verhältnis von 1,3 bis 1,0 [77]. Während die tatsächlichen Sorptionsmechanismen für Zirkonium nicht bekannt sind, deuten die verfügbaren Erkenntnisse darauf hin, dass hauptsächlich C-S-H-Phasen für die Zirkonium-Sorption an zementartigen Materialien verantwortlich sind [11]. In der Literatur sind weder Zirkonium-Sorptionsdaten für die erste noch für die vierte Degradationsstufe zu finden. Aufgrund unzureichender Daten wurden daher lediglich Werte für die zweite und dritte Stufe angegeben [11].

1.8 Radium

Radium ist eines der Elemente, die ausschließlich als radioaktive Isotope vorkommen. Es entsteht aus verschiedenen Zerfallsketten, wie beispielsweise ^{224}Ra , ^{228}Ra aus ^{232}Th und ^{226}Ra aus dem häufigsten Uranisotop, ^{238}U . Abgesehen von ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1600$ Jahre) sind alle anderen Isotope eher kurzlebig mit Halbwertszeiten von bis zu ~ 6 Jahren (^{228}Ra). Radium ist in der Regel in begrenzten Mengen in kurzlebigen Abfällen mit geringer und mittlerer Radioaktivität (L/ILW) vorhanden. Aufgrund seiner geringen Retention gilt Radium jedoch als Radionuklid von Interesse mit Hinblick auf die Retention oder Mobilität. Dies ist hauptsächlich auf den Mangel an relevanten Daten und die konservative Annahme einer geringen Retention zurückzuführen [11]. Radium tendiert zur Bildung von einfachen wässrigen Ionen und interagiert mit Mineralen hauptsächlich mittels Ionenaustausch [11]. Was sich mit dem großen Ionenradius und der dadurch entstehenden relativ niedrigen Ladungsdichte erklären lässt. Unter hohen pH-Werten liegt Radium auch unter reduzierenden Bedingungen als freies Ra^{2+} -Ion vor, lediglich bei einem pH-Wert $> 13,5$ liegt es als RaOH^+ vor [11].

Die experimentellen Studien zur Sorption von Radium an zementartigen Materialien sind selten. Dabei gibt es deutliche Hinweise darauf, dass die Ra-Sorption zunimmt, wenn das Ca/Si-Verhältnis von C-S-H-Phasen abnimmt [79]. Dies wird im Allgemeinen darauf zurückgeführt,

dass die Konzentration der konkurrierenden Ca-Ionen im Porenwasser abnimmt. Es wird angenommen, dass die Ra-Sorption durch einen Kationenaustausch mit den C-S-H-Phasen gesteuert wird [11, 79]. Mit sinkender Ca-Konzentration im Porenwasser stehen daher mehr Kationenaustauschstellen für die Sorption von Ra, sowie anderen Kationen, zur Verfügung [20]. Diese Stellen sind vollständig mit Ca besetzt, wenn die Ca-Konzentration ihr Maximum erreicht, wobei letzteres durch die Löslichkeit von Portlandit in der Zementdegradationsstufe II bestimmt wird. Daher wird die Entwicklung des Verteilungskoeffizienten (R_d -Werte) bei der Zementdegradation (sinkendes Ca/Si-Verhältnis) durch die Konkurrenz zwischen Ca und Ra um Kationenaustauschstellen in den C-S-H-Phasen reguliert [11]. Da in Literatur keine explizit Radium-Sorptionsdaten für die vierte Stufe der Zementdegradation verfügbar sind, wurden zur besseren Eingliederung analoge Daten von Barium und Strontium herangezogen, um die Stärke der Sorption abzuschätzen. Dabei werden Sorptionswerte erwartet, die etwa zwei bis drei Größenordnungen unter denen liegen, die für die ersten drei Stufen angenommen werden [11].

1.9 Zinn

Zinn ist ein wichtiges Element im Zusammenhang mit der Entsorgung von radioaktivem Abfall. ^{126}Sn ($t_{1/2} = 2,3 \cdot 10^5$ Jahren) ist eines der sieben langlebigen Spaltprodukte [1]. Es ist nicht nur im Zusammenhang mit hochradioaktiven Abfällen von Bedeutung, sondern auch für L/ILW aufgrund seiner verschiedenen anderen Isotopen mit kürzeren Halbwertszeiten, wie $^{121\text{m}}\text{Sn}$ ($t_{1/2} = 43,9$ Jahre) [11]. $\text{SnO}_2(\text{s})$ zeigt amphoterer Verhalten.

Unter sauren bis nahezu neutralen Bedingungen bildet es die neutrale Spezies $\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{aq})$, während bei neutralem bis alkalischem pH-Wert die anionischen Hydroxokomplexe $\text{Sn}(\text{OH})_5^-$ und $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ dominieren [80-81]. Im Gleichgewicht mit Zinnoxidphasen liegt die wässrige Konzentration von Sn(IV) zwischen pH = 1,5 und 8 bei $\sim 10^{-9}$ M und ist damit sehr gering, wobei $\text{Sn}(\text{OH})_4$ die Hauptspezies darstellt. Die Konzentration steigt jedoch oberhalb von pH = 8 stark an, sobald die anionischen Spezies auftreten. Lothenbach *et al.* zeigten, dass in calciumreichen alkalischen Medien (NaClO_4 0,25-2 M, pH 12,5-13,1, 10^{-4} -0,1 M Ca) $\text{Ca}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ als Löslichkeit kontrollierende Festphase die wässrige Sn-Konzentration auf etwa 10^{-6} M reduziert [82]. Seby *et al.* haben eine thermodynamische Datenbank zusammengestellt und bestätigt, dass $\text{Sn}(\text{OH})_5^-/\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ die Löslichkeit in alkalischen Systemen bestimmen, während Kassiterit ($\text{SnO}_2(\text{cr})$) die kontrollierende Festphase für pH-Werte $< 9,6$ ist [83]. Unter Übersättigungsbedingungen überwiegt $\text{SnO}_2(\text{am})$ oder seine hydratisierte Form. Rai *et al.* untersuchten die Löslichkeit von $\text{SnO}_2(\text{am})$ und $\text{SnO}_2(\text{cr})$ im pH-Bereich von 0 bis 14,5 (0,003-

3,5 M Na⁺) und stellten dabei fest, dass die Löslichkeit von ca. 10⁻⁴ auf 10⁻⁹ M in Säure abnahm [84]. Im Bereich von $1,3 \leq \text{pH} \leq 8$ zeigt sich ein pH-Wert unabhängiges Plateau, über pH-Wert > 8 kam es zu einem steilen Anstieg der Löslichkeit aufgrund des Auftretens anionischer Spezies und bei hyperalkalischem pH $\geq 11,7$ erneut zu einer pH-unabhängigen Löslichkeit. Dies erklären die Autoren durch das Gleichgewicht $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6(\text{aq})$. Berechnungen der wässrigen Spezies unter endlagerrelevanten Bedingungen (pH 10-13, I = 0,1 M, 25 °C) zeigen $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ als vorherrschende Sn(IV)-Spezies mit geringfügigen $\text{Sn}(\text{OH})_5^-$ -Anteilen. Wenn reichlich Calcium im System vorliegt, könnten Ca-Sn-OH-Komplexe zunehmend von Bedeutung werden. In diesem Fall könnte $\text{CaSn}(\text{OH})_6(\text{s})$ zum löslichkeitsbestimmenden Feststoff werden, während $\text{SnO}_2(\text{am})$ bei niedrigerem Ca-Gehalt dominiert.

Sn(II) hydrolysiert stark, sodass in sauren Lösungen überwiegen Sn^{2+} und SnOH^+ vorliegen, wohingegen zwischen $4 \leq \text{pH-Wert} \leq 8,5$ $\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{aq})$ dominiert und im Bereich von pH > 8,5 $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$ die Speziation kontrolliert. Die Bildung von anionischen Hydroxokomplexen für Sn(II) erfolgt im gleichen alkalischen pH-Bereich wie für Sn(IV), was die besonders intensive Hydrolyse von Sn(II) widerspiegelt. Bislang gibt es nur eine begrenzte Anzahl an Studien zur Redoxchemie von Sn(II)/Sn(IV). Unter der Berücksichtigung der in den thermodynamischen Datenbanken ThermoChimie (v 12a) [69] oder NEA-TDB [85] ausgewählten Daten sollte Sn(II) selbst unter reduzierenden Bedingungen instabil sein. Dabei ergibt sich ein Sn(II)-Stabilitätsfeld unterhalb der Wasserreduktionsgrenzlinie. Demnach sollte es selbst unter endlagerrelevanten Bedingungen, also auch unter stark reduzierenden und hyperalkalischen Bedingungen, kein stabiles Sn(II) geben. Dies steht jedoch im Widerspruch zu vielen experimentellen Studien, die Gleichgewichtskonstanten sowohl für wässrige sowie feste Sn(II)-Spezies angegeben haben. Im Zusammenhang mit dieser Diskrepanz wiesen Rai *et al.* [1] auf einen möglichen Fehler im NEA-TDB-Buch hin [85]. Demnach schlossen Gamsjäger *et al.* bei der Auswahl des Standardpotenzials für $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ alle bisherigen experimentellen Studien für dieses System aufgrund von Interpretationsfehlern aus, die vor allem die Vernachlässigung von Hydrolyseprodukten und Chlorid-Komplexen betrafen [85]. Stattdessen bevorzugten die NEA-TDB Autoren die Verwendung von Daten die von Gajda *et al.*, auf der Grundlage von Untersuchungen zu SnCl -Komplexen bei hoher Ionenstärke, berichtet wurden [86]. Diese Ergebnisse gehen jedoch über den Anwendungsbereich der SIT (*specific ion interaction theory*) hinausgehen und umfassen Daten mit Ionenstärken im Bereich von 5,6-12,2 mol·kg⁻¹. Dieser Ansatz hat zu einem außerordentlich hohen Wert für die freie Standardbildungsenergie $\Delta_f G^0$ von Sn^{4+} geführt. Dies hat unter anderem zur Folge, dass die Löslichkeitsprodukte für $\text{SnO}_2(\text{cr})$ in Gamsjäger *et al.* [85] um sieben Größenordnungen niedriger liegen als in Rai *et al.* [1].

1.10 Modellierung von Retentionsprozessen

1.10.1 CASH⁺ und *Gibbs Energy Minimization Software*

Die *Gibbs Energy Minimization Software for Geochemical Modeling* (GEMS) [87] ist ein geeignetes Hilfsmittel um die Retention verschiedener Spezies, wie beispielsweise Radionuklide, an Zementphasen zu simulieren. Dabei nutzt die Software thermodynamische Berechnungen auf der Grundlage der Minimierung der freien Gibbs-Energie, um komplexe Systeme zu simulieren und Gleichgewichtsspezies in fester, wässriger und gasförmiger Phase zu berechnen. Unter Berücksichtigung aller möglichen Phasen/Feststoffe in einem Mehrkomponentensystem wird die energetisch günstigste Gleichgewichtsphasenkonstellation und -zusammensetzung durch numerische Minimierung der freien Gibbs-Energie berechnet [87]. Andere geochemische Modellierungswerkzeuge wie PHREEQC verwenden die auf vordefinierten Reaktionsgleichungen basierende *Law-of-Mass* Methode (LMA), um das chemische Gleichgewicht zu berechnen [88].

Um C-S-H-Phasen, als Hauptbestandteil zementartiger Materialien, adäquat zu simulieren, benötigt es ein geeignetes Modell, das solch komplexe Festphasen darstellen kann. C-S-H-Phasen weisen eine variable Zusammensetzung auf und können Kationen und Anionen aufnehmen. Diese Komplexität lässt sich mit Hilfe eines *solid solution* Modells darstellen. Ein in der Endlagerforschung weit verbreitetes Modell zur Simulation von zementartigen Materialien stellt CASH⁺ dar (CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O, erweitertes System mit weiteren Komponenten) [89]. Es wird unter anderem verwendet, um Phasengleichgewichte in Portlandzement-Porenwassern, C-S-H-Löslichkeit oder Radionuklid-Aufnahmen zu untersuchen bzw. zu simulieren [89-90]. Es handelt sich dabei um ein *sublattice non ideal solid-solution*-Modell (Nicht-ideales *sublattice*-Festlösungsmodell), das auf der fehlerhaften Tobermorit-Struktur basiert. Es ist aus Endgliedern und Interaktionsparametern aufgebaut, die eine Substitution von unterschiedlichen chemischen Gruppen in den Brücken-Tetraederstellen (BT) und Zwischenschichtstellen (IL), ermöglicht [89]. Miron *et al.* haben das bestehende Modell erweitert, um die Aufnahme von Alkalimetallen zu berücksichtigen [90]. Die Modellformulierung ist flexibel und lässt eine Ausweitung auf andere Elemente zu, sofern experimentelle Daten zur Ermittlung der elementspezifischen Endgliedereigenschaften vorliegen. Sie wurden verwendet, um die Experimente zur Redoxreaktion und Sorption von Sn bei Wechselwirkungen mit C-S-H-Phasen zu modellieren. Das CASH⁺-Modell besteht im Wesentlichen aus vier für die Sorption relevanten Stellen: der Zwischenschichtstelle, die eine positiv geladene Spezies enthält, der Brücken-Tetraederstelle, die

eine negativ geladene Spezies enthält, der dimeren Einheit (DU) ($\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$), die für alle definierten Endglieder gleich ist, sowie dem Zwischenschichtwasser (IW) (H_2O).

Die Endglieder wurden anhand der spezifischen Nomenklatur definiert: im Beispiel TCvh, dabei bezeichnet der erste Buchstabe die dimere Einheit, der zweite Buchstabe die BT-Stelle (im Beispiel mit Calcium besetzt (CaOOH^-)), der dritte Buchstabe die IL-Stelle (besetzt durch eine Leerstelle als OH^-) und der vierte Buchstabe das Zwischenschichtwasser [91]. Einzelheiten zur Modellumsetzung sind in Abschnitt 2.6.2 aufgeführt.

1.11 Motivation der vorliegenden Dissertation

Das Ziel dieser Doktorarbeit besteht darin, eine genaue quantitative Beschreibung und ein mechanistisches Verständnis der Sorption der Radionukliden, Nb(V), Zr(IV), Ra(II) und Sn(II/IV) an zementartigen Materialien zu erlangen. Dabei werden Zementpasten und C-S-H-Phasen sowie Calcit als repräsentatives Material für das letzte Degradationsstadium von Zement untersucht.

Im ersten Schritt sollen die verwendeten Festphasen sowohl synthetisiert als auch mittels eines multimethodischen Ansatzes, der Röntgendiffraktometrie (XRD), Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (SEM-EDS), Infrarotspektroskopie (IR) und Raman-Spektroskopie umfasst, charakterisiert werden. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt sowohl auf Sorptionsversuchen unter Verwendung von Radiotracer ($^{95}\text{Nb}/^{95}\text{Zr}$ und ^{226}Ra), als auch auf Löslichkeitsuntersuchungen unter endlagerrelevanten Bedingungen (Sn(II/IV) und Nb(V)).

Mithilfe von Löslichkeitsexperimenten, die von Übersättigungsbedingungen ausgehen, werden die Obergrenzen für die Radionuklidkonzentrationen in den Sorptionsversuchen definiert und ausgewählte Systeme in Gegenwart von ISA und Chlorid untersucht. Anschließend sollen fortschrittliche spektroskopische Techniken, wie Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS) und SEM-EDS, sowie theoretische Berechnungen durchgeführt werden, um die erhaltenen experimentellen Daten einordnen zu können und weitere Einblicke in das mechanistische Verständnis zu erhalten.

Die Arbeit kann demnach in fünf Kapitel unterteilt werden:

Für die Charakterisierung der verwendeten Festphasen und der jeweiligen wässrigen Phasen sollen zunächst die zementären/zementartigen Materialien auf ihre elementare Zusammensetzung, Phasenzusammensetzung sowie auf ihre spezifische Oberfläche (SSA) untersucht werden. Dabei ist der Degradationsprozess der Zementpasten und der Vergleich mit kommerziell erhältlichem Calcit, welches im fortgeschrittenen Degradationsstadium hauptsächlich verbleibendes Mineral gilt, von besonders großem Interesse. Darüber hinaus soll das verwendete, äquilibrierte Wasser sowie das Porenwasser in Hinblick auf dessen Zusammensetzung untersucht und mit vorhandener Literatur verglichen werden.

Ein weiteres Ziel ist das Löslichkeitsverhalten von Niob und die Sorption an Calcit und karbonisierter Zementpaste näher zu untersuchen. Bislang sind die Wechselwirkungen von Nb(V) mit Calcit, oder generell in der Zementdegradationsstufe IV, nicht bekannt. Um die Sorptionskinetik, Sorptionsisothermen und Verteilungsverhältnisse sowohl in Abwesenheit als

auch in Anwesenheit von ISA bewerten zu können, werden ebenfalls Sorptionsversuche unter Verwendung einer Kombination von ^{nat}Nb und ^{95}Nb durchgeführt. Zusätzlich soll die Analyse mittels IR- und Raman-Spektroskopie Aufschluss über die Mechanismen der Sorption von Nb(V) an Calcit bzw. an karbonisierter Zementpaste geben.

Für Zirkonium gibt es eine Vielzahl von Studien zur Sorption an zementartigen Materialien, wie beispielsweise an C-S-H-Phasen [77], jedoch liegen keine Daten für die Retention von Zr(IV) in den Zementdegradationsstufen I und IV vor, weshalb lediglich Abschätzungen für diese Stufen existieren. Daher sollen Sorptionsversuche unter Verwendung einer Kombination von ^{nat}Zr und ^{95}Zr an unterschiedlichen Zementphasen durchgeführt werden. Für ein möglichst breitgefächertes Festphasenspektrum liegt dabei der Fokus auf der Bestimmung der Verteilungskoeffizienten.

Außerdem soll die Sorption von Radium (Ra(II)) an Calcit in An- und Abwesenheit von ISA in der Degradationsstufe IV genauer untersucht werden, da aktuell keine Daten eines solchen Systems vorliegen [11]. In dieser Arbeit sollen daher Sorptionsversuche mit ^{226}Ra durchgeführt werden, um die Sorptionskinetik, die Sorptionsisothermen und die Verteilungskoeffizienten sowohl in An- als auch Abwesenheit von ISA und bei hohen Natriumchlorid-Konzentrationen (bis zu 2 M) zu bestimmen.

Zuletzt soll außerdem die Löslichkeit und Sorption von Sn(II/IV) in Zementsystemen untersucht werden. Unter den endlagerrelevanten, teilweise stark reduzierenden, Bedingungen wird unter Verwendung der aktuell ausgewählten thermodynamischen Daten eine Prädominanz von Sn(IV) vorhergesagt [85]. Aufgrund anhaltender Diskussionen über Unstimmigkeiten bezüglich des Redoxgleichgewichts zwischen Sn(II) und Sn(IV) werden Löslichkeitsexperimente mit inaktiven Sn(IV)- und Sn(II)-Oxiden im alkalischen und hyperalkalischen Bereich sowie in An- und Abwesenheit von Calcium durchgeführt [1, 92-93]. Die Experimente mit Sn(II) sollen hierfür unter stark reduzierenden Bedingungen durchgeführt werden, um Einblicke in das Sn(II)-Stabilitätsfeld zu erhalten. Dabei liegt der Fokus auf dem Redoxgleichgewicht zwischen Sn(II) und Sn(IV). Die Ergebnisse sollen mit den vorhandenen thermodynamischen Datenbanken verglichen und die dabei entstandenen Diskrepanzen umfangreich diskutiert werden. Zusätzlich werden XAFS-Messungen an Löslichkeits- und Sorptionsproben durchgeführt, um die vorherrschenden Oxidationsstufen zu bestätigen.

2 Experimenteller Teil

2.1 Verwendete Chemikalien und analytische Methoden

Im Rahmen dieser Dissertation wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Chemikalien verwendet. Alle Lösungen wurden mit Milli-Q-Wasser (Millipore Milli-Q Advantage A10, 18,2 M Ω ·cm bei 25 °C, 4 ppb TOC mit Millipore Milipak[®] 40 0,22 μ m) hergestellt. Für die Experimente die unter anoxischen Bedingungen durchgeführt wurden, wurde das Milli-Q-Wasser zusätzlich für zwei Stunden mit Argon gespült, um Sauerstoff- und Kohlenstoffdioxid-Rückstände zu minimieren.

Tabelle 1: Auflistung der verwendeten Chemikalien.

Substanz	Lineare Formel	Reinheit	Hersteller
Natriumhydroxid	NaOH	Titrisol [®]	Merck
Salzsäure	HCl	Titrisol [®]	Merck
Kaliumhydroxid	KOH	$\geq 85\%$	Sigma-Aldrich
Natriumchlorid	NaCl		Merck
Calciumcarbonat	CaCO ₃	99,0%	Merck
Natriumhydrogencarbonat	NaHCO ₃	99,5%	Sigma-Aldrich
Niobchlorid	NbCl ₅	99%	Sigma-Aldrich
Isosaccharinsäure-1,4-lacton	C ₆ H ₁₀ O ₅		Biosynth
Salpetersäure 65%	HNO ₃	Suprapur [®]	Merck
Natriumdithionit, wasserfrei	Na ₂ S ₂ O ₄	$\geq 85\%$	Thermo Fisher Scientific
Aerosil [®] 200	SiO ₂	> 99,8%	Evonik
Zinn(II)chlorid	SnCl ₂	99%	Thermo Fisher Scientific
Zinn(IV)oxid	SnO ₂	99,9%	Thermo Fisher Scientific
Calciumchlorid Dihydrat	CaCl ₂ ·2H ₂ O	99%	Merck
Pufferkonzentrat pH 6,00			Merck
Pufferkonzentrat pH 8,00			Merck
Pufferkonzentrat pH 10,00			Merck

2.1.1 Verwendete Radiotracer

2.1.1.1 Zirkonium und Niob

Für die Niob- und Zirkonium-Experimente mit Calcit und karbonatisierter Zementpaste (CEM I und CEM III/C) wurden zwei ^{95}Zr -Tracerlösungen ($t_{1/2} \approx 64$ Tage) in 0,5 M Oxalatlösung von Eckert & Ziegler Nuclitec GmbH bezogen. Aufgrund des Alters der ^{95}Zr -Quellen enthielten die Stammlösungen ebenfalls hohe Mengen an ^{95}Nb ($t_{1/2} \approx 35$ Tage). Die erste Stammlösung (0,25 mL) enthielt eine Anfangsaktivität von 2,68 MBq ^{95}Zr und 3,62 MBq ^{95}Nb , was einer ^{95}Zr -Konzentration von $[\text{Zr}] = 1,42 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ und einer ^{95}Nb -Konzentration von $[\text{Nb}] = 1,05 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ entspricht. Die Gesamtkonzentrationen von den inaktiven und aktiven Isotopen in der Stammlösung wurden als $[\text{Zr}]_{\text{tot}} = (8,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ M}$ und $[\text{Nb}]_{\text{tot}} \leq 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ quantifiziert. Die zweite aktive Stammlösung (5 mL) wurde mit einer Anfangsaktivität von 1,12 MBq ^{95}Zr und 2,39 MBq ^{95}Nb bezogen. Dies entspricht einer ^{95}Zr -Konzentration von $[\text{Zr}] = 2,96 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ und einer ^{95}Nb -Konzentration von $[\text{Nb}] = 3,46 \cdot 10^{-9} \text{ M}$. Die vorhandenen Gesamtkonzentrationen, einschließlich der inaktiven Isotope von Zirkonium und Niob, wurden als $[\text{Zr}]_{\text{tot}} = (3,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ M}$ und $[\text{Nb}]_{\text{tot}} = (3,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ M}$ quantifiziert.

2.1.1.2 Radium

Für die Experimente mit Radium an Calcit, wurde eine ^{226}Ra -Tracerlösung ($t_{1/2} = 1600$ Jahre) in 0,1 M HCl (5 mL) von Eckert & Ziegler Nuclitec GmbH bezogen. Die Anfangsaktivität betrug 66,3 kBq/mL, was einer ^{226}Ra -Konzentration von $[\text{Ra}] = 8,01 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ entspricht.

2.1.2 Analysemethoden für die Charakterisierung der Festphasen

Die für die Sorptionsexperimente verwendeten Festphasen (Calcit, karbonatisiert und unbehandelt Zementpasten sowie C-S-H-Phasen) und die aus den Löslichkeitsexperimenten erhaltenen Festphasen wurden teilweise mittels SEM-EDS, XRD, Raman-Spektroskopie, Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (IR-ATR), Brunauer-Emmett-Teller-Analyse (BET) und XAS untersucht.

Der natürliche Niob- und Zirkonium-Gehalt der karbonatisierten Zementpasten wurde mittels alkalischen Aufschlusses quantifiziert.

2.1.2.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Röntgen-Pulverdiffraktometrie dient zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung der karbonatisierten Zementpaste (CEM I) und wurde mit einem Empyrean-Diffraktometer (Malvern-Panalytical), das mit einer Cu-Röhre betrieben wurde und eine Leistung von 1,6 kW aufwies, durchgeführt. Die Messungen wurden unter Verwendung von *Backloading*-Probenhaltern in Reflexionsgeometrie im Bereich $5-100^{\circ}2\theta$ mit einer Schrittweite von $0,013^{\circ}2\theta$ durchgeführt. Die Messzeit betrug 100 s pro Schritt. Dabei wurde der Spalt auf die Größe von $1/8^{\circ}$ und der Soller-Spalt auf $0,04$ Rad bei beiden optischen Pfaden fixiert. Die $K\beta$ -Strahlung wurde mit einem Bragg-Brentano-HD-Gerät eliminiert. Zur Detektion wurde ein Multistrip-PIXcel3D-Detektor mit einem simultanen Erfassungsbereich von $3,348^{\circ}2\theta$ verwendet. Die Rietveld-Verfeinerung wurde ebenfalls mittels TOPAS 7 [94-95] unter Verwendung des Fundamentalparametersatzes durchgeführt. Der amorphe Gehalt wurde unter Verwendung des entsprechenden K-Faktors mit einem externen Standard (Si) berechnet. Die Größe der kohärenten Streudomäne wurde ebenfalls mittels doppelten Voigt-Ansatzes bestimmt.

Die aus den Niob-Löslichkeitsexperimenten erhaltenen Festphasen wurden ebenfalls mit einem Empyrean-Diffraktometer analysiert. Die Messungen wurden bei $2\theta = 10-100^{\circ}$ mit $0,013^{\circ}$ -Schritten und einer Messzeit von zwei Sekunden pro Schritt durchgeführt. Aufgrund der geringen Menge der Löslichkeitsproben wurde diese durch Suspension in Ethanol auf die Oberfläche der Si-Probenhalter aufgebracht. Vor der Messung wurden die leeren Si-Probenhalter unter genau denselben Bedingungen hinsichtlich der optischen Anordnung und Messzeit überprüft. Nach der Messung wurden die Messdaten der leeren Halter von denen der Probenmuster abgezogen. Die Daten wurden mit der Software HighScore Plus v.5 [96] ausgewertet. Die in TOPAS 7 (Bruker AXS) implementierte vollständige Pulverbeugungsmusterzerlegung nach der Le-Bail-Methode (WPPD) und nach der Rietveld-Verfeinerung (WPPR) wurden an den Rohmessungen durchgeführt. Die Größe der kohärenten Streudomäne wurde mit dem doppelten Voigt-Ansatz bestimmt. Strukturzeichnungen und XRD-Simulationen wurden mit CrystalMaker 11 [97] bzw. CrystalDiffact 7 [98] erstellt. Die Rietveld-Verfeinerung, sowie einige XRD-Messungen wurden von K. Garbev vom KIT-ITC (Institute für Technische Chemie) durchgeführt.

Die aus den Zinn-Löslichkeitsexperimenten erhaltenen Festphasen wurden nach der Suspension in Ethanol und anschließender Trocknung auf einer XRD-Probenplatte mit einem Bruker AXS D8 Advance-Röntgen-Pulverdiffraktometer bei einem Messwinkel von $2\theta = 10-70/80^{\circ}$ mit $0,02^{\circ}$ -Schritten und einer Messzeit von 19,2 Sekunden pro Schritt analysiert. Die erhaltenen Diffraktogramme wurden mit Referenzdaten verglichen, die im *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) [99] veröffentlicht wurden.

2.1.2.2 Raman-Spektroskopie

Konfokale Raman-spektroskopische Einzelpunktmessungen und Flächenkartierungen der karbonatisierten Zementpasten wurden mit einem WITec alpha300 R durchgeführt, das mit einem UHTS300-Spektrometer (300 nm Brennweite) und einem Mikroskop von Zeiss ausgestattet war. Die Messungen wurden am KIT-ITC von K. Garbev vorgenommen. Als Anregungsquelle kamen 488 nm- und 532 nm-Laser mit einstellbaren *TruePower* Modulen im Bereich von 10 und 40 mW (gemessen an der Probe) zum Einsatz. Die Einzelpunktmessungen wurden mit einem 100-fachen Objektiv ($Na = 0.9$) und 600- bzw. 1800-g/mm-Gittern durchgeführt. Die entsprechende spektrale Auflösung betrug mehr als 3 cm^{-1} bzw. 1 cm^{-1} .

Die Detektion der Raman-Streuung erfolgte mit einer rückseitig beleuchteten CCD-Kamera. Die typischen Erfassungszeiten lagen zwischen 5 und 10 Sekunden mit 5 bis 10 Scans. Die Datenverarbeitung erfolgte mit der Software Project 6.1+ und umfasste die Entfernung kosmischer Strahlung sowie die Hintergrundsubtraktion mittels eines Formalalgorithmus. Zur Phasenidentifizierung wurde das Programm TrueMatch von WITec mit integrierter RRUFF-Mineralien-Datenbank und eigener Datenbank verwendet. Pro Probe wurden 20 bis 45 Spektren an verschiedenen Probenpositionen aufgenommen. Für die Bandenzuordnung und zur Hervorhebung der Unterschiede wurden gemittelte Spektren verwendet. Eine Flächenkartierung von $200 \times 140\text{ }\mu\text{m}$ wurde an einer gepressten Pulverprobe mit einer Schrittweite von $1\text{ }\mu\text{m}$ durchgeführt. Somit bestand der hyperspektrale Stapel aus 28000 Einzelspektren, die mit automatischer Fokussierung auf die Probenoberfläche erfasst wurden. Das Raman-Bild der lateralen Verteilung der Mineralbestandteile wurde durch Integration in den entsprechenden, für die jeweiligen Phasen typischen Frequenzbereichen ermittelt.

2.1.2.3 Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (IR-ATR)

Zur Charakterisierung der karbonatisierten Zementpasten wurde die Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion eines SPECAC Golden Gate ATR-Geräts mit Diamantkristall verwendet. Die Spektren wurden im Bereich von 600 bis 4000 cm^{-1} mit einem TENSOR II-Spektrometer (Bruker Optics) mit 64 Scans und einer spektralen Auflösung von 2 cm^{-1} aufgenommen. Die Messungen wurden am KIT-ITC von K. Garbev durchgeführt.

2.1.2.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Ergänzend zu der bereits in einer vorangegangenen Arbeit durchgeführten Untersuchungen der Sn-Retention an C-S-H-Phasen [100] wurden spektroskopische Untersuchung des Sorptionsmechanismus im binären System Sn-C-S-H vorgenommen. Zu diesem Zweck wurden vier Proben (jeweils zwei für Sn(II) und Sn(IV)) hergestellt, indem die fertig äquilibrierte C-S-H-Phase mit einem Ca/Si-Verhältnis von 1,5 in einem S/L-Verhältnis von $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (für Sn(IV)) und $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (für Sn(II)) mit einer inaktiven Sn(II)-Lösung (10^{-4} M) bzw. Sn(IV)-Lösung (10^{-4} M), die mittels SnO und SnO₂ hergestellt wurde, versetzt wurde. Dabei wurden Proben mit einem Gesamtvolumen von 20 bzw. 30 mL bei einem pH-Wert von 12,4-12,6 hergestellt. Nach einer Kontaktzeit von fünf Tagen wurden diese Proben mittels Zentrifugation in nadelförmige Probenhalter gepresst. Ausgewählte Löslichkeitsproben (sowohl Sn(II) als auch Sn(IV)) wurden ebenfalls in nadelförmige Probenhalter überführt.

Um sowohl die Löslichkeits- als auch die Sorptionsproben der Zinnexperimente weiter zu charakterisieren, wurden Röntgenabsorptionsmessungen an der CAT-ACT-Beamline der KIT Light Source durchgeführt. Die nadelförmigen Probenhalter wurden in einer Inertgaszelle montiert, um anoxische Bedingungen während der Messung zu gewährleisten. An den Proben wurden Sn-K-Kanten-Messungen (29,2 keV) durchgeführt, bei denen sowohl Fluoreszenz- als auch Absorptionsspektren aufgenommen wurden.

Die Messungen wurden in einem Energiebereich von 29 keV bis 30 keV durchgeführt. Dabei wurde im Bereich von 29,0 keV bis 29,4 keV in 1 eV-Schritten gemessen und die Spektren bei 29,214 keV mit 3-5 eV-Schritten (etwa 30-90 Minuten) aufgenommen. Hierbei wurden zwischen 3-5 Spektren an unterschiedlichen Positionen der Proben aufgenommen. Die Messungen und die damit verbundene Auswertung wurden in Zusammenarbeit mit T. Prüßmann, K. Dardenne und J. Rothe (KIT-INE) vollzogen.

2.1.2.5 Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (SEM-EDS)

Die SEM-EDS-Messungen zur Charakterisierung der Zementpasten wurden mit einem Crossbeam 350 FIB-SEM in Zusammenarbeit mit N. Palina (KIT-INE) durchgeführt. Die Elektronenbildgebung (EM) und die großflächigen Kartierungen (LAM) mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS) erfolgten bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV, einem Kartierungsbereich von $125 \times 130 \text{ }\mu\text{m}$ und einer Pixelgröße von 45 nm. Die karbonatisierten und unbehandelten Zementproben (CEM I und CEM III/C) wurden zu 3 mm Pellets gepresst und zur Probenvorbereitung mit 12 nm (bzw. 8,6 nm) Kohlenstoff beschichtet. Dies führte zu

Rückstreubildern der vier verschiedenen Proben sowie zu Element- und Phasen-EDS-Karten der jeweiligen Festphasen. Die Phasenkarte wurde für einen Maßstab $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ mit AzTec durchgeführt (95-% *confidence limits*, $\sim \pm 1,96\sigma_p$). Die Unsicherheit des Phasenanteils wurde anhand der Zähl- und statistischen Unsicherheit des Flächenanteils unter Verwendung der Anzahl klassifizierter Pixel geschätzt. Die auflösungsbedingte Segmentierungsverzerrung wurde separat berücksichtigt, wenn sich die Phasendimensionen der Pixelgröße annäherten.

Für die Charakterisierung des kommerziellen Calcits, wurden SEM-Bilder mit Sekundärelektronen durch einen Everhart-Thornley SE-Detektor (Beschleunigungsspannung 2 kV, Speicherauflösung 406x3072 Pixel und verschiedene Vergrößerungen von 200x bis 30000x) aufgenommen. Für die Messung wurde die Calcit-Probe durch das Aufstauen von Pulver auf doppelseitig klebendes C-Tab-SEM vorbereitet und auf einem 8 mm langen Al-Stab befestigt.

2.1.2.6 Brunauer-Emmett-Teller-Analyse (BET)

Für die BET-Messungen wurden sowohl Calcit als auch die zu untersuchenden Zementpasten bei 60 °C und einem Ölpumpenvakuum etwa 12 Stunden getrocknet. Die Mehrpunkt-BET-Messungen wurden mit variierendem Stickstoff p/p_0 von 0,05 bis 0,30 unter Verwendung eines 3P Instruments Micro 200B BET-Oberflächen- und Porositätsanalysators durchgeführt.

2.1.2.7 Alkalischer Aufschluss

Zur Quantifizierung der vorhandenen Menge an Niob und Zirkonium in den verwendeten Zementpasten wurde eine genau abgewogene Menge karbonatisierter Zementpaste (200 mg) mit Kaliumhydroxid-Pellets in einem Platin/Gold-Tiegel gemischt und anschließend 15 Minuten lang bei 390 °C geschmolzen. Unter Rühren wurde Mili-Q-Wasser hinzugefügt, um die gesamte gelöste Mischung aus dem Tiegel auszuwaschen. Die Lösung wurde mit 32 %iger HCl angesäuert und anschließend für ICP-MS-Messungen mit Wasser verdünnt.

2.1.3 Analyse der wässrigen Phasen

2.1.3.1 Bestimmung der Aktivität in Lösung

Um die Sorptionsproben auf die aufgenommene Menge des jeweiligen Radionuklids (^{95}Nb , ^{226}Ra und ^{95}Zr) zu untersuchen, wurden nach einer bestimmten Kontaktzeit (siehe Tabelle 2 und Tabelle 3) jeweils zwei Aliquote des Überstands (jeweils ca 4,2 mL) jeder Probe bei 90.000 U/min und 20 °C für eine Stunde mit einem 90-Ti-Rotor und einem optimaTM XPN-90 von Beckman Coulter ultrazentrifugiert, wodurch suspendierte Partikel und Kolloide abgetrennt wurden. Zur

Bestimmung der Konzentrationen in der wässrigen Phase wurden ca. 3,5 mL Überstand mit einer Spritze entnommen und in einem 10 mL PP-Fläschchen (Kautex) mit 3 % HNO₃ auf exakt 10 mL aufgefüllt.

Zur Quantifizierung der Radionuklide wurden Gammapektroskopie-Messungen mit einem Hochrein-Germanium-Detektor (61x46 mm, Mirion) mit einer Energieauflösung von 1,8 keV bei 1,33 MeV und von 0,875 keV bei 122 keV sowie mit einem integrierten Autosampler (IMPROMAT) vorgenommen. Der Kalibrierungsbereich des Detektors lag zwischen 45 und 1800 keV, wobei ein Multielement-Standard von Eckert und Ziegler als Kalibrierlösung verwendet wurde. Die Messzeit betrug je nach Probe 1 bis 2 Stunden. Das ⁹⁵Nb-Isotop ($t_{1/2} \approx 35$ Tage) wurde anhand der 765-keV-Gammastrahlungslinie quantifiziert. Die Nachweisgrenze für dieses Isotop und die Gammastrahlen lag bei 0,26-0,38 Bq·mL⁻¹. Unter Berücksichtigung der Verdünnungsschritte entspricht dies einer Nachweisgrenze von [⁹⁵Nb] $\approx 6,2 \cdot 10^{-15}$ M. Das ²²⁶Ra-Isotop ($t_{1/2} = 1600$ Jahre) wurde anhand der Gammalinie bei 186 keV quantifiziert. Die Nachweisgrenze für dieses Isotop und die Gammalinien lag bei unter 1,0 Bq·mL⁻¹. Unter Berücksichtigung der Verdünnungsschritte entspricht dies einer Nachweisgrenze von [²²⁶Ra] $\approx 3,5 \cdot 10^{-13}$ M. Das ⁹⁵Zr-Isotop ($t_{1/2} \approx 64$ Tage) wurde anhand der Gammalinien bei 724/756 keV quantifiziert mit einer Nachweisgrenze von 0,3 Bq·mL⁻¹ was einer Konzentration von [⁹⁵Zr] $\approx 1,2 \cdot 10^{-14}$ M entspricht.

2.1.3.2 Elementanalyse der wässrigen Phase

Für die Löslichkeitsexperimente und die Charakterisierung der künstlichen Porenwässer wurde nach einer Phasentrennung mittels 10 kDa-Ultrafiltration (2-3 nm cut-off Nanosep®, Pall Life Sciences) die wässrige Konzentration der verschiedenen Elemente ermittelt. Dabei wurde für Niob-, Zirkonium- und Zinn-Konzentrationen auf Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS, iCAP™ TQ ICP-MS, Thermo Scientific) und für Natrium- und Calcium-Konzentrationen auf optische Emissionspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, Optima8300, PerkinElmer) zurückgegriffen. Der Kohlenstoffgehalt wurde mittels *Total Inorganic Carbon*-Analyse (TIC, TOC-L, Shimadzu) bestimmt.

2.1.3.3 pH-Messungen

Zur Messung der pH-Werte wurde in allen Experimenten eine ROSS Orion-Kombinations-pH-Elektrode mit 3,0 M Kaliumchloridlösung als Referenzlösung verwendet. Dabei wurde die Elektrode mit Standardpuffern im pH-Bereich von 6-12 (Merck) kalibriert.

In Löslichkeitsexperimenten mit einer Ionenstärke von $I \geq 0,1$ M wurden die gemessenen pH-Werte mithilfe von Aktivitätskoeffizienten korrigiert, da dort Ionenwechselwirkungsprozesse berücksichtigt werden müssen. Diese haben einen erheblichen Einfluss auf den Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions sowie auf das Diffusionspotenzial in der Elektrode zwischen der Messlösung und der Elektrolytlösung. Deshalb wurde ein empirischer Korrekturfaktor, der A-Faktor genannt wird, eingeführt. Dieser Faktor berücksichtigt die Beiträge des Diffusionspotenzials und der Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions. Der pH_m -Wert kann somit aus dem experimentell gemessenen pH-Wert (pH_e) berechnet werden:

$$\text{pH}_m = -\log_{10}[\text{H}^+] = \text{pH}_e + A_m \quad (16)$$

Die A_m -Werte für die in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyte (NaCl und CaCl_2) wurden nach Altmaier *et al.* berechnet [71, 101]. Dabei wurden die A_m -Werte in Abhängigkeit von der verwendeten Elektrolytmasse wie folgt erhalten:

$$A_m = 0,0988 + 0,1715 \cdot m_{\text{NaCl}} + 0,0013 \cdot (m_{\text{NaCl}})^2 \quad (17)$$

$$A_m = 0,1176 + 0,4308 \cdot m_{\text{CaCl}_2} + 0,0096 \cdot (m_{\text{CaCl}_2})^2 \quad (18)$$

2.1.3.4 Eh-Messungen

Für die Eh-Messungen wurde eine Pt-Kombinationselektrode mit Ag/AgCl als Referenzsystem (Metrohm) verwendet. Das gemessene Redoxpotenzial wurde durch Korrektur um das Potenzial der Ag/AgCl -Referenzelektrode (+207 mV bei 25 °C) in den Eh-Wert umgerechnet. Die Messungen wurden unter ständigem Rühren für etwa 20-30 Minuten pro Probe durchgeführt, gemäß dem zuvor von Altmaier *et al.* beschriebenen Protokoll [102].

2.2 Synthese von zementartigen Materialien

2.2.1 C-S-H Phasen

Um die in dieser Arbeit verwendeten C-S-H-Phasen zu synthetisieren, wurden wässrige Suspensionen von CaO und SiO_2 in geeigneten Mengen gemischt. In einer vorangegangenen Arbeit wurden diesbezüglich C-S-H-Phasen mit Ca/Si -Verhältnissen von 0,6, 1,07 und 1,5 synthetisiert [100]. Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurden für die XAS-Experimente mit Zinn neue C-S-H-Phasen mit einem Ca/Si -Verhältnis von 1,5 synthetisiert. Dafür wurde entsprechend

dieses Verhältnisses 500 mL der C-S-H-Phase mit einem Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis (S/L) von $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ hergestellt. Vor der Charakterisierung und den Sorptionsversuchen wurden die C-S-H-Phasen vier Wochen lang äquilibriert. Dabei wurde der pH-Wert überwacht und die Calcium- und Siliziumkonzentrationen mittels ICP-OES überprüft und die Porenwasserzusammensetzung mit den theoretischen Simulationen des CASH⁺-Modells (Abschnitt 1.10.1) verglichen [91].

2.2.2 Karbonatisierter Zement

Die künstlich gealterte bzw. karbonatisierte Zementpaste wurde im Rahmen einer gemeinsamen Studie von Amphos21 hergestellt [103]. Dabei wurde zunächst hydratisierte Zementpaste (HCP) mit einem Wasser-Zement-Verhältnis von $0,46 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ und einer Aushärtungszeit von 28 Tagen unter Verwendung von CEM I (gemäß EN 197-1, CEM I 52,5 N SR0 CE PM-CP2 NF) und CEM III/C (gemäß EN 197-1, CEM III/C 32,5 N-LH/SR CE) hergestellt. Nach dem Aushärten wurde die Paste zerkleinert und gemahlen, um ein Pulver mit einer Partikelgröße von weniger als $200 \mu\text{m}$ zu erhalten. Dieses Pulver wurde mit Wasser in einem S/L-Verhältnis von $1000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ gemischt und in einem geschlossenen Reaktor mit einem Gasgemisch aus 30 % CO_2 und 70 % N_2 unter kontinuierlichem Magnetrühren 85 Stunden lang gespült. Alle 24 Stunden wurden 10 mL Wasser hinzugefügt. Anschließend wurde das Material zwei Tage lang bei 50°C getrocknet und mittels konfokaler Raman-Spektroskopie, XRD, IR-ATR- und BET-Messungen in Zusammenarbeit zwischen dem KIT und Amphos21 charakterisiert [103]. Die in dieser Arbeit beschriebene Charakterisierung des Materials entspricht den ausschließlich am KIT durchgeführten Arbeiten.

2.3 Porenwassersynthese und Analyse

Zur Herstellung von Calcit-äquilibriertem Wasser wurde kommerziell erhältlich CaCO_3 mindestens eine Woche lang mit Milli-Q-Wasser bei einem S/L-Verhältnis von $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ in Kontakt gebracht. Die Zusammensetzung des äquilibrierten Wassers wurde durch pH-Messungen sowie durch die Bestimmung der Calcium-Konzentration (ICP-OES) und der Gesamtkonzentration an anorganischem Kohlenstoff (TIC) charakterisiert. Diese Ergebnisse wurden mit den Zielwerten verglichen, die unter der Annahme eines Gleichgewichts mit atmosphärischem $\text{CO}_2(\text{g})$ und unter Verwendung der thermodynamischen Datenauswahl in der ThermoChimie-Datenbank v13a [69] berechnet wurden, d.h. $\text{pH} = 8,3$, $[\text{Ca}] = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ und $[\text{C}]_{\text{tot}} = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (siehe Abschnitt 3.1.3). Vor Verwendung wurde das Calcit-äquilibrierte Wasser durch Zentrifugation (10 Minuten, 6.000 U/min) von der Festphase getrennt. Der Gehalt an Niob im Calcit wurde dreifach

quantifiziert, indem 240 mg des Materials in 0,1 M HNO₃ gelöst und anschließend ICP-MS-Messungen durchgeführt wurden.

Für die Porenwasserzusammensetzung der karbonatisierten Zementpaste wurde die Zementpaste 14 Tage mit entionisiertem Wasser in Kontakt gebracht (durchgeführt von Amphos21). Die Lösung wurde anhand der Messung des pH-Werts, der Konzentration von Metallionen und anionischen Spezies charakterisiert. Dies führte zu folgenden Ergebnissen: $[Ca] = (4,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$ M, $[Na] = (5,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$ M, $[K] = (2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ M, $[Mg] = (4,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$ M, $[Si] = (6,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$ M, $[Al] = (2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ M, $[Cl^-] = (8,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ M, $[SO_4^{2-}] = (2,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ M, $TIC = (2,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$ M. Basierend auf dieser Zusammensetzung wurde künstliches, karbonathaltiges Zementporenwasser hergestellt. Dazu wurden Calciumchlorid, Natriumhydrogencarbonat und amorphes Siliziumdioxid in Milli-Q-Wasser gelöst, mit folgenden Zielwerten: $[Ca]_{tot} = 3,0 \cdot 10^{-3}$ M, $[C]_{tot} = 2,03 \cdot 10^{-4}$ M und $[Si]_{tot} = 8,35 \cdot 10^{-5}$ M bei einem pH-Wert von $\approx 8,4-8,5$. Die Calciumkonzentration im künstlichen Porenwasser wurde leicht verringert, um Übersättigungsbedingungen und die mögliche Ausfällung von Calcit zu vermeiden.

Um die Menge an Niob- und Zirkonium die aus den entsprechenden Festphasen ausgelaugt wird zu quantifizieren, wurden die Festphasen für zwei Tage mit dem äquilibrierten Wasser (Calcit) bzw. dem synthetischen Porenwasser in Kontakt gebracht. Die Lösungen wurden mit 10 kDa-Filtern filtriert und mittels ICP-MS analysiert. Die Quantifizierung von Nb(V) und Zr(IV) im äquilibrierten Wasser, bzw. den synthetischen Porenwassern lag in beiden Fällen unterhalb der Nachweisgrenze der ICP-MS.

2.4 Löslichkeitsexperimente

2.4.1 Löslichkeit von Nb(V) in mit Calcit- und karbonatisierter Zementpaste-äquilibriertem Wasser

Die Löslichkeit von Nb(V) wurde unter Übersättigungsbedingungen in mit Calcit- und karbonatisierter Zementpaste-äquilibriertem Wasser untersucht. Dazu wurden einzelne Proben mit 50 mL äquilibrierten Wässern hergestellt, denen Niob in Form von NbCl₅(s) zugesetzt wurde, um Konzentrationen zwischen $\sim 10^{-4}$ und $\sim 10^{-3}$ M zu erreichen. Aufgrund der starken Hydrolyse von Nb(V), welche eine Verschiebung zu saureren Bedingungen verursacht, wurden die Löslichkeitsexperimente mit NaOH versetzt, wodurch der pH-Bereich der Originalproben von 8-8,6 aufrechtgehalten werden konnte.

Der pH-Wert und die Niob-Konzentration wurden nach unterschiedlichen Kontaktzeiten ($t = 3-121$ Tage) regelmäßig geprüft. Dabei wurde bei jeder Probennahme ein Aliquote (0,1-0,4 mL)

der wässrigen Phase durch Ultrafiltration mit 10 kDa-Filtern (2-3 nm *cut-off*) abgetrennt. Anschließend wurden die Proben mit 2%iger HNO_3 verdünnt und mittels ICP-MS analysiert, um die Niob-Konzentration zu quantifizieren. Ausgewählte Festphasen wurden nach Erreichen der Gleichgewichtsbedingungen und Beendigung der Experimente mittels Raman-Spektroskopie und Röntgendiffraktion (XRD) charakterisiert.

2.4.2 Sn(II)- und Sn(IV)-Löslichkeitsexperimente

Löslichkeitsexperimente bei Untersättigungsbedingungen im Sn(II)-System wurden mit SnO(s) durchgeführt, welches durch Titration einer 0,03 M SnCl_2 -Lösung mit 0,1 M NaOH unter Ar -Atmosphäre hergestellt wurde. Die resultierende Festphase wurde drei Wochen lang gealtert und XRD-Messungen bestätigten die vollständige Umwandlung zu SnO . Für die Sn(IV)-Löslichkeitsexperimente wurde das kommerziell erhältliche $\text{SnO}_2(\text{cr})$ (Kassiterit) als Ausgangsstoff verwendet.

Die Löslichkeitsexperimente wurden im pH-Bereich von 9 bis 12,8 bei einer Ionenstärke von 0,1 bis 3,5 M (nur für Sn(IV)) unter Verwendung von NaCl und NaOH bzw. CaCl_2 als Hintergrundelektrolyten durchgeführt. Um während der gesamten Versuchszeit reduzierende Bedingungen zu gewährleisten, wurde für die Löslichkeit von Sn(II) eine zusätzliche Reihe mit 2 mM Natriumdithionit-Lösung vorbereitet.

Die Löslichkeitsproben wurden bis zu $t \leq 70$ Tagen durch Messung des pH-Werts, des Eh (nur in den Sn(II)-Systemen) und der wässrigen Zinnkonzentration überwacht. $[\text{Sn}]_{\text{aq}}$ wurde nach der Phasentrennung mittels Ultrafiltration (10 kDa-Filter) durch ICP-MS bestimmt.

Ausgewählte Festphasenproben wurden nach dem Waschen mit Ethanol mittels XRD charakterisiert, bzw. im nassen Zustand mittels XAS charakterisiert.

2.5 Sorptionsexperimente

Die Sorption von Nb(V), Ra(II) und Zr(IV) an Calcit bzw. karbonatisierter Zementpaste in Abwesenheit und Anwesenheit von ISA und Chlorid wurde anhand von Sorptionsisothermen ($\log[\text{RN}]_{\text{s}}$ vs. $\log[\text{RN}]_{\text{aq}}$) und R_d -Werten bestimmt.

Für die Unsicherheiten in den R_d -Werten wurde der Fehler der Gammamessungen berücksichtigt und als das Zweifache der Standardabweichung unabhängiger Messungen berechnet. Die Unsicherheit in den Gammamessungen betrug in den meisten Fällen $< 5\%$ und wurde daher bei der Berechnung der Gesamtunsicherheit der R_d -Werte nicht berücksichtigt.

2.5.1 Niob-Sorptionsversuche: Binäre, ternäre und quaternäre Systeme

Alle Sorptionsexperimente wurden in 15-mL Starstedt-Vials mit einem Gesamtvolumen von 10 mL durchgeführt. Alle Proben wurden in einer Handschuhbox mit Luftatmosphäre vorbereitet, gelagert und gehandhabt. Eine Ausnahme stellen die Experimente zum Einfluss der Reihenfolge der ISA-Zugabe dar, welche unter Ar-Atmosphäre vorbereitet, gelagert und gehandhabt wurden. Calcit- und karbonatisierte Zementpastensysteme wurden in jeweils sechs, bzw. 5 für das karbonatisierte CEM I-System, unabhängige Versuchsreihen untersucht, wie in Tabelle 2 dargestellt. Die Sorptionsproben wurden hergestellt, indem den Calcit- bzw. karbonatisierten Zementpastensuspensionen, die zuvor zwei Tage lang mit den entsprechenden Lösungen äquilibriert worden waren, einer Kombination von ^{93}Nb und ^{95}Nb zugegeben wurden (als Kombination des Radiotracers und einer inaktiven NbCl_5 -Lösung). Der verwendete Radiotracer enthielt neben ^{93}Nb und ^{95}Nb auch signifikante Mengen an ^{90}Zr und ^{91}Zr (siehe 2.1.1.1), was die simultane Quantifizierung der Zirkonium-Aktivität ermöglichte. Der pH-Wert wurde in allen Systemen mit HCl und NaOH auf die anfänglichen Werte der äquilibrierten Lösungen (8,3 bzw. 8,5) eingestellt. Bei den ternären Systemen mit Chlorid wurde die Calcit- oder karbonatisierte Zementpastensuspension drei Tage lang mit der erforderlichen Menge an NaCl äquilibriert, bevor die Kombination aus ^{93}Nb und ^{95}Nb hinzugegeben wurde. Für die Vorbereitung des ternären Systems mit ISA wurde drei Tage nach der Zugabe von Niob ISA hinzugegeben. In einer weiteren Serie wurde ausschließlich karbonatisierter CEM I-Paste verwendet, wobei ISA bereits drei Tage vor der Niob-Zugabe mit der Paste und dem Porenwasser äquilibriert wurde. Für die Experimente im quaternären System wurde Chlorid drei Tage vor der Zugabe von Nb und ISA drei Tage nach der Zugabe von Nb hinzugefügt wurde. Die Sorptionsproben wurden überwiegend doppelt hergestellt.

Experimenteller Teil

Tabelle 2: Experimentelle Bedingungen, die bei den Nb(V)-Sorptionsversuchen mit Calcit und karbonatisierter Zementpaste für die binären, ternären und quaternären Systeme berücksichtigt wurden.

Art des Experiments	Festphase	$A(^{95}\text{Nb})$ [kBq]	Kontaktzeit [Tage]	S/L [g·L ⁻¹]	$[\text{Nb}]_{\text{tot}}$ [M]	$[\text{Zr}]_{\text{tot}}$ [M]	$[\text{Cl}^-]_{\text{tot}}$ [M]	$[\text{ISA}]_{\text{tot}}$ [M]
Binärsystem: Nb(V)- Sorptionskinetik	Calcit	0,05	3–85	1	$1 \cdot 10^{-9}$	$4,76 \cdot 10^{-8}$	$5,84 \cdot 10^{-4}$	–
Binärsystem: Nb(V)- Sorptionsisotherme	Calcit	0,05	3	1	$1 \cdot 10^{-11}$ – $1 \cdot 10^{-6}$	$4,92 \cdot 10^{-8}$	$5,84 \cdot 10^{-4}$	–
Binärsystem: Einfluss von S/L auf die Nb(V)- Sorption	Calcit	0,1	3–10	5, 10	$1 \cdot 10^{-9}$	$9,52 \cdot 10^{-8}$	$5,84 \cdot 10^{-4}$	–
Ternäres System: Einfluss von ISA auf die Nb(V)- Sorption	Calcit	0,05	3	1	$1 \cdot 10^{-9}$	$5,27 \cdot 10^{-8}$	$5,84 \cdot 10^{-4}$ – $1,3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$ – 0,1
Ternäres System: Einfluss von Cl ⁻ auf die Nb(V)- Sorption	Calcit	0,05	3	1	$1 \cdot 10^{-9}$	$4,76 \cdot 10^{-8}$	$5,84 \cdot 10^{-4}$ –2	–
Quartäres System: Einfluss von ISA & Cl ⁻ auf die Nb(V)-Sorption	Calcit	0,05	3	1 5, 10	$1 \cdot 10^{-9}$ $1 \cdot 10^{-9}$	$7,09 \cdot 10^{-8}$	$5,84 \cdot 10^{-4}$ –2 1–2	$1 \cdot 10^{-2}$
Binärsystem: Nb(V)- Sorptionskinetik	Karb. CEM I Karb. CEM III/C	1,7 2	3–54 3–25	1	$1 \cdot 10^{-9}$ $1 \cdot 10^{-8}$	$8,61 \cdot 10^{-6}$ $4,79 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-9}$	–
Binärsystem: Nb(V)- Sorptionsisotherme	Karb. CEM I Karb. CEM III/C	2	3	1	$1 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-6}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$ $4,94 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-9}$	–
Ternäres System: Einfluss von ISA auf die Nb(V)- Sorption	Karb. CEM I Karb. CEM III/C	2	3	1	$1 \cdot 10^{-9}$ $1 \cdot 10^{-8}$	$1,16 \cdot 10^{-5}$ $5,32 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$ – $3,2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ $5 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$
Ternäres System: Einfluss von Cl ⁻ auf die Nb(V)- Sorption	Karb. CEM I Karb. CEM III/C	2	3	1	$1 \cdot 10^{-9}$	$1,24 \cdot 10^{-5}$ $5,73 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$ –2 0,1–2	–
Quartäres System: Einfluss von ISA & Cl ⁻ auf die Nb(V)-Sorption	Karb. CEM I Karb. CEM III/C	2	3	1	$1 \cdot 10^{-9}$	$1,66 \cdot 10^{-5}$ $5,73 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$ –2 0,1–2	$1 \cdot 10^{-2}$
Binärsystem: Einfluss der Reihenfolge der ISA-Zugabe auf die Nb(V)-Sorption	Karb. CEM I	2	3–103	1	$1 \cdot 10^{-8}$	$9,04 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$

2.5.2 Radium-Sorptionsversuche: Binäre, ternäre und quaternäre Systeme

Alle Sorptionsversuche wurden in 15-mL Starsted-Vials mit einem Gesamtvolumen von 10 mL durchgeführt. Die Vorbereitung, Lagerung und Handhabung aller Proben erfolgte in einer luftgefüllten Handschuhbox, die speziell für Versuche mit Radium vorgesehen ist. Die Sorption

an Calcit wurde in sechs unabhängigen Serien untersucht, wie in Tabelle 3 dargestellt. Die Sorptionsproben wurden durch Zugabe von ^{226}Ra zur Calcit-Suspension hergestellt, die zwei Tage lang äquilibriert wurden. Der pH-Wert der ISA-haltigen Proben wurde mit HCl auf 8,2-8,4 eingestellt. Um den Einfluss von Chlorid in ternären Systemen zu untersuchen, wurde die Calcit-Suspension vor der Zugabe von ^{226}Ra drei Tage lang mit der erforderlichen Konzentration an NaCl äquilibriert. Zur Herstellung des ternären Systems mit ISA wurde drei Tage nach der Zugabe von ^{226}Ra ISA hinzugegeben. In den Experimenten mit quaternären Systemen wurde Chlorid zwei Tage vor der Zugabe von ^{226}Ra hinzugefügt und ISA drei Tage nach der Zugabe von Radium. Die Sorptionsproben wurden überwiegend doppelt hergestellt.

Tabelle 3: Experimentelle Bedingungen, die bei den Ra(II)-Sorptionsversuchen mit Calcit für die binären, ternären und quaternären Systeme berücksichtigt wurden.

Art des Experiments	Sorptions-material	$A(^{226}\text{Ra})$ [kBq]	Kontakt-zeit [Tage]	S/L [g·L ⁻¹]	$[\text{Ra}]_{\text{tot}}$ [M]	$[\text{NaCl}]$ [M]	$[\text{ISA}]_{\text{tot}}$ [M]
Binärsystem:							
Ra(II)-Sorptionskinetik	Calcit	1	3–237	50	$1,2 \cdot 10^{-8}$	–	–
Binärsystem:							
Ra(II)-Sorptionsisotherme	Calcit	0,1–5	3	10, 50	$1,2 \cdot 10^{-9}$ – $6,4 \cdot 10^{-8}$	–	–
Binärsystem:							
Einfluss von S/L auf die Ra(II)-Aufnahme	Calcit	0,1, 0,5, 1	3–39	10, 50, 100	$1,2 \cdot 10^{-9}$ – $1,2 \cdot 10^{-8}$	–	–
Ternäres System:							
Auswirkungen von ISA auf die Ra(II)-Aufnahme	Calcit	1	3	50	$1,2 \cdot 10^{-8}$	–	$5 \cdot 10^{-3}$ –0,1
Ternäres System:							
Einfluss von Cl ⁻ auf die Ra(II)-Aufnahme	Calcit	2	3	50	$2,4 \cdot 10^{-8}$	0,05–2	–
Quartäres System:							
Einfluss von ISA & Cl ⁻ auf die Ra(II)-Aufnahme	Calcit	2	3	50	$2,4 \cdot 10^{-8}$	0,05–2	$1 \cdot 10^{-2}$

2.6 Theoretische und thermodynamische Berechnungen

2.6.1 Inkorporation von Barium und Radium in Calcit

Die theoretischen Berechnungen zur Inkorporation von Barium und Radium wurden in Kooperation mit Dr. Robert Polly durchgeführt. Um die Inkorporation von Barium und Radium in Calcit zu untersuchen, wurde derselbe Ansatz wie bei der Inkorporation von Selen in Calcit verwendet [104-105]. Dabei wurden Dichte-Funktional-Theorie (DFT) Berechnungen [106-107] mit periodischen Randbedingungen verwendet, wie sie im *Vienna Ab Initio Simulation Package* (VASP) [108-110] implementiert sind. Die Kohn-Sham-Gleichungen wurden unter der Verwendung eines Planwellen-Basissatzes gelöst. Elektronenaustausch und -korrelation wurde unter Verwendung der Perdew-Burke-Ernzerhof-(PBE)-Version [111] der *Generalized Gradient Approximation* (GGA) beschrieben. Die Ionenkerne wurden durch PAW-Potenziale (*Projector-Augmented-Wave*) beschrieben, wie sie von Kresse und Joubert implementiert wurden [112-113]. Für alle Bulk- und Oberflächenberechnungen sowie für die Bestimmung der Gitterparameter für den Calcit-Bulk wurde eine Energieabschaltung von 500 eV für die kinetische Energie der Ebenenwellen verwendet. Für die Bulk- und Oberflächenberechnungen wurden $3 \times 3 \times 3$ oder $3 \times 3 \times 1$ k-Punkte verwendet, sowohl für den Fall von reinem Calcit als auch für die beiden Endglieder von Witherit mit Ba^{2+} oder Ra^{2+} . Für die Bulkberechnungen betrug $m_{\text{Bulk}} = 54 \text{ Ca}^{2+}$ -Ionen in der $3 \times 3 \times 3$ Superzelle (siehe z.B. Abbildung 5 in [105]) und für die Oberflächenberechnungen betrug $m_{\text{Oberfläche}} = 40 \text{ Ca}^{2+}$ -Ionen in der monoklinen geschlossenen (104)-Oberflächeneinheit (siehe Abbildung 8 in [105]).

Die Bulk- und (104)-Oberflächenstrukturen von reinem Calcit wurden bereits von Heberling *et al.* und Polly *et al.* berechnet [104-105]. Für die Bulk-Berechnungen wurde die hexagonale Einheitszelle unter Substitution eines Ca^{2+} durch ein Ba^{2+} oder Ra^{2+} in einer $3 \times 3 \times 3$ Superzelle verwendet (siehe z.B. Abbildung 5 in [105]). Die Berechnungen zur Inkorporation von Ba^{2+} und Ra^{2+} in die (104)-Oberflächenschichten wurde anhand der (104)-Oberflächen der monoklinen $2 \times 2 \times 2$ Zelle durchgeführt (siehe Abbildung 8 in [105]).

2.6.2 Modellierung der Retention von Zinn an C-S-H-Phasen mittels GEMS

Die Modellierungen wurden in Zusammenarbeit mit Dan Miron am Paul-Scherrer-Institut am *Laboratory for Waste Management* (PSI-LES) durchgeführt. Die für die Modellierung mit GEMS verwendeten thermodynamischen Eigenschaften und Konstanten stammen aus der PSI-Nagra-Datenbank [114] und wurden in dieser Arbeit teilweise mit Werten für Sn^{4+} -Spezies modifiziert

[1]. Die Eigenschaften der Endglieder und die Wechselwirkungsparameter des CASH⁺-Kernmodells, bestehend aus Ca-Si-H₂O, wurden von Kulik *et al.* übernommen [89].

Unter den untersuchten Randbedingungen, die für C-S-H-Phasen mit Ca/Si-Verhältnissen von 0,6 bis 1,5 relevant sind, wurden SnO₂ und SnO als die Festphasen, welche die Löslichkeit von Sn(IV) und Sn(II) begrenzen, angesehen. Um C-S-H-Phasen realitätsnah zu simulieren, wurde das etablierte CASH⁺ *sublattice-solid solution* Modell [89, 91] verwendet und für die Aufnahme von Zinn an C-S-H-Phasen modifiziert.

Für den Einbau von Zinn in C-S-H-Phasen wurde eine Anreicherung von Sn⁴⁺ in der Zwischenschicht angenommen. Die Hypothese steht im Einklang mit Beobachtungen, die frühere spektroskopische Studien mit anderen vierwertigen Metallionen (z.B. Np(IV), siehe [28]) oder mit zweiwertigen Ionen mit ähnlichen Ionenradien, z.B. Cu²⁺ (~0,7 Å) zeigten. Aktuelle Studien zur Modellierung der Sorption von Cu²⁺ an C-S-H-Phasen postulieren eine Anreicherung in den Zwischenschichten [115]. Um das CASH⁺-Kernmodell mit Zinn zu erweitern, wurden drei Endglieder definiert, die Sn in den Zwischenschichten enthalten. Die Formulierungen und Ladungen der Spezies an verschiedenen Stellen basieren auf den in Kulik *et al.* definierten Regeln zur Konstruktion von Endgliedern [89]. So weisen beispielsweise Spezies im Zwischenschichtbereich eine positive Ladung auf und sind mit einem Hydratwasser verbunden (in diesem Fall Sn(OH)₃⁺ & H₂O). Das allgemeine Modell enthält drei verschiedene Spezies, die entweder IL (*interlayer*) oder BT-Stellen (*bridging tetrahedra*) besetzen können und Calcium, Silizium oder Leerstellen enthalten. Die drei definierten Endglieder sind daher eine Kombination aus Sn in der IL-Stelle und einer der drei anderen Spezies in der BT-Stelle. Dies führt zu TCSnh (mit Calcium an der Brücken-Tetraederstelle), TSSnh (mit Silizium an der Brücken-Tetraederstelle) oder TvSnh (mit Leerstellen an der BT-Stelle) (siehe Tabelle 4). Daraus lässt sich der log K-Wert der Bildungsreaktion der Endglieder (z.B. Gleichung (19), für TCSnh) berechnen. Mithilfe dieses aktualisierten Modells wurden die thermodynamischen Eigenschaften hinsichtlich der freien Gibbs-Energie der Endglieder optimiert, wodurch sie an die experimentellen Daten angepasst werden konnten. Abbildung 4 zeigt dabei schematisch den Aufbau der C-S-H-Phasen mit der dimeren Einheit (DU), den Brücken-Tetraederstellen und der Zwischenschicht (IL). Schematisch werden ebenfalls die neu definierten Endglieder und die dazugehörigen Sorptionsstellen skizziert, dabei entsprechen die dargestellten Moleküle für hydriertes Ca²⁺ und Sn⁴⁺ jedoch nicht der tatsächlichen Molekülstruktur. Sie stellen chemische Bausteine dar, mit denen die Zusammensetzung der Endglieder der *solid solution* bestimmt wird.

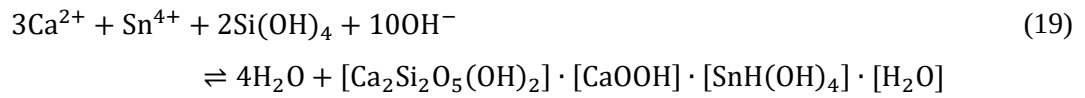


Tabelle 4: Definition der neu eingeführten Sn-haltigen Endglieder [90].

Endglieder	Stellen und <i>sublattice</i> Formel			
	DU	BT	IL	IW
TCSnh	$[\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2]$	CaOOH^-	$\text{SnH}(\text{OH})_4^+$	H_2O
TSSnh	$[\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2]$	SiO_2OH^-	$\text{SnH}(\text{OH})_4^+$	H_2O
TvSnh	$[\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2]$	OH^-	$\text{SnH}(\text{OH})_4^+$	H_2O

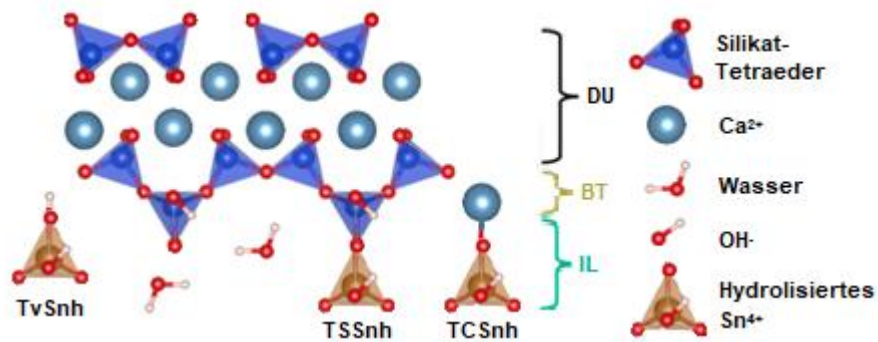


Abbildung 4: Schematische Darstellung von C-S-H Phasen (defekter Tobermorit) und den drei Sn-haltigen Endgliedern die für die thermodynamische Modellierung verwendet wurden. Die Calciumoxid-Schicht ist zusammen mit zwei Silizium-Tetraedern dargestellt, die die dimere Einheit (DU), die brückenbildenden Tetraederstellen (BT) und die Zwischenschicht (IL) bilden. Modifiziert nach Yan *et al.* [116].

3 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel wurden zunächst die für die Sorptionsexperimente verwendeten Festphasen und die entsprechenden künstlichen Porenwässern eingehend untersucht. Dabei wurden die einzelnen Zementpasten und Zementphasen sowie die verwendeten flüssigen Phasen detailliert analysiert. Anschließend wurde sich systematisch mit den Radionukliden Niob, Zirkonium, Radium und Zinn befasst. In diesem Fall wurden sowohl Löslichkeits- als auch Sorptionsexperimente an unterschiedlichen Festphasen durchgeführt, ausgewertet und die Ergebnisse mit literaturbekannten Daten verglichen und entsprechend interpretiert.

3.1 Zement Charakterisierung

3.1.1 Zementpaste

Die umfangreiche Charakterisierung der verwendeten Festphasen wurde bereits von Huber *et al.* und López-García *et al.* vorgenommen [100, 103, 117]. Die nachstehende Charakterisierung befasst sich ausschließlich mit den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten bzw. hergestellten Materialien.

Um die verschiedenen Zementpasten zu vergleichen, wurden BET-Messungen durchgeführt. Dabei wurde sowohl von den nicht-karbonatisierten und karbonatisierten Zementpasten die spezifischen Oberflächen bestimmt. Tabelle 5 zeigt die ermittelten spezifischen Oberflächen der verwendeten Zementpasten (CEM I und CEM III/C) [103]. Dabei wird deutlich, dass sich die Oberfläche durch den Karbonatisierungsprozess deutlich vergrößerte.

Außerdem sind in Tabelle 5 die Ergebnisse der spezifischen Oberfläche des verwendeten Calcits aufgeführt. Dabei weisen die Zementpasten vergleichbare Oberflächengrößen auf, wohingegen Calcit eine rund 100-mal kleinere spezifische Oberfläche besitzt. Zudem unterscheiden sich die verwendeten Festphasen in der Menge an natürlichem Niob und Zirkonium deutlich, die mittels alkalischen Aufschlusses bestimmt wurde. Im verwendeten Calcit befindet sich keine nachweisbare Menge Niob, da es sich um reinen Calcit handelt. Bei den verwendeten Zementpasten ist jedoch eine nicht zu vernachlässigbare Menge an Niob und Zirkonium in den Festphasen vorhanden. Die quantifizierte Konzentration von ^{nat}Nb im karbonatisierten Zement stimmt mit den zuvor für verschiedene Zementpasten (z.B. CEM I und CEM III/C) in der Literatur angegebenen Werten überein, welche zwischen 3,1 und 7,6 ppm liegen [11, 44, 57].

Tabelle 5: Spezifische Oberfläche (SSA) der verwendeten karbonatisierten Zementpasten und des Calcits, sowie die Konzentration von natürlichem Niob und Zirkonium in den untersuchten Materialien.

	Karbonatisiert CEM I (diese Arbeit)	Nicht karbonatisiert CEM I [103]	Karbonatisiert CEM III/C [103]	Nicht karbonatisiert CEM III/C [103]	Calcit (diese Arbeit)
SSA [m ² /g]	60	6,4	42 ± 4	11,0	0,6 ± 0,1
^{nat} Nb [mol/kg]	3,2 · 10 ⁻⁵	n.a.	(1,1 ± 0,1) · 10 ⁻⁴	n.a.	< 2,1 · 10 ^{-9 a}
^{nat} Zr [mol/kg]	2,1 · 10 ⁻⁴	n.a.	(2,2 ± 0,4) · 10 ⁻³	n.a.	n.a.

a, entspricht der Nachweisgrenze der ICP-MS Messung und der verwendeten Verdünnungen.

3.1.1.1 CEM I und karbonatisierter CEM I

Abbildung 5a zeigt ein mit SEM-EDS aufgenommenes Bild der Zementpaste (CEM I) vor der Karbonatisierung. Dabei konnten zwei Hauptphasen mittels EDS identifiziert werden: 87,3 Gew.-% (markiert in Hellgrün (1)) bestehen aus C-S-H (54 %), C-H (6 %), C₃S + C₂S (25,9 %) und AFm-Phasen (14 %). Andere Phasen tragen nur minimal zur Zusammensetzung bei, darunter Portlandit (dunkelblau: Ca(OH)₂ mit 4,1 Gew.-%), Ettringit/Gips (hellblau: 3,7 Gew.-%) und Mg/Ca-Hydrotalcit (rot: 2,7 Gew.-%). Abbildung 5b zeigt ein Bild der Phasen des karbonatisierten CEM I, der für Teile der nachfolgenden Sorptionsversuche verwendet wurde. Es ist zu erkennen, dass die Hauptphase (C-S-H) überwiegend zu Calcit und amorphen Siliziumoxid umgewandelt wurde (blau: 94,8 Gew.-%: Calcit + amorphes CaCO₃ (80 %) und amorphes SiO₂ (20 %)). Die zweithäufigste Phase (gelb: 4,5 Gew.-%) besteht aus kristallinem SiO₂ (20 %), amorphem SiO₂ (40 %) und Larnit (C₂S) (40 %). Ein Vergleich der beiden SEM-EDS Bilder zeigt, dass eine vollständige Transformation der C-S-H Phasen stattgefunden hat.

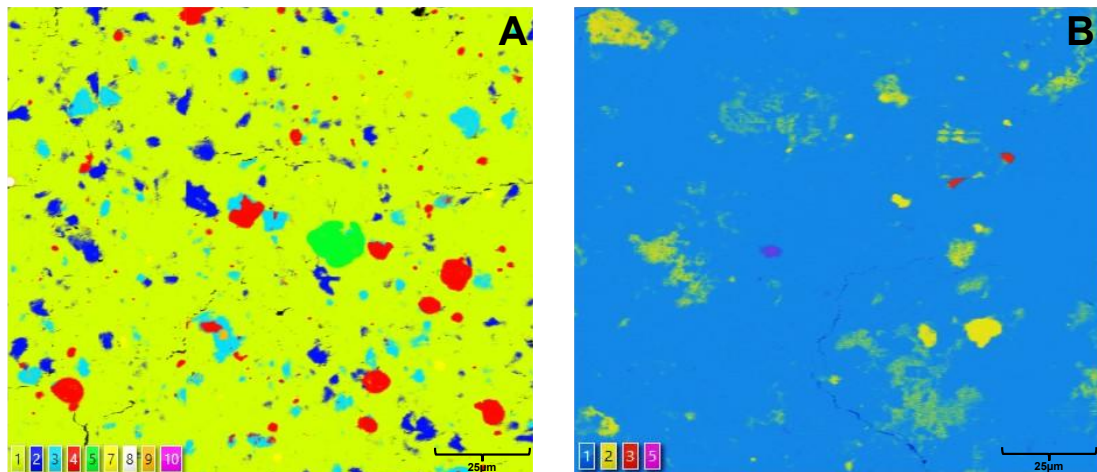


Abbildung 5: SEM-EDS-Phasenkarte: (a) nicht karbonatisierter CEM I mit C-S-H/C-H/C₃S+C₂S/AFm (hellgrün), Ca(OH)₂ (blau), Ettringit/Gips (türkis), Mg/Ca-Hydrotalcit (rot), Kaolinit (grün) und (b) karbonatisierter CEM I mit Calcit/SiO₂ (blau), SiO₂/Larnit (gelb), MgCO₃ (grün), CaSO₄ (pink) [103].

Die karbonatisierte Zementpaste CEM I wurde ebenfalls mittels quantitativer Röntgendiffraktometrie (QXRD) mit externem Standard charakterisiert, um amorphe Bestandteile zu berücksichtigen (siehe Abbildung 6 und Tabelle A 1).

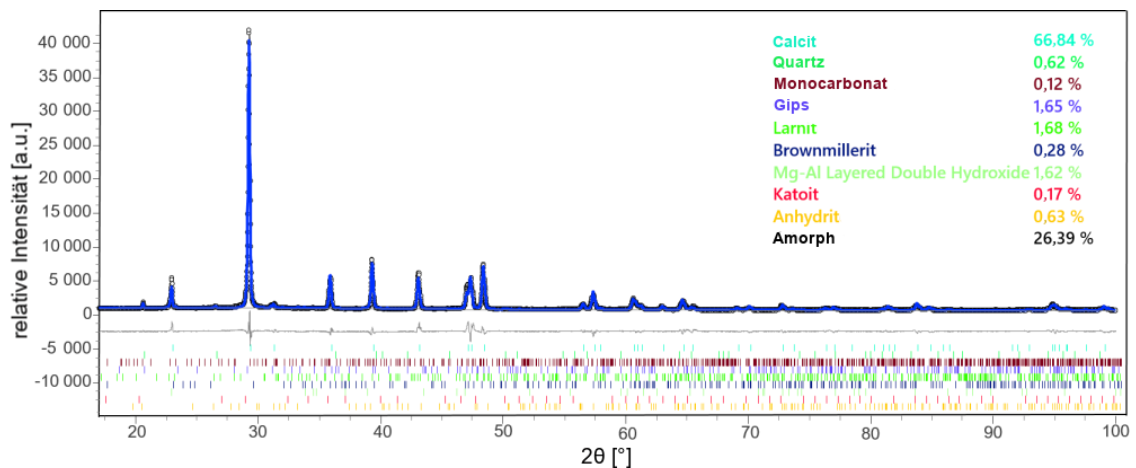


Abbildung 6: Rietveld-Diagramm und quantitative Analyse karbonatisierten Zementpaste.

Die Rietveld-Analyse der karbonatisierten Zementpaste bestätigt Calcit als Hauptbestandteil. Nebenphasen sind nicht reagiertes Larnit (C₂S), Brownmillerit (Ca₂(Al,Fe)₂O₅) sowie Verunreinigungen wie Quarz. Das Vorhandensein von CaSO₄ als Gips, und Anhydrit

(möglicherweise auch Basanit) deuten auf eine beschleunigte Karbonatisierung der AFm- und AFt-Phasen sowie auf die anschließende Bildung von Sulfaten, Hydrogarnaten (Katoit) und LDH-Phasen hin. Dies wurde ebenfalls von Kalkreuth *et al.* festgestellt [118]. Als Ergebnis der Karbonatisierung der C-S-H-Phasen bildet sich SiO₂-Gel zusammen mit Calcit. Daher konnte der größte Anteil des in den Proben gefundenen amorphen Gehalts (26.4 Gew.-%) diesem Gel zugeordnet werden. Das Vorhandensein von amorphen Karbonaten konnte nicht ausgeschlossen werden, obwohl angesichts der Karbonatisierungsbedingungen nur eine geringe Wahrscheinlichkeit dafür vorliegt. Die Größe der kohärenten Streudomäne von Calcit, die mit dem doppelten Voigt-Ansatz ermittelt wurde, beträgt 67 nm, d.h. die Kristallitgröße ist deutlich kleiner als die des kommerziell erhältlichen reinen Calcits, das ebenfalls in dieser Arbeit verwendet wurde (durchschnittliche Kristallitgröße ~200 nm, ermittelt mit der Scherrer-Gleichung).

In Abbildung 7 ist das IR-ATR-Spektrum der karbonatisierten Zementpaste zusammen mit den Spektren einiger ausgewählter Bestandteile dargestellt. Neben den stärksten Banden von Calcit bei 712 cm⁻¹, 872 cm⁻¹ und 1406 cm⁻¹, die den ν_4 -, ν_2 - und ν_3 -Schwingungen von CO₃²⁻ zugeordnet werden können [119-120], ist eine weitere breite Absorptionsbande im Bereich von 950 bis 1250 cm⁻¹ erkennbar. Diese wird den für C-S-H und/oder SiO₂-Gel typischen Si-O-Schwingungen zugeordnet [121-122]. Im mittleren und hohen Frequenzbereich sind zudem geringe Beiträge von Quarz und ν_3 -SO₄-Schwingungen zu erwarten. Abhängig vom Ca/Si-Verhältnis trägt die C-S-H-Phasenbande im Bereich von 950 bis 965 cm⁻¹ bei. In diesem speziellen Fall gibt es eine erhöhte Absorption bei 965 cm⁻¹ [123], die eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit der Haupt-Si-O-Bande der synthetischen C-S-H-Phase zeigt, welche mit einem Ca/Si-Verhältnis von 2/3 hergestellt wurde (siehe Abbildung 7, mittleres Spektrum). Ein Vergleich der beobachteten Frequenz für das SiO₂-Gel (1070 cm⁻¹) von vollständig karbonatisierten, hydratisierten Zementen mit den IR-ATR-Spektren dieser Studie (1005 cm⁻¹) lässt vermuten, dass in der Probe tatsächlich noch eine geringe Menge C-S-H-Phasen mit einem sehr niedrigen Ca/Si-Verhältnis vorhanden ist [118, 124]. Andererseits liegt die Frequenz der Si-O-Schwingung im Spektrum von reinem SiO₂, die sich mit der ν_3 -SO₄-Schwingung von Gips überschneidet, bei einer höheren Frequenz (1105 cm⁻¹). Die Diskrepanzen zwischen den Hauptfrequenzen der Gele, die durch die Karbonatisierung von C-S-H-Phasen entstehen, und denen von reinem SiO₂-Gel deuten darauf hin, dass zusätzlich sowohl Aluminium als auch Reste von C-S-H-Phasen vorhanden sind, welche die Bandposition in den IR-ATR-Spektren beeinflussen. Ihre Menge hängt stark vom Karbonatisierungsgrad der Zementpaste ab. Dieses Gel wird im Folgenden als „SiO₂-Gel“ bezeichnet, wobei die Unterschiede zu reinen, amorphen SiO₂-

Verbindungen berücksichtigt werden. Das Vorhandensein der C-S-H-Phasen im karbonatisierten Zement wird durch das verstärkte Signal im Bereich 3000 bis 3800 cm^{-1} weiter bestätigt. Dabei sind deutlich überlagerte Banden zu erkennen, die typisch für Gips bei 3240 cm^{-1} und 3510 cm^{-1} sind (Abbildung 7).

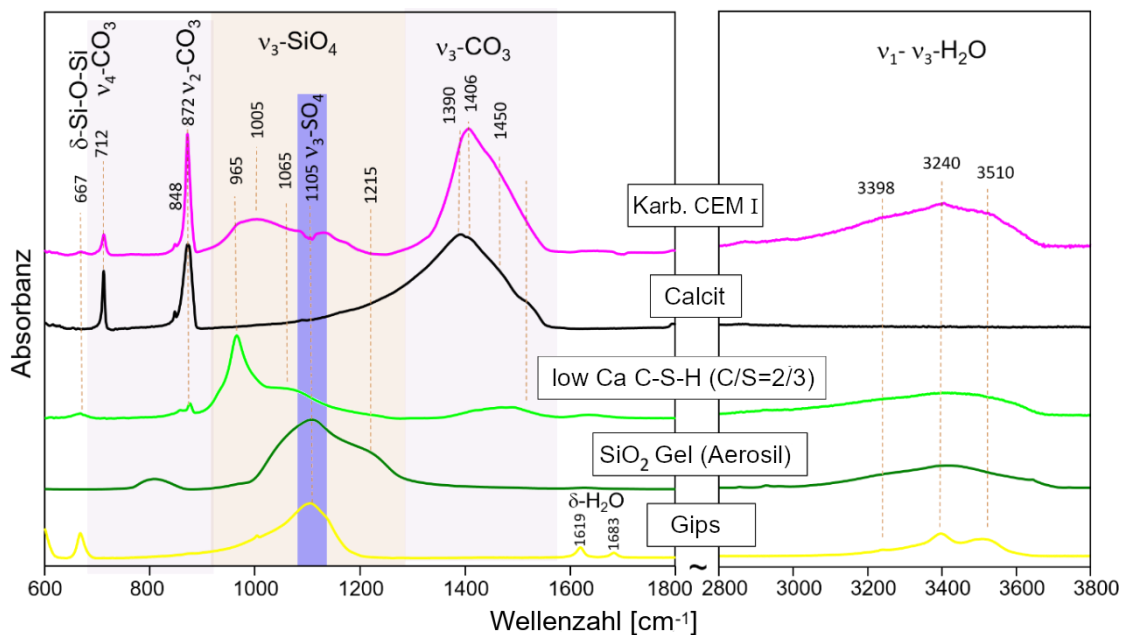


Abbildung 7: IR-ATR Spektrum von karbonatisierter Zementpaste im Vergleich zu einzelnen Spektren von Calcit, C-S-H mit niedrigem Ca/Si Verhältnis, SiO₂-Gel und Gips.

Das Raman-Diagramm (Abbildung 8) der karbonatisierten Zementpaste bestätigt die Ergebnisse der XRD- und IR-ATR-Spektroskopie und liefert zusätzliche Informationen über das Vorhandensein einer geringen Menge modifizierten Calcits (ähnlich Ankerit, $\text{Ca}(\text{Fe,Mg,Mn})(\text{CO}_3)_2$) in einigen Bereichen der Probe. Abbildung 8a zeigt ein Raman-Bild (200×140 μm) der karbonatisierten Zementpaste, das von einer auf einem Glasobjektträger gepressten Pulverprobe aufgenommen wurde. In Abbildung 8b ist das entsprechende topografische Bild zu sehen. Hauptbestandteile sind Calcit (blau) sowie größere, nicht reagierte Partikel aus Dicalciumsilikat (C_2S , grün) und Quarz (türkis). Verschiedene Sulfate, hauptsächlich Gips und Anhydrit, sind als einzelne Partikel oder Aggregate (beide braun dargestellt und als Gips bezeichnet) in der Probe verteilt. Neben reinem Calcit ist deutlich ein modifiziertes CaCO_3 mit derselben Symmetrie zu erkennen (gelb), das sich durch zwei Eigenschaften von ersteren unterscheidet: (i) eine Verschiebung aller Banden zu niedrigeren Frequenzen, am stärksten bei den Gittervibrationsbanden (*lattice vibration bands*, LV1, 8 cm^{-1} und LV2, 11 cm^{-1}) und (ii)

wesentlich bereitere Bänder in Bezug auf die Halbwertsbreite (FWHM) (siehe Abbildung 8c und d). Die größten Abweichungen weisen die LV-Banden auf, was auf Unterschiede in der kationischen Zusammensetzung hindeutet. Letzteres kann zu einer Defektstruktur führen und somit sowohl die Kristallgröße als auch die Oberfläche beeinflussen. Unter der Annahme, dass während der Karbonatisierung in Gegenwart von Magnesium und Eisen aus den hydratisierten Produkten einige Verunreinigungen in die Calcit-Struktur eingebaut wurden, wird diese Phase aufgrund ihrer komplexen Zusammensetzung als „Ankerit“ ($\text{Ca(Fe,Mg,Mn)(CO}_3)_2$) bezeichnet.

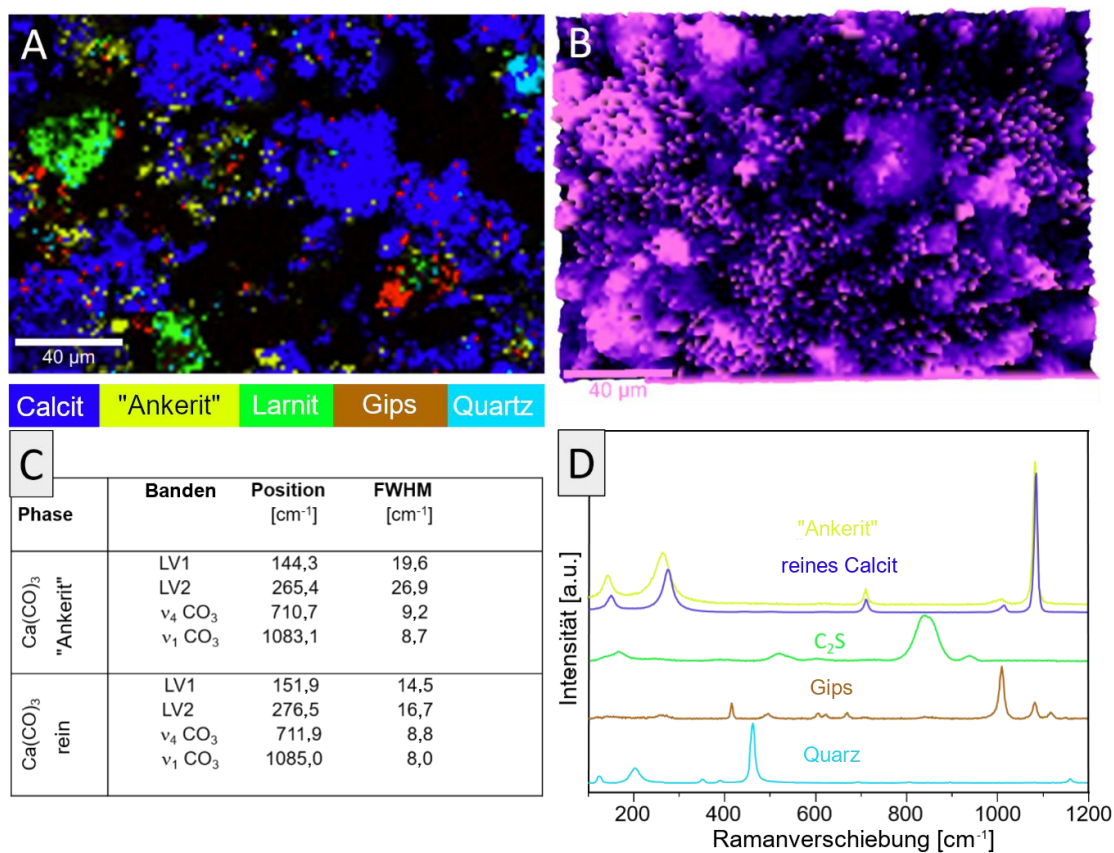


Abbildung 8: (a) Raman-Bild der Verteilung der Hauptphasen in der karbonatisierten Zementpaste; (b) Entsprechendes topografisches Bild desselben Bereichs; (c) Tabelle der Bandpositionen und FWHM von zwei verschiedenen Calcit-Arten (reiner Calcit und „Ankerit“); (d) Spektren der Hauptbestandteile im Raman-Bild.

3.1.1.2 CEM III/C und karbonatisierter CEM III/C

Abbildung 9 zeigt die SEM-EDS Phasenkarte der verwendeten Zementpaste (CEM III/C) in nicht-karbonatisierter (a) und karbonatisierter (b) Form. Die Analyse ergab, dass sich die verwendete CEM III/C-Paste von einer C-S-H-reichen Phase zu einer Paste, die von Calcit und Siliziumdioxid dominiert wird, umgewandelt hat. Abbildung 9a zeigt die Phasenkarte der

unkarbonatisierten CEM III/C-Paste. Diese besteht größtenteils aus C-S-H (grün: 81,5 Gew.-%) und ~9,2 Gew.-% unreaktiertem Klinkermaterial, C_3S , C_2S und C_3A . Die karbonatisierte CEM III/C-Paste besteht hauptsächlich aus amorphem Calcit und Siliziumoxid (hellblau: 72,7 Gew.-%), davon sind 55% amorphes $CaCO_3$ (und C-S-H-Phasen mit niedrigerem Ca/Si-Verhältnis) und 45% amorphes SiO_2 . Etwa 17 Gew.-% dieser karbonatisierten Paste bestehen aus kristallinerem Calcit (dunkelblau).

Im Vergleich dazu ist der karbonatisierte CEM I hauptsächlich aus amorphem Calcit aufgebaut. Beim Vergleich der spezifischen Oberflächen beider Festphasen (Tabelle 5) zeigen sich vergleichbare Ergebnisse. Beide Pasten weisen erhebliche Mengen an $CaCO_3$ auf. Der Unterschied in der Oberfläche kann auf die unterschiedliche Kristallinität des in den Pasten gebildeten Calcits zurückgeführt werden, da die karbonatisierte CEM III/C-Paste große Mengen an kristallinem $CaCO_3$ enthält. Obwohl beide Feststoffe hauptsächlich aus Calcit bestehen, ist die SSA der karbonatisierten Zementpasten etwa 100-mal größer als die des kommerziellen erhärtlichen Calcits. Dieser Unterschied ist vermutlich ebenfalls auf die verschiedene Kristallinität der Calcit-Phasen und das Vorhandensein anderer amorpher Phasen zurückzuführen, was einen erheblichen Einfluss auf die Retention von Radionuklide hat.

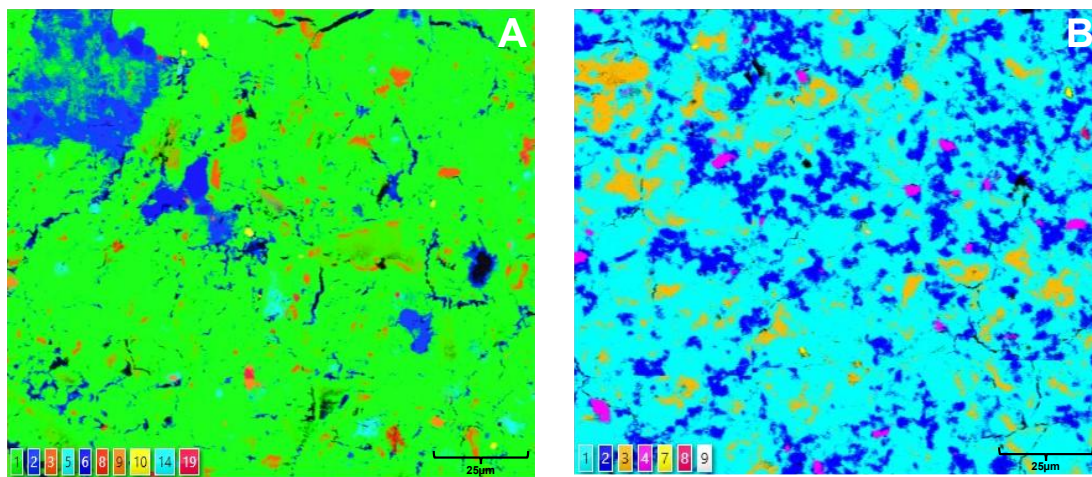


Abbildung 9: SEM-EDS-Phasenkarten: (a) unkarbonatisierter CEM III/C mit C-S-H (grün), $C_3S/C_2S/C_3A$ (blau), Mg/Ca-Hydrotalcit (orange), Ettringit/Gips (türkis), $Mg(OH)_2$ (rot) und (b) karbonatisierter CEM III/C mit Calcit/ SiO_2 (türkis), $CaCO_3$ (blau), $SiO_2/Al(OH)_3/Ca_{x-8}Mg_{x+8}(CO_3)_2$ (orange), $CaSO_4$ (pink) [103].

Quantitative XRD-Messungen (Charakterisierung durchgeführt am SCK-CEN [103]) der unkarbonatisierten CEM III/C-Paste zeigen ebenfalls eine von C-S-H-Phasen dominierte Paste, die zu 87 Gew.-% aus amorphen Anteilen besteht. Die nicht-karbonatisierte Paste enthält ebenfalls

Ettringit, Gips bzw. AFm-Phasen, wie Monocarboaluminat, Monosulfate oder hydrotalcit-ähnliche Phasen. Nach der Karbonatisierung konnte mittels Q-XRD bestätigt werden, dass eine fast vollständige C-S-H Phasentransformation zu einer Paste, welche hauptsächlich Calcit enthält, stattgefunden hat. Dabei blieb der Gesamtanteil an amorphen Materialien beträchtlich, sodass davon ausgegangen werden kann, dass durch die Karbonatisierung und Auslaugung keine gut kristallisierte Phasen entstehen [103].

3.1.2 Calcit

Wie in Abschnitt 2.1 erwähnt, handelt es sich bei dem verwendeten Calcit um reinen, kommerziell erhältlichen Calcit. Der XRD-Analyse ist zu entnehmen, dass der Calcit hochkristallin ist (siehe Abbildung 10a). SEM-Aufnahmen zeigen eine heterogene Partikelverteilung mit einer Größe von unter 60 μm (siehe Abbildung 10b).

Durch BET-Messungen konnte die spezifische Oberfläche des Calcits mit $\sim 0,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ermittelt werden. Die Partikelgröße und Oberfläche des verwendeten Calcits entspricht den angegebenen Werten von Heberling *et al.* für einen groben, ebenfalls von Merck gelieferten, kommerziell erhältlichen Calcit [125].

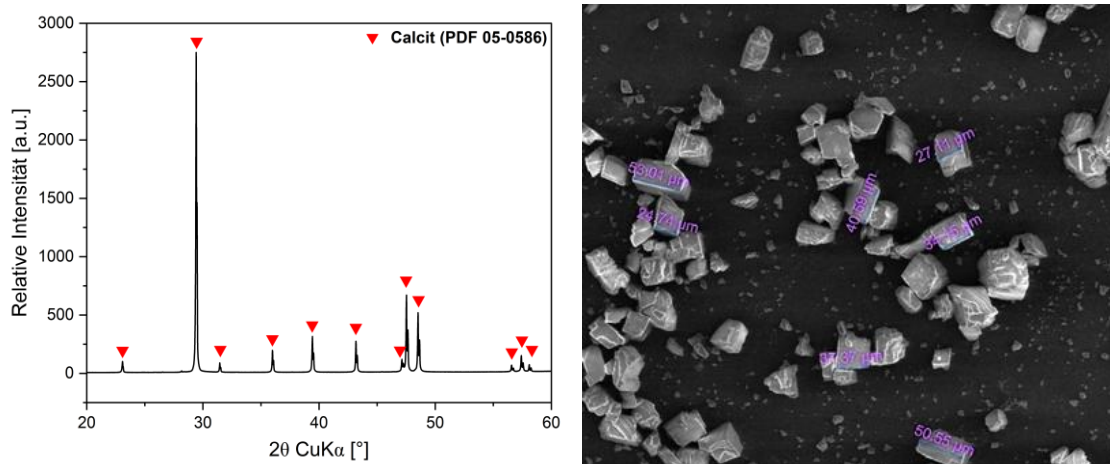


Abbildung 10: (a) XRD-Spektrum und (b) SEM-Bild des kommerziell erhältlichen Calcits. Referenzmuster für Calcit sind als rote Dreiecke dargestellt (PDF 05-0586).

3.1.3 Porenwasser

Die Charakterisierung der mit Calcit und karbonatisierter Zementpaste äquilibrierten Wässern ist in Tabelle 6 zusammengefasst. Die Messwerte bestätigen bereits bei $t = 2$ Tagen, für die drei verwendeten Materialien, eine Einstellung des Gleichgewichts (*steady state*). Die Quantifizierung von Nb(V) in den äquilibrierten Wässern ergab in allen Fällen Werte unterhalb der Nachweisgrenze des ICP-MS-Verfahrens.

Tabelle 6: Zusammensetzung von mit Calcit und karbonatisierter Zementpaste äquilibriertem Wasser.

Festphase	pH	[Ca] [mol L ⁻¹]	C _{tot} [mol L ⁻¹]	[Si] [mol L ⁻¹]	[⁹³ Nb] [mol L ⁻¹]
Karbonatisierte Zementpaste (CEM III/C) [103]	8,3–8,5	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$(3,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(4,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$	$\leq 1,3 \cdot 10^{-10}$
Karbonatisierte Zementpaste (CEM I) (diese Arbeit)	8,3–8,5	$(3,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(5,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$\leq 1,3 \cdot 10^{-10}$
Calcit (diese Arbeit)	8,2–8,4	$(5,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	n.m.	$< 1,2 \cdot 10^{-11}$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden C-S-H-Phasen nach Huber *et al.* mit einem Ca/Si-Verhältnis von 1,5 synthetisiert und deswegen nur hinsichtlich ihres Ca/Si-Verhältnisses und der entsprechenden Porenwasserzusammensetzung untersucht (siehe Abbildung 11) [100]. Das Ca/Si-Verhältnis und der erhaltene pH-Wert ($\sim 12,3$) stehen in Konsistenz mit literaturbekannten Werten [126]. Ein Vergleich der erhaltenen Porenwasserzusammensetzung für Lösungen, welche mit C-S-H-Phasen äquilibriert wurden, mit Literaturdaten [17] und Resultaten aus der Anwendung des CASH⁺-Modells (siehe Abschnitt 1.10.1 [89, 91]) ergibt eine gute Übereinstimmung, wie in Abbildung 11 zu sehen ist.

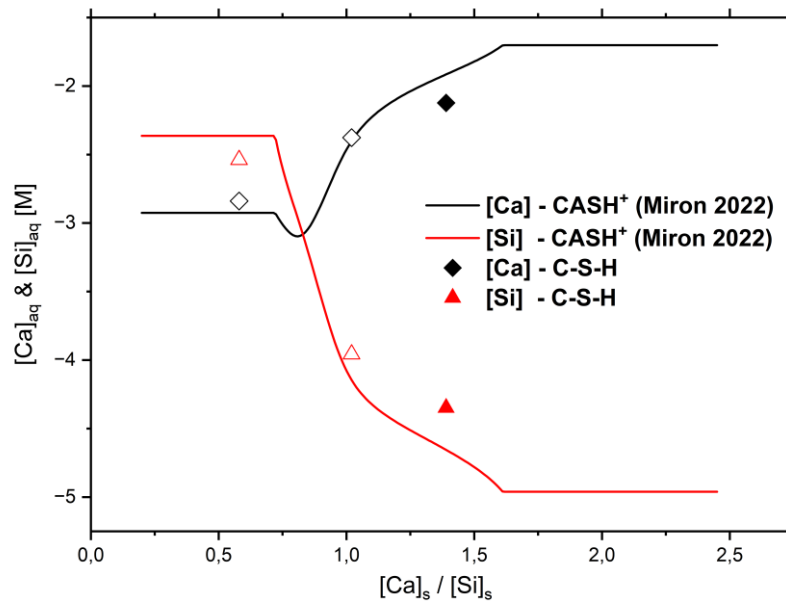


Abbildung 11: Porenwasserzusammensetzung, die sich im Gleichgewicht mit den verwendeten C-S-H-Phasen einstellt. Die durchgezogene Linien entsprechen den Ca-(schwarz) und Si-(rot) Konzentrationen in der wässrigen Phase, die unter Verwendung des CASH⁺-Kernmodells (Ca-Si-H₂O) [91] und unter Verwendung des cemdata18 Datensatzes berechnet wurden [127]. Nicht ausgefüllte Symbole entsprechen Ca-/Si-Konzentrationen in Lösungen, die im Gleichgewicht mit C-S-H-Phasen vorliegen (aus [100]); Gefüllte Symbole entsprechen denen im Kontakt mit der C-S-H-Phase 1,5 die für XAS-Messungen verwendet wurden (siehe Abschnitt 3.5.2).

3.1.4 Zusammenfassung

Die im Abschnitt „3.1“ beschriebenen Ergebnisse zeigen die Veränderung von zwei karbonatisierten Zementpasten infolge von Karbonatisierung bzw. Degradation. Darüber hinaus wurde kommerziell erhältlicher Calcit, als repräsentative Phase der Zementdegradationsstufe IV sowie C-S-H-Phasen, als die am meisten vorkommende Zementphase, die für die Stufen I, II und III relevant sind, eingehend analysiert. Dabei wurde deutlich, dass die künstlich gealterten Zementpasten eine vollständige C-S-H Phasentransformation durchlaufen haben und eine wesentlich größere spezifische Oberfläche aufweisen. Wie in der Literatur für die Zementdegradationsstufe IV erwartet, bestehen die Zementpasten zu großen Teilen aus Calcit, der als Mineral in den fortgeschrittenen Degradationsstadien von zementartigen Materialien angesehen wird. Der vorhandene Calcit unterscheidet sich in Kristallinität und Partikelgröße vom kommerziell erhältlichen Calcit. Neben Calcit enthalten die karbonatisierten Zementphasen unter anderem Al-haltiges SiO₂-Gel sowie C-S-H-Phasen mit einem niedrigen Ca/Si-Verhältnis.

Die charakterisierten Festphasen und die dazugehörigen äquilibrierten Wässer bilden die Grundlage für die in den folgenden Abschnitten erläuterten Löslichkeits- und Sorptionsexperimente. Dabei wurden die karbonatisierten Zementpasten unter nahezu neutralen

pH-Bedingungen für Sorptionsexperimente mit Niob und Zirkonium verwendet. Der charakterisierte Calcit wurde ebenfalls unter nahezu neutralen Bedingungen für Experimente mit Niob, Zirkonium und Radium verwendet. Die synthetisierten C-S-H-Phasen wurden unter Verwendung des entsprechenden Porenwassers für Sorptionsversuche mit Zinn verwendet. Die umfangreiche Charakterisierung soll dabei helfen, entstandene Unterschiede im Löslichkeit- oder Sorptionsverhalten zu erklären.

3.2 Niob

Die umfangreichen Löslichkeits- und Sorptionsexperimente an Calcit und karbonatisierter Zementpaste sowie deren dazugehörigen, äquilibrierten Porenwässern wurden bereits weitestgehend in mehreren Publikationen veröffentlicht (siehe [117] (Sorption); [128] (Löslichkeit), eine weitere Veröffentlichung befindet sich in interner Überprüfung.

3.2.1 Löslichkeit von Nb(V)

Abbildung 12 zeigt die Ergebnisse der Löslichkeitsexperimente bei Übersättigungsbedingungen, die in mit Calcit und karbonatisierter Zementpaste äquilibrierten wässrigen Lösungen durchgeführt wurden, zusammen mit den in der Literatur angegebenen Löslichkeitsdaten für alkalische Ca-Nb(V)-H₂O(l)-Systeme [129]. In der Abbildung sind ebenfalls die Löslichkeiten von Nb₂O₅(s) und NaNbO₃(s) dargestellt, die mithilfe der ThermoChimie-Datenbank (Version v13a) [69] berechnet wurden. Unabhängig von der anfänglichen Nb(V)-Konzentration ($1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M} \leq [\text{Nb(V)}]_0 \leq 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) ist ein schneller und starker Rückgang der Niob-Konzentration zu beobachten: von $[\text{Nb(V)}] \approx 10^{-6} \text{ M}$ bei $t = 3$ Tagen, zu $[\text{Nb(V)}] \leq 10^{-8} \text{ M}$ nach $t \geq 28$ Tagen. Diese Konzentrationen liegen deutlich unter der für Nb₂O₅(s) berechneten Löslichkeit bei gleichen pH-Werten. Dies deutet auf die Bildung einer Nb(V)-Phase mit geringer Löslichkeit hin, die möglicherweise unter stöchiometrischem Beitrag von Ca entsteht. Eine solche Phase ist aktuell nicht in der ThermoChimie Datenbank enthalten [69]. Es ist zu beachten, dass die Löslichkeit im karbonatisierten Zementssystem bei den für lange Äquilibrationszeiten bestimmten Niob-Konzentrationen um etwa eine Größenordnung niedriger ist als im Calcit-System. Obwohl der pH-Wert in beiden Systemen nahezu gleich war, sind in der karbonatisierten Zementpasten-Äquilibriumlösung im Vergleich zur Calcit-Äquilibriumlösung deutlich höhere Ca-Konzentrationen vorhanden (siehe Tabelle 6). Unter Berücksichtigung einer möglichen löslichkeitsbestimmenden ternären Festphase (Ca-Nb(V)-OH(s)) stehen die erhöhten Ca-Konzentrationen im karbonatisierten Zementssystem im Einklang mit den niedrigeren Nb(V)-Konzentrationen in der wässrigen Phase. Dieser Trend stimmt mit früheren Ergebnissen von Talerico *et al.* überein, die sie für Löslichkeitsexperimente bei Nb(V)-Übersättigung bei $9,5 \leq \text{pH} \leq 13$ und $10^{-5} \leq [\text{Ca}] \leq 10^{-2}$ berichtet haben [130].

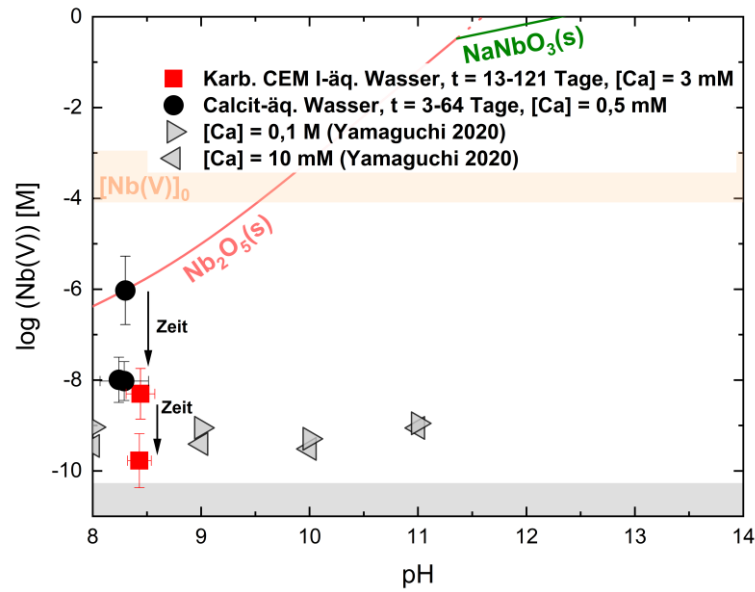


Abbildung 12: Nb(V)-Löslichkeitsexperimente unter Übersättigungsbedingungen in mit Calcit und karbonatisierter Zementpaste äquilibrierter Lösung (farbige Symbole) und Vergleich mit den Daten aus Yamaguchi *et al.* (Systeme mit $8 \leq \text{pH} \leq 11$ und $10^{-3} \text{ M} \leq [\text{Ca}] \leq 0,1 \text{ M}$) [129]. Thermodynamische Berechnungen für $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{s})$ und $\text{NaNbO}_3(\text{s})$ wurden bei $I = 0,01 \text{ M}$ unter Verwendung der ThermoChimie-Datenbank Version v13a [69] durchgeführt. Unsicherheiten in den experimentellen Daten wurden als das Zweifache der Standardabweichung unabhängiger Messungen berechnet. Der graue Bereich zeigt die Nachweisgrenze der wässrigen Nb(V)-Konzentration.

Die Löslichkeit von Nb(V) in Ca-haltigen Lösungen wurde bereits in einer Reihe früherer Studien untersucht. Jo *et al.* führten systematische Löslichkeitsexperimente mit Nb(V)-Übersättigung in alkalischen Lösungen mit einem pH-Wert ≥ 10 und einer Ca-Konzentration von $7 \cdot 10^{-4} \text{ M} \leq [\text{Ca}] \leq 3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ durch [43]. Obwohl die Experimente im Vergleich zur vorliegenden Arbeit bei höheren pH-Werten durchgeführt wurden, wurde eine ähnliche Abnahme der anfänglichen Niob-Konzentration beobachtet, was eine Nb-Konzentration von $[\text{Nb(V)}] \leq 10^{-7} \text{ M}$ bei $\text{pH} \approx 10$ lieferte. Die nach Erreichen der Gleichgewichtsbedingungen durchgeführte Charakterisierung der Festphase wies eindeutig auf eine Löslichkeitskontrolle durch Ca-Nb(V)-OH(s)-Phasen hin, dabei wurden jedoch keine thermodynamischen Daten (wie z.B. Löslichkeitsprodukte) abgeleitet. Ohira *et al.* untersuchten den Einfluss von Calcium auf die Löslichkeit von Niob in alkalischen Lösungen mit einem pH-Wert von $7,5 \leq \text{pH} \leq 12$ und einer Calcium-Konzentration von $1 \cdot 10^{-3} \text{ M} \leq [\text{Ca}] \leq 0,1 \text{ M}$ [70]. Die Löslichkeit wurde aus Übersättigungsbedingungen mit $[\text{Nb(V)}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ näherungsweise bestimmt. Die Autoren berichteten über Löslichkeitsgrenzen im Bereich von $\sim 10^{-6}$ bis $\sim 10^{-8} \text{ M}$ mit einer deutlichen Tendenz zur Abnahme der Löslichkeit bei steigendem pH-Wert. Die breiten Beugungsmuster bestätigen den amorphen Charakter der neu gebildeten Festphase. Basierend auf der Analyse der SEM-EDS-Daten schlugen die Autoren eine

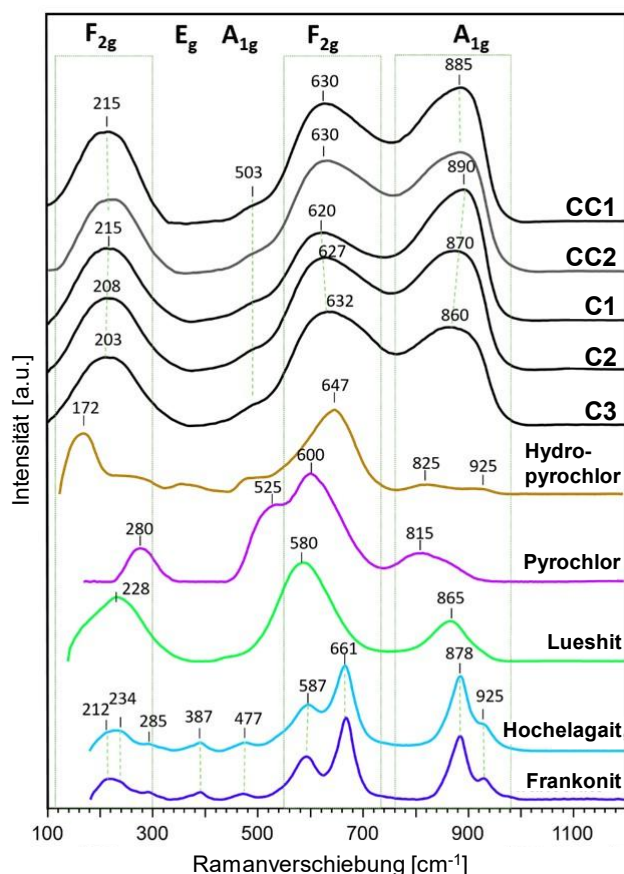
Löslichkeitssteuerung durch eine $\text{Ca}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19}(\text{am})$ Festphase vor. Jedoch ist zu erwähnen, dass nur die bei $\text{pH} = 11,5$ und $[\text{Ca}] = 0,01 \text{ M}$ äquilibrierte Festphase charakterisiert wurde. Dies entspricht möglicherweise nicht der Festphase, welche die Löslichkeit bei niedrigeren pH-Werten und/oder Ca-Konzentrationen steuert (siehe z.B. Diskussion in Jo *et al.* [43]). Yamaguchi *et al.* untersuchten die Löslichkeit von $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{s})$ in alkalischen Lösungen mit einem pH-Wert zwischen 7 und 11 sowie einer Ca-Konzentration zwischen 10^{-3} und $0,1 \text{ M}$ (siehe Abbildung 12) [129]. Aufgrund der geringen Nb-Konzentrationen, die in der wässrigen Phase bestimmt wurden (ca. 10^{-10} - 10^{-9} M), vermuten die Autoren über eine Löslichkeitskontrolle durch die Festphase $\text{CaNb}_2\text{O}_6(\text{s})$, obwohl im Rahmen der Studie keine Charakterisierung der Festphase durchgeführt wurde. Yamaguchi *et al.* schlugen außerdem die Bildung des ternären Komplexes $\text{CaNb}(\text{OH})_6^+$ in der wässrigen Phase vor. Zur Bestätigung dieser Hypothese sind jedoch weitere experimentelle Belege erforderlich.

Die in dieser Arbeit bestimmten Löslichkeiten von Niob in karbonathaltigen Lösungen ($C_{\text{tot}} = (1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ M}$ und $(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ M}$ für Calcit bzw. karbonatisierte Zementpaste) stimmen mit den literaturbekannten Löslichkeitsdaten überein, die unter ähnlichen pH-Werten und Ca-Konzentrationen, jedoch ohne Karbonat, erhalten wurden [70, 129-130]. Dies deutet stark darauf hin, dass die Komplexbildung durch Karbonat unter den untersuchten Randbedingungen die Hydrolyse nicht übertreffen kann und somit keinen Einfluss auf die Löslichkeit von Nb(V) hat. In den wichtigsten thermodynamischen Datenbanken, die im Bereich der nuklearen Entsorgung verfügbar sind, wie zum Beispiel ThermoChimie [69], PSI-Nagra TDB [114], JAEA-TDB [131], sowie in andere Studien zum Thema Niob (z.B. Lothenbach *et al.* [132] oder Filella und May [133]) sind keine thermodynamischen Daten für Nb(V)-Karbonat-Komplexe aufgeführt. Die Löslichkeit von Niob in Na_2CO_3 -Systemen unter hydrothermalen Bedingungen wurde von Aleksandrov [134] und Kotova [135-136] untersucht. Kotova berichtet bei $T = 550 \text{ °C}$ und $p = 500 \text{ bar}$, dass Karbonat bis zu einer Na_2CO_3 -Konzentration von $2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ keinen Einfluss auf die Löslichkeit von Nb(V) hat. Die Extrapolation dieser Ergebnisse auf Standardbedingungen ($T = 25 \text{ °C}$, $p = 1 \text{ bar}$) ist jedoch nicht ohne weitere Untersuchungen möglich.

3.2.1.1 Charakterisierung der Festphase von Nb(V) in mit Calcit und karbonatisierter Zementpaste äquilibrierter Lösung

3.2.1.1.1 Raman-Spektroskopie

In Abbildung 13 sind die Raman-Spektren dargestellt, die für ausgewählte Festphasen im Calcit-System (C1-C3 mit $[\text{Nb}(\text{V})]_0 = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ bzw. $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) und im karbonatisierten Zementssystem (CC1 und CC2 mit $[\text{Nb}(\text{V})]_0 = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ bzw. $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) gemessen wurden.



$$\Gamma = A_{1g}R + E_gR + 4F_{2g}R + 7F_{1u}IR + F_{1u} + 4F_{2u} + 2F_{1g} + 3A_{2u} + 3E_u \quad (20)$$

Die Intensität der Streckungsbänder im Bereich von 860 bis 890 cm⁻¹ ist im Spektrum der Probe C3 geringer als in den Proben C1, C2, CC1 und CC2. Es kann angenommen werden, dass eine Zunahme der Defekte in der Pyrochlorstruktur nach der Ca→2H-Substitution zu einer Zunahme der Intensität des sogenannten „Defekt“-Bandes im genannten Bereich und zu einem Anstieg des H₂O-Gehalts führt. Dieses Verhalten wird auch entlang der Reihe C3-C2-C1 beobachtet. Entsprechend ist das Band bei 630 cm⁻¹ das Stärkste, welches im Raman-Spektrum der Probe C3 beobachtet wird. Dieses zeigt gemäß den Erkenntnissen von Zietlow *et al.*, dass diese Probe die größte Kristallinität aufweist [143]. Diese Vermutung wird ferner durch die nach einer Wärmebehandlung (Glühen) auftretenden geordneten Struktur in natürlichen Pyrochlor-Proben gestärkt. Mit zunehmender Ordnung nach dem Glühen zeigen die entsprechenden Raman-Spektren ein steigendes Verhältnis der F_{2g} zu den „Defekt“-Banden [144]. Bei Pyrochlor-Proben, die einer Strahlenschädigung ausgesetzt waren, wurde ein gegenteiliges Verhalten festgestellt [145]. Die erhöhte Intensität der Bande bei 890 cm⁻¹, die im Spektrum der Probe C1 beobachtet wurde, könnte darüber hinaus ein Hinweis auf die Bildung von Nb-O_t-Umgebungen (t bezeichnet terminalen Sauerstoff) in orthorhombischen, columbit-ähnlichen Strukturen wie Fersmit (CaNb₂O₆) sein [146].

Das Vorhandensein mehrerer Bänder im Raman-Spektrum von Frankonit und Hochelagait ist darauf zurückzuführen, dass diese im Gegensatz zu „reinem“ kubischen Pyrochlor eine monokline Symmetrie aufweisen. Die Bänder im Bereich von 350-490 cm⁻¹ die den E_g-Modi zugeordnet werden, fehlen in den Spektren der vorliegenden Proben. Die Bänder mit der höchsten Intensität in den Spektren mit monokliner Symmetrie (ca. 660 und ca. 880 cm⁻¹) korrelieren hingegen gut mit denen, die in dieser Studie beobachtet wurden. Die Breite letzterer deutet auf eine strukturelle Unordnung und geringe Kristallinität hin. Daher kann eine Symmetrie unterhalb der Kubischen nicht ausgeschlossen werden.

Das Vorhandensein einer deutlichen Bande im Bereich von 924-931 cm⁻¹ in den Spektren von Frankonit, Hochelagait und Hydropyrochlor (siehe Abbildung 14) könnte auf eine symmetrische Streckung der Nb=O-Doppelbindung zurückzuführen sein [147]. Die große Ähnlichkeit der Raman-Spektren aller Proben mit denen von Lueshit (Perowskitstruktur) im „Fingerabdruck“-Bereich von 100 bis 1200 cm⁻¹ könnte auf strukturelle Ähnlichkeiten und die Austauschbarkeit zwischen Na und Ca zurückzuführen sein.

Das Spektrum von Pyrochlor zeigt eine ähnliche Anzahl breiter Banden, jedoch auch eine deutliche Verschiebung der F_{2g} - und A_{1g} -Banden zu niedrigeren Frequenzen von 600 bzw. 815 cm^{-1} . Das niederfrequente F_{2g} -Band liegt bei 280 cm^{-1} . Diese Signale könnten auf das Vorhandensein von H_2O als nächste Umgebung von Ca und Nb zurückzuführen sein.

Unter den Mineralien mit einer Hydropyrochlorstruktur weist das Raman-Spektrum von Hydroxynatropyrochlor ($\text{Na,Ca,Ce}_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH})$) eine auffällige Ähnlichkeit mit den in dieser Studie beobachteten Spektren auf (siehe Tabelle 7) [148]. Die stärkste Bande bei 624 cm^{-1} (im Vergleich zu 632 cm^{-1} , Probe C3) könnte der Nb-O-Streckung zugeordnet werden. Charleshatchettit ($\text{CaNb}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [147]) ist ein weiteres hydratisiertes Pyrochlor-Mineral, das in Tabelle 7 aufgeführt ist und in seinem Raman-Spektrum eine große Ähnlichkeit mit Hochelagait aufweist. Es gehört neben Pyrochlor ($\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) zu den hydratisierten pyrochlorähnlichen Mineralen, zu denen auch Hochelagait ($\text{CaNb}_4\text{O}_{11} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [149]), Franconit ($\text{NaNb}_2\text{O}_5(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [150]), Hydropyrochlor ($(\text{H}_2\text{O}, \square)_2\text{Nb}_2(\text{O}, \text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})$ [137, 151]) und Lueshit (NaNbO_3 [152]) zählen. In Tabelle 7 sind zusätzlich Frequenzen aufgeführt, die in den Spektren der drei Mineralen beobachtet wurden, die welche größte Ähnlichkeit mit den Proben C und CC aufweisen: Frankonit, Hochelagait und Hydropyrochlor. Die Daten für Hydroxynatropyrochlor und Charleshatchettit (nicht in der RRUFF-Datenbank verfügbar) sind ebenfalls in Tabelle 7 aufgeführt [147, 150].

Tabelle 7: Ermittelte Frequenzen und Modenzuweisungen der Banden in den Raman-Spektren der Löslichkeitsproben C1, C2, C3 und ähnlicher Verbindungen. Daten für Frankonit ($\text{NaNb}_2\text{O}_5(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, R110185), Hochelagait ($\text{CaNb}_4\text{O}_{11} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, R110182) und Hydropyrochlor (H_2O , $\square$) $_2\text{Nb}_2(\text{O},\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})$, R060980) stammen aus RRUFF [137], Charleshatchettit ($\text{CaNb}_4\text{O}_{19}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [147]) und Hydroxynatropyrochlor ($(\text{H}_2\text{O})_2\text{Nb}_2(\text{O},\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})$ [148]).

Zuordnung	Probe C1	Probe C2	Probe C3	Hydroxynatropyrochlor	Frankonit	Hochelagait	Charleshatchettit	Hydropyrochlor
F_{2g}	215	208	203	75, 94, 128, 170, 265	212, 297,	234,	234,	170, 273
E_g					391, 461	387, 477	378, 489	365, 387, 482
A_{1g}	503	503	503	545	583	587	599	
F_{2g}	620	627	632	624	661	663	658	647
„Defekt“-Modus oder $\nu_{1,3}$ Nb=O(A_{1g})	890	870	860	810	879, 924	878.925	878, 930	810, 931
$\delta \text{H}_2\text{O}$	1632	1630	1605			1665	1459	1638
$\nu \text{H}_2\text{O}$	3422	3422	3433	3250, 3460, 3540	3416*, 3430	3426	3046, 3314	3458, 3580

Zweiwertige Pyrochlore wie $\text{Ca}_{0.4}\text{H}_{1.2}\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Ca}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{OH})_{1.2} \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallisieren in einer kubischen $Fd-3m$ -Struktur. Bei näherer Betrachtung zeigt sich, dass sich Verbindungen wie Hochelagait und Charleshatchettit, die beide ähnlich wie Frankonit sind und höchstwahrscheinlich Polymorphe mit derselben Zusammensetzung darstellen, sich nur im Grad der $\text{Ca} \rightarrow 2\text{H}$ -Substitution und im H_2O -Gehalt unterscheiden. Die Formel von Charleshatchettit (und Hochelagait) kann somit als $\text{Ca}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ umgeschrieben werden. Zudem verdeutlicht ein Vergleich mit $\text{Ca}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{OH})_{1.2} \cdot \text{H}_2\text{O}$ von Groult *et al.* dies [153].

Abbildung 14 zeigt die Raman-Spektren im Bereich von 1400 bis 3800 cm^{-1} . Alle fünf untersuchten Löslichkeitsproben weisen H_2O -Banden in ihren Strukturen auf. Diese zeichnen sich durch Biegebänder bei $1630\text{-}1635 \text{ cm}^{-1}$ (Proben C1, C2, CC1, CC2) und 1605 cm^{-1} (Probe C3) sowie durch Streckbänder bei 3422 cm^{-1} (Proben C1, C2) und $3430\text{-}3433 \text{ cm}^{-1}$ (Proben C3, CC1, CC2) aus. Die Streckbänder ($\nu_1, \nu_3 \text{ OH}$) sind sehr breit und weisen breite Schultern bei niedriger Frequenz (um 3250 cm^{-1}) auf. Sie sind höchstwahrscheinlich auf H_2O - statt OH -Gruppen zurückzuführen. Die Spektren der C- und CC-Proben im OH-Bereich stellen die größte Ähnlichkeit mit denen von Hochelagait, Frankonit und Hydropyrochlor dar.

Ein Vergleich der Raman-Spektren der H₂O-Biege und Steckmoden mit den Spektren derselben Mineralien, wie sie in Abbildung 14 dargestellt sind, zeigt, dass Frankonit und insbesondere Hochelagait ähnliche H₂O-Umgebungen wie die C- und CC-Proben aufweisen. Unter der Annahme eines möglichen Austausches von Na durch Ca in Frankonit ($\text{Na}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$) sollte keine OH-Gruppe vorhanden sein, was mit den erhaltenen Spektren konsistent ist. Das Spektrum, das die meiste Ähnlichkeit aufweist, ist das von Hydropyrochlor. Letzteres besitzt zusätzlich zur H₂O-Bande bei 3458 cm⁻¹ eine OH-Bande bei 3580 cm⁻¹, was seine Zusammensetzung gut widerspiegelt. Wie für ein wasserfreies Mineral zu erwarten, zeigt Pyrochlor keine H₂O-Banden. Jedoch ist eine definierte OH-Bande bei 3613 cm⁻¹ zu sehen, die auf eine Defektstruktur oder Verunreinigung hindeutet. Das Spektrum von Lueshit weist im Bereich von 1400 bis 3800 cm⁻¹ keine Ähnlichkeit mit denen der Proben C und CC auf, da es keine H₂O- und OH-Spezies enthält. Das Spektrum von Hydroxynatropyrochlor zeigt die Anwesenheit von OH-Gruppen bei 3540 cm⁻¹, was mit seiner Formel übereinstimmt. Charleshatchettit weist eher niedrige Frequenzen der H₂O-Biege- und Streckungsbanden auf. Dies deutet auf die Anwesenheit eines H-Bindungssystems hin, was mit der chemischen Zusammensetzung übereinstimmt.

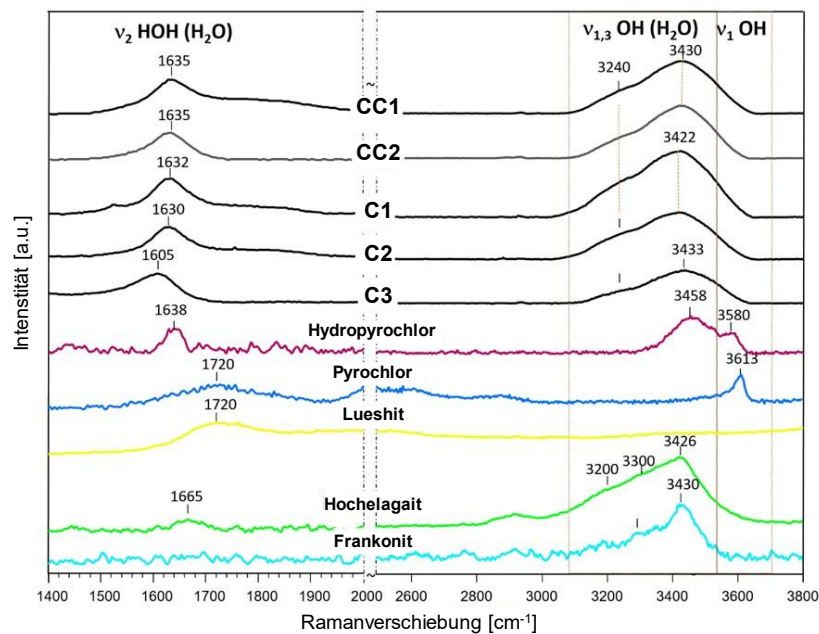


Abbildung 14: Raman-Spektren im Bereich der HOH-Biege- (1400-2000 cm⁻¹) und OH-Streckungsmoden (3100-3800 cm⁻¹).

3.2.1.1.2 XRD- und Rietveld-Analyse

Die Pulverbeugungsspektren der Löslichkeitsproben C1, C2, C3 sowie von CC1 und CC2 sind in Abbildung 15 dargestellt. Alle Diffraktogramme zeigen eine niedrige Kristallinität der untersuchten Proben. Die Probe C3 und CC1, CC2 liefern dabei das beste Beugungsmuster, was möglicherweise auf eine höhere Probenmenge und/oder einen geringeren H₂O-Gehalt zurückzuführen ist. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Raman-Spektren der Feststoffe. Dennoch sind die Muster aller Proben bis auf die Intensitätsunterschiede auffallend ähnlich. Sie zeigen eine breite Streuung im Bereich von 20 bis 35 °2θ, mit einem Maximum bei 37,5 °2θ, was 3,2 Å entspricht. Darüber hinaus ist ein weiteres breites Signal zwischen 40 und 60 °2θ zu beobachten, dessen Maximum bei 1,7 Å liegt.

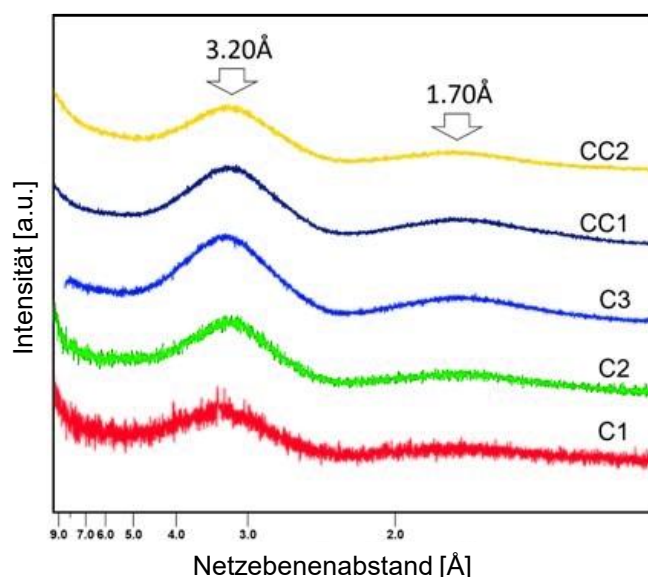


Abbildung 15: XRD-Muster der Löslichkeitsproben C1, C2, C3 und CC1, CC2. Die Diffraktogramme sind um den Beitrag der Probenhalter korrigiert.

Aufgrund der Ähnlichkeit mit Ca(OH, H₂O)-Pyrochlor-Verbindungen wurde das XRD-Muster der Probe C3 sowohl mit WPPR (Abbildung 16a) als auch mit WPPD (Abbildung 16b) separat ausgewertet. Für die Rietveld-Methode wurde die monokline Struktur von Charleshatchettit (CaNb₄O₁₀(OH)₂·8H₂O (ICSD 244333)) verwendet. Ohne Verfeinerung der Atompositionen oder der bevorzugten Orientierung konvergierte die Anpassung zu angemessenen R-Werten. Die Einheitszellen-Parameter wurden auf Werte verfeinert, die sich an a und b von der ursprünglichen Struktur unterscheiden, wobei a größer und b kleiner war. Die Größe der kohärenten Streudomäne war wie erwartet sehr gering und betrug 0,8 nm, berechnet nach dem doppelten Voigt-Ansatz

[154]. Ein Fragment der Charleshatchettit-Struktur ist entlang [101] dargestellt, wobei die Nettoebenen (20-4 und 004) zur Streuung um 3,2 Å beitragen. Für die WPPD-Methode wurde eine HKL-Phase mit der für die Pyrochlorstruktur typischen Raumgruppe $Fd-3m$ und einem Ausgangs-Gitterparameter von 11 Å mit der Le-Bail-Methode verfeinert (siehe Abbildung 16b). Letztere ergab nach der Verfeinerung 11,2 Å. Auf der rechten Seite in Abbildung 16b ist die Struktur von kubischem Pyrochlor (ICSD 41857, [153]) entlang [101] gezeigt. Es wird deutlich, dass die Nettoebenen (222) und (-222) sowie ihre Konjugierten hauptsächlich für die Streuung bei 3,2 Å verantwortlich sind. Sie verbinden Reihen von Nb- und Ca-Atomen miteinander. Die Netzebene erster Ordnung (311) sind für die linke Flanke der größten Streuung bei 3,4 Å verantwortlich. Die berechnete Größe der kohärenten Streudomäne liegt für beide Verfeinerungen mit 0,8 bzw. 0,6 deutlich unter 1 nm. Dies erklärt, warum die Reflexionen (111) in der kubischen und die Reflexionen (200, 110 und 002) in der monoklinen Struktur fehlen. Daher konnte nur eine Kurzreichweitenordnung beobachtet werden. Es scheint jedoch, dass die XRD-Analyse hierfür ausreichende Daten liefern. Zwar könnten beide Alternativen, eine monokline oder eine kubische Anordnung, die XRD-Ergebnisse erklären, jedoch scheint der kubische Ansatz einfacher zu sein.

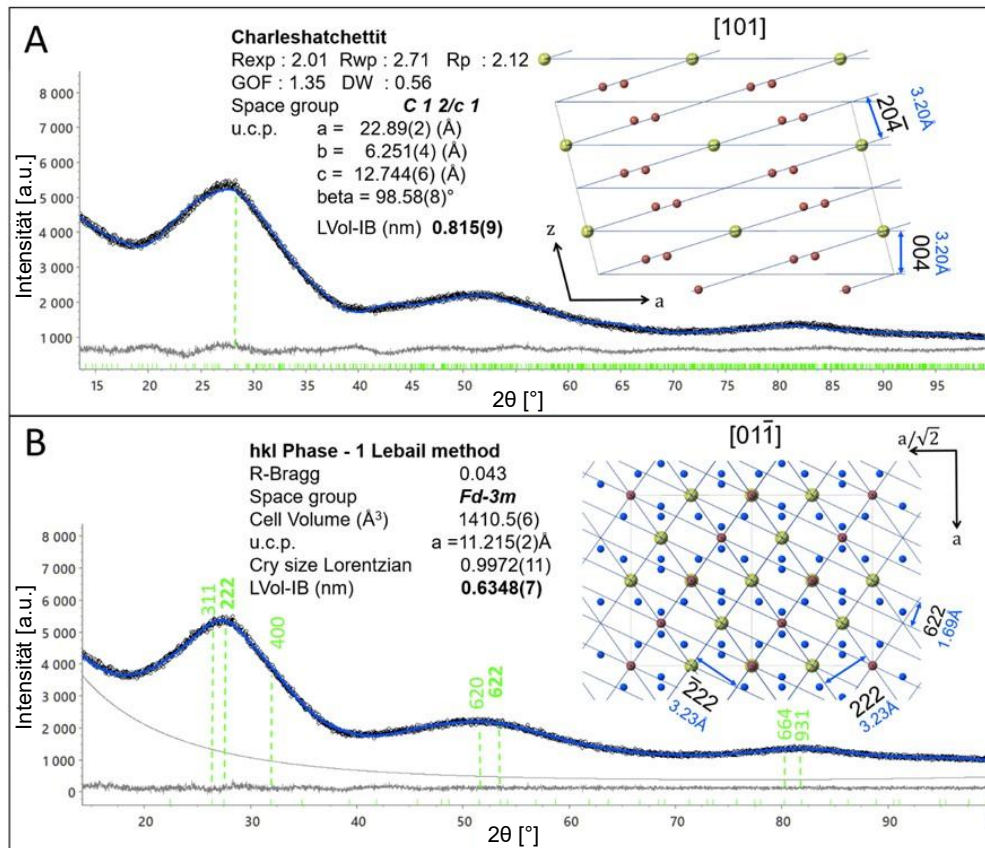


Abbildung 16: Verfeinerung des XRD-Musters der Probe C3 mit WPPR (Rietveld-Methode) unter Verwendung der Struktur von Charleshatchettit. (a) Die Struktur wird entlang [101] gezeigt, wobei die Netzebenen (20-4 und 004) zusammen mit (220) und (020) (nicht gezeigt) zur Streuung um 3,2 Å beitragen. (b) WPPD(Le-Bail) von Probe C3 unter Verwendung der HKL-Phase mit der Raumgruppe *Fd-3m* und einem Gitterparameter von 11 Å. Die Einfügung zeigt die Struktur von kubischem Pyrochlor (ICSD 41857) entlang [01-1]. Die Atome sind wie folgt gefärbt: Nb-rot, Ca-gelb, O-blau. Die Netzebenen (222) und (-222), die für die Streuung bei 3,2 Å verantwortlich sind, und diejenigen von (622), die zur Streuung um 1,7 Å (45-55 2theta) beitragen, sind ebenfalls dargestellt.

Alle durch Raman-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie erhaltenen Daten deuten auf das Vorkommen hydratisierter Ca-Nb(V)-Festphasen mit eher amorphem und subnanopartikulärem Charakter hin. Eine definitive Zuordnung der Stöchiometrie dieser Festphase(n) ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich, wenngleich die verfügbaren Hinweise auf ein Ca:Nb-Verhältnis deutlich unter 1 hindeuten.

3.2.2 Sorption von Nb(V) an Calcit und karbonatisierter Zementpaste in Abwesenheit von ISA

Abbildung 17a zeigt die Kinetik der Sorption von Nb(V) an Calcit und karbonatisierter Zementpaste (karb. CEM I und karb. CEM III/C) als Funktion des Verteilungsverhältnisse (R_d)

gegen die Zeit. Im Calcit-System wird eine schnelle Sorption von Nb(V) nach $t = 3$ Tagen beobachtet ($R_d \approx 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$), die unabhängig vom S/L-Verhältnis ist. Anschließend steigt die Sorption mit der Zeit stetig an, sodass R_d -Werte $> 2 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ nach $t = 89$ Tagen beobachtet werden. Diese Ergebnisse lassen sich vorläufig durch eine schnelle Adsorption von Nb(V) an der Calcit-Oberfläche, gefolgt von einem langsamen Einbau durch Calcit-Rekristallisation erklären. Eine ähnliche Interpretation wurde von Heberling *et al.* für die Sorption von Np(V) an einem kommerziell erhältlichen Calcit-Material mit einer etwas höheren Oberfläche ($1,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) festgestellt [155]. In der Literatur wird der Einbau mehrerer zwei- und dreiwertiger Kationen (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Eu^{3+} , Am^{3+} , Cm^{3+} , UO_2^{2+} , usw.) in Calcit ausführlich beschrieben [156-159]. Außerdem wurde in der Literatur ebenfalls über den Einbau zweiwertiger Anionen, wie CrO_4^{2-} , in Calcit berichtet [160]. Analoge Prozesse wären theoretisch auch für die anionischen Spezies von Nb(V), die unter schwach alkalischen pH-Bedingungen vorherrschen, denkbar. Obwohl keine Laborstudien zum Einbau von Niob in Calcit bekannt sind, könnte das Vorhandensein von Niob in Calcit- und Dolomit-Karbonatiten als Hinweis auf einen solchen Retentionsprozess gesehen werden [161].

Für die Sorption von Nb(V) durch karbonatisierte Zementpaste wurden höhere R_d -Werte beobachtet, mit R_d -Werten von $\sim 10^5$ - $10^6 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, wobei die Verteilungskoeffizienten für die unterschiedlichen karbonatisierten Zementpasten übereinstimmen. Diese starke Sorption wurde bereits nach $t = 3$ Tagen erreicht und stieg bei längerer Kontaktzeit geringfügig an. Im karbonatisierten CEM I-System lag die gemessene Aktivität nach 54 Tagen unterhalb der Nachweisgrenze. Im Calcit-System trat dieser Fall für die Proben ebenfalls nach 83 Tagen auf. Im Zementssystem kann diese Ergebnisse ebenfalls mit einer schnellen Adsorption an der Oberfläche des Materials erklärt werden. Der leichte Anstieg der R_d -Werte mit zunehmender Kontaktzeit könnte ebenfalls auf eine Inkorporation in den im Zement vorhandenen Calcit zurückzuführen sein. Die schnelle Sorption von Nb(V) steht im Einklang mit aktuellen Studien zur Niob-Sorption durch ausgehärtete Zementpasten und C-S-H-Phasen [44, 57]. Es ist ebenfalls zu beachten, dass im Gegensatz zum reinen Calcit, in den karbonatisierten Zementpasten, natürliches Niob vorhanden ist, was einen zusätzlichen Retentionsmechanismus mittels Isotopenaustausch ermöglicht.

Mithilfe von Verteilungskoeffizienten (α) lässt sich die Isotopenverteilung eines bestimmten Radionuklids (z.B. ^{95}Nb) zwischen dem HCP und dem Porenwasser des Zements beschreiben, d.h. $\alpha = R_d(^{95}\text{Nb}) / R_d(^{93}\text{Nb})$. Werte von $\alpha \approx 1$ weisen auf eine vollständige Zugänglichkeit des natürlichen Isotops in der wässrigen Phase hin, während $\alpha < 1$ einen eingeschränkten Austausch andeutet. Trotz der geringen Konzentrationen an natürlichem Nb im Porenwasser des

karbonatisierten Zements (an oder unterhalb der Nachweisgrenze) lässt sich auf der Grundlage der in der wässrigen Phase ermittelten oberen Konzentrationsgrenze und der Konzentration von ^{93}Nb in der Festphase eine untere R_d -Grenze für ^{93}Nb berechnen. Dies führt zu $R_d(^{93}\text{Nb}) \geq 2.5 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$. Die Berücksichtigung dieses Wertes führt zu $\alpha \gg 1$. Dies deutet darauf hin, dass die Verwendung der im Porenwasser ermittelten oberen Konzentrationsgrenzwerte für ^{93}Nb für eine genaue Quantifizierung von α nicht ausreicht.

Die großen Unterschiede in den für die untersuchten Materialien ermittelten R_d -Werten lassen sich harmonisieren, wenn die Verteilungskoeffizienten anhand der mittels BET ermittelten spezifischen Oberfläche normalisiert werden (siehe Abbildung 17b). Diese Ergebnisse unterstreichen die Notwendigkeit, die Oberflächeneigenschaften, besonders, aber nicht ausschließlich, die spezifische Oberfläche, angemessen zu kennen, um Sorptionsphänomene interpretieren zu können, insbesondere beim Vergleich verschiedener Materialien.

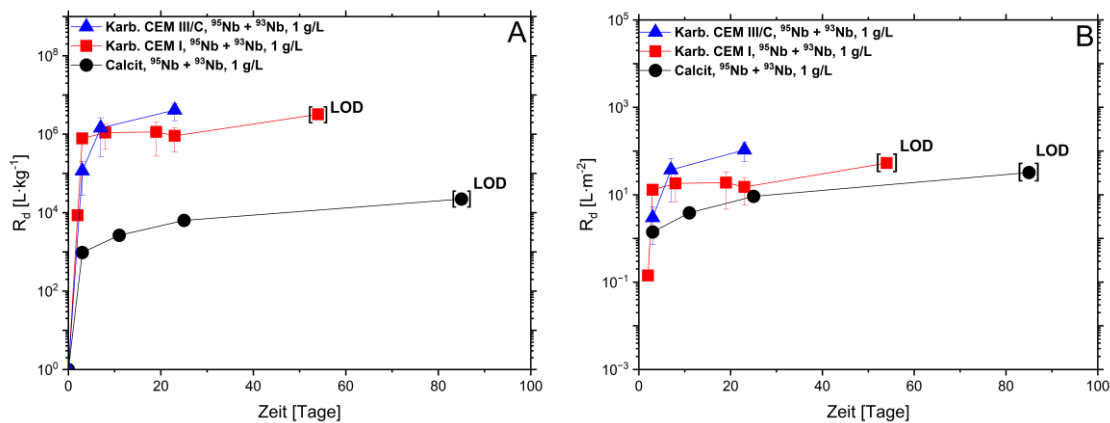


Abbildung 17: Kinetik der Sorption von Nb(V) an Calcit und karbonatisierter Zementpaste. Die anfängliche Nb(V)-Konzentration (als $^{93}\text{Nb} + ^{95}\text{Nb}$) beträgt für alle Systeme $1,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$: (a) R_d -Werte ausgedrückt in $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$; (b) R_d -Werte normiert in Bezug auf die spezifische Oberfläche der verwendeten Materialien ausgedrückt in $\text{L} \cdot \text{m}^{-2}$. [LOD]: Nachweisgrenze.

Abbildung 18 zeigt die in dieser Arbeit ermittelten Sorptionsisothermen für die Sorption von Nb(V) an Calcit und karbonatisierter Zementpaste. In der Abbildung ist ebenfalls die von Jo *et al.* bestimmte Sorptionsisotherme für die Sorption von Nb(V) an C-S-H-Phasen mit einem Ca/Si-Verhältnis von 1,4 enthalten [44].

Der blaue Bereich in der Abbildung markiert den Bereich der Nb(V)-Konzentrationen, die in den Löslichkeitsexperimenten bei Übersättigungsbedingungen nach einer Kontaktzeit von drei Tagen gemessen wurden. Dies bestätigt, dass die meisten experimentellen Datenpunkte der Sorptionsisothermen deutlich unter der Löslichkeitsgrenze bei einem pH-Wert von etwa 8,3

liegen. Ein lineares Sorptionsverhalten wurde für die Sorption von Nb(V) durch Calcit über einen Bereich der Niob-Konzentration in Lösung von mehr als vier Größenordnungen bestätigt. Im Fall von karbonatisierter Zementpaste ist der untersuchte Konzentrationsbereich aufgrund des Gehalts an ^{93}Nb in der Zementpaste, bei niedrigeren Konzentrationen, limitiert (siehe Abschnitt 3.1.1). Die in dieser Arbeit beobachteten linearen Trends für Calcit und die karbonatisierte Zementpasten stimmen mit denen von Jo *et al.* für C-S-H-Phasen berichteten Sorptionsdaten überein. Dabei wurden R_d -Werte von $\sim 1,6 \cdot 10^6$ – $6,3 \cdot 10^6 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ für C-S-H-Phasen mit einem Ca/Si-Verhältnis von 1,4 ermittelt [44]. Die untersuchten C-S-H-Phasen zeigen somit eine stärkere Sorption als die in dieser Arbeit untersuchten karbonatisierten Zementpasten und insbesondere als Calcit. Allerdings bezieht sich dieses Resultat auf absolute Sorptionswerte und berücksichtigt nicht die Unterschiede in der Oberfläche der verschiedenen Materialien. Bezieht man den in der Literatur angegebenen Durchschnittswert der spezifischen Oberfläche von C-S-H-Phasen mit ein (ca. $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [23]), liegt eine deutlich höhere Oberfläche als die der in dieser Studie verwendeten Festphasen vor: Calcit $\approx 0,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; karb. CEM I $\approx 60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und karb. CEM III/C $\approx 42 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

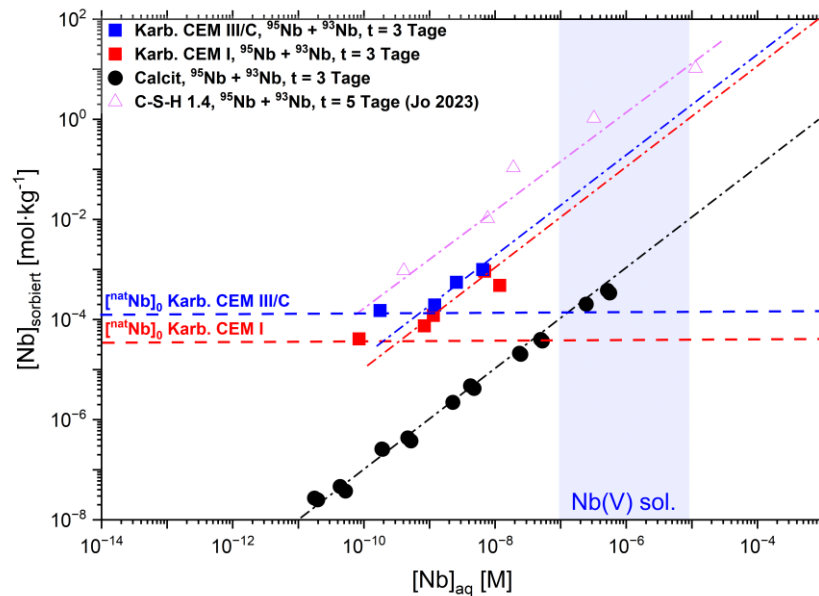


Abbildung 18: Sorptionsisothermen für die Sorption von Nb(V) an Calcit, karbonatisierte Zementpaste (CEM I & CEM III/C) und an C-S-H 1,4 (Jo *et al.* [44]). Alle Experimente wurden bei $S/L = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ durchgeführt. Nb(V) wurde als Kombination aus ^{93}Nb und ^{95}Nb zugegeben. Der blaue Bereich definiert den Bereich der Nb(V)-Konzentration, die nach 3 Tagen in den Löslichkeitsexperimenten bei pH 8,3 und $[\text{Ca}] \approx 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ bestimmt wurden. Die gestrichelten horizontalen Linien markieren die Konzentration von ^{93}Nb im karbonatisierten Zement (siehe Abschnitt 3.1.1).

In Abbildung 19 wird der Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten R_d -Werte für die Sorption von Nb(V) an Calcit ($t = 3$ und 89 Tage), karbonatisierte Zementpaste CEM I ($t = 3$ und 54 Tage) sowie an karbonatisierte Zementpaste CEM III/C ($t = 3$ und 23 Tage) mit den in der Literatur angegebenen Verteilungskoeffizienten für die Sorption von Nb(V) durch Zement und C-S-H-Phasen dargestellt [44, 57, 77, 162-163]. Die für Calcit bei kurzen Kontaktzeiten ermittelten experimentellen Daten stimmen mit den von Ochs *et al.* angegebenen Schätzwerten überein (rotes Quadrat in Abbildung 19) [11]. Die Autoren wiesen darauf hin, dass „es keine Daten für Zementdegradationsstufe IV gibt, aber eine geringe Sorption an Calcit zu erwarten wäre“. Es wurden R_d -Werte gewählt, die im Allgemeinen zwei Größenordnungen niedriger waren als für die Stufen I-III. Die in dieser Arbeit erhaltenen Werte liefern daher die erste experimentelle Bestätigung dieser Hypothese. Es ist jedoch zu erwähnen, dass bei langen Kontaktzeiten höhere Verteilungskoeffizienten für das Calcit-System zu erwarten sind. Abbildung 19 bestätigt für die in $[L \cdot kg^{-1}]$ ausgedrückten R_d -Werte eine deutlich schwächere Sorption von Nb(V) an Calcit, die jedoch für längere Kontaktzeiten an die für CEM I, C-S-H-Phasen mit niedriger Ca/Si-Verhältnissen bei $pH \approx 10$ heranreichen [77]. Die in Abschnitt 3.1 diskutierten Charakterisierungsmethoden sowie die in der Literatur diskutierten thermodynamischen Berechnungen deuten darauf hin, dass nanopartikulärer Calcit und SiO_2 -Gel die Hauptkomponenten der karbonatisierten Zementpaste sind. Die größere Oberfläche beider Materialien sowie mögliche C-S-H-Reste sind voraussichtlich für die sehr starke Sorption von Niob an karbonatisierten Zementpasten verantwortlich. Wie bereits erläutert, bietet die Normalisierung der R_d -Werter in Bezug auf die Oberfläche des sorbierenden Materials eine relevante Perspektive für die Interpretation von Sorptionsphänomenen und den Vergleich des Sorptionsverhaltens verschiedener Materialien.

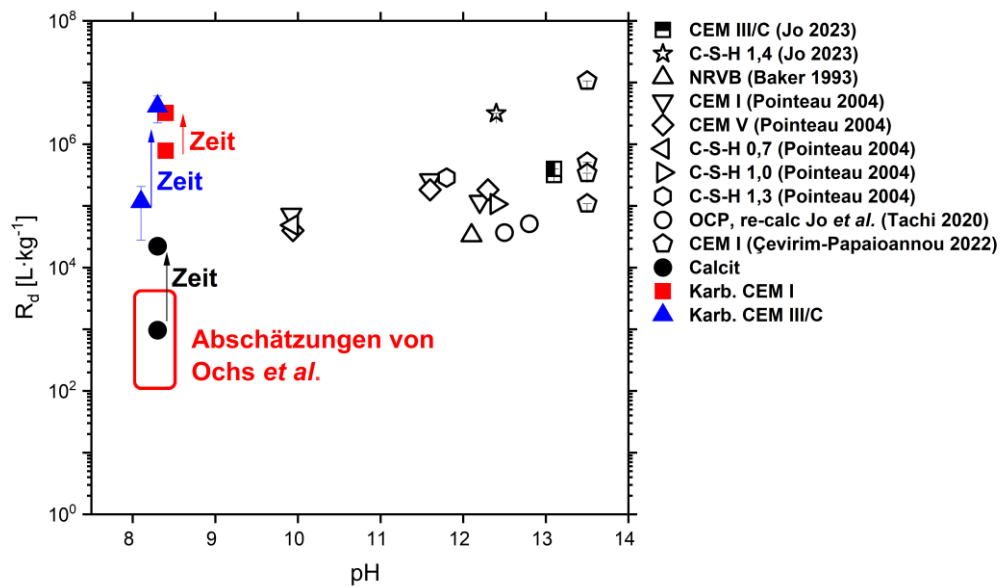


Abbildung 19: Überblick über die Verteilungskoeffizienten für die Sorption von Nb(V) an unterschiedliche Festphasen. Die in dieser Arbeit erhaltenen Werte für Calcit und karbonatisierter Zementpaste, sowie in der Literatur angegeben Werte für CEM III/C und C-S-H 1.4 [43], NRVB [162], CEM I, CEM V und C-S-H [77], OPC [163], oder CEM I [57]. Das rote Rechteck in der Abbildung zeigt die Ober- und Untergrenze der geschätzten R_d -Werte in Ochs *et al.* [11].

3.2.3 Sorption von Nb(V) an Calcit und karbonatisierter Zementpaste in Gegenwart von ISA und Chlorid

Abbildung 20 zeigt die Verteilungskoeffizienten für die Sorption von Nb(V) an Calcit und karbonatisierter Zementpaste bei zunehmenden ISA-Konzentrationen. Zu Vergleichszwecken enthält die Abbildung auch Sorptionsdaten für die Sorption von Nb(V) an Zementpaste CEM I in Gegenwart von ISA [57]. Es ist ein relativ schwacher Einfluss von ISA auf die Sorption von Nb(V) sowohl für Calcit als auch für karbonatisierte Zementpaste zu erkennen, sodass der Einfluss für eine Ligandenkonzentration $\leq 1 \cdot 10^{-3}$ M zu vernachlässigen ist. Bei $[ISA] = 0,1$ M ist eine Abnahme des R_d -Wertes um ca. 1 Log-Einheit zu beobachten. Obwohl für dieses System keine thermodynamischen Daten vorliegen, kann diese Beobachtung in erster Linie auf die Bildung von Nb(V)-ISA-Komplexen unter den untersuchten Randbedingungen zurückgeführt werden. Zu beachten ist, dass ein größerer Einfluss von ISA auf die Nb(V)-Sorption für Zementpaste CEM I bei einem pH-Wert von ca. 13,6 berichtet wurde (weiße Symbole in Abbildung 20) [57]. Unter den hyperalkalischen Bedingungen, die durch frischen Zement definiert sind, ist möglicherweise die Bildung stabilerer Nb(V)-ISA-Komplexe, im Vergleich zu den in dieser Arbeit untersuchten schwach alkalischen Bedingungen, zu erwarten. Wie für andere M-ISA-Systeme ($M = \text{Ni(II)}$, Zr(IV) oder Pu(IV)) berichtet führt die Deprotonierung mehrere

Alkoholgruppen und die Anwesenheit einer harten Lewis-Säure bzw. eines Metallions erwartungsgemäß zu einer weiteren Stabilisierung der M-ISA-Komplexe in der wässrigen Phase [56, 164-165]. Andere Parameter, wie z.B. Oberflächenladung, Ca-Konzentration in der wässrigen Phase oder Sorption von ISA an der Festphase können ebenfalls zu den unterschiedlichen Verhalten beitragen, das bei der Sorption von Nb(V) bei einem pH-Wert von 8,3-8,5 (Calcit, karbonatisierte Zementpaste) bzw. 13,6 (frischer Zement) beobachtet wird.

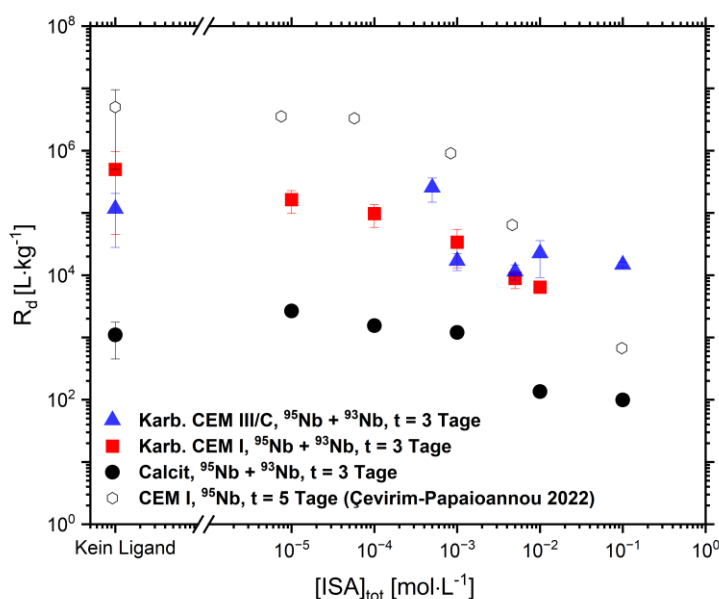


Abbildung 20: Einfluss von ISA auf die R_d -Werte für die Sorption von Nb(V) an Calcit, karbonatisierter Zementpaste (karb. CEM I & karb. CEM III/C) und Zementpaste CEM I [57]. Alle Experimente wurden bei $S/L = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ und $[\text{Nb(V)}]_{\text{tot}} = 10^{-9} \text{ M}$ durchgeführt.

Gemäß den thermodynamischen Berechnungen ist davon auszugehen, dass die Bildung des Komplexes CaISA^+ unter den schwach alkalischen Bedingungen stattfindet. Abbildung 21a zeigt die Entwicklung der Ca-Konzentration im Gleichgewicht mit Calcit bei steigender ISA-Konzentration. Abbildung 21b stellt das Speziationsdiagramm von Calcium bei Variation der ISA-Konzentration dar, dass mit der ThermoChimie-Datenbank [69] berechnet wurde. Diese Berechnungen untermauern die schwache Wechselwirkung zwischen Ca^{2+} und ISA bei einem pH-Wert von ca. 8,3, bei dem alle Alkoholgruppen von ISA protoniert bleiben. Die Speziation von ISA wird bei diesem pH-Wert von freiem ISA^+ dominiert (siehe Abbildung A 2), sodass bei $[\text{ISA}]_{\text{tot}} > 0,03 \text{ M}$ nur eine geringe Auflösung von Calcit stattfindet (ungefähr 3,4 % bei $[\text{ISA}]_{\text{tot}} = 0,04 \text{ M}$ für Systeme mit $S/L = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), während oberhalb dieser ISA-Konzentration eine mögliche Ausfällung von $\text{Ca}(\text{ISA})_2(\text{cr})$ vorhergesagt wird (siehe Abbildung 21b). Daher kann der geringe Anteil an Calcit, der aufgrund der Bildung des CaISA^+ -Komplexes gelöst wird, nicht als

Ursache, für die beobachtete Verringerung der Nb(V)-Sorption bei hohen ISA-Konzentrationen angesehen werden, da der größte Teil der Festphase für die Sorption verfügbar bleibt.

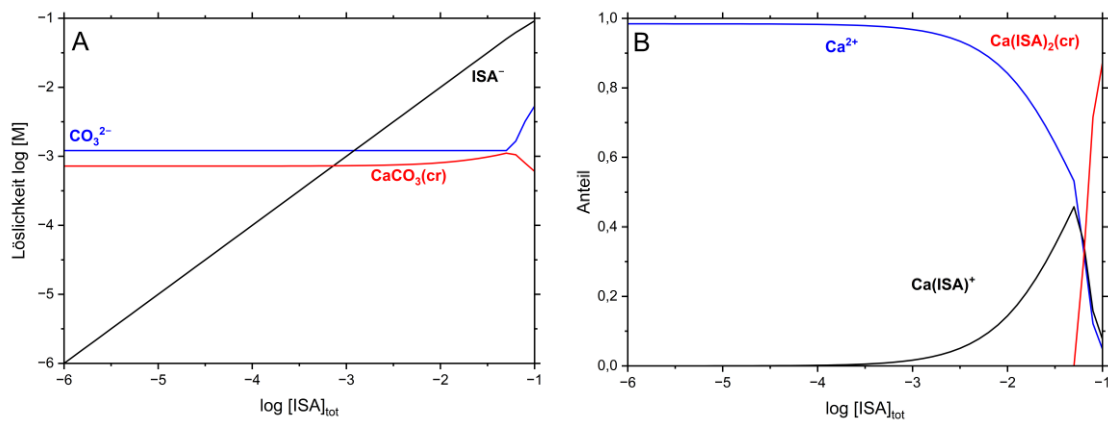


Abbildung 21: (a) Einfluss von ISA auf die Löslichkeit von $\text{CaCO}_3(\text{cr})$ bei $\text{pH} = 8,3$ und $[\text{C}]_{\text{tot}} = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. (b) Ca-Speziation in Gegenwart von $[\text{ISA}]_{\text{tot}} = 10^{-6} - 10^{-1} \text{ M}$. Die thermodynamischen Berechnungen wurden unter Verwendung der ThermoChimie-Datenbank durchgeführt [69].

In Abbildung 22 ist zu erkennen, dass sich die Reihenfolge, in der die Komponenten hinzugefügt werden, auf die Retention von Nb(V) durch karbonatisierte CEM III/C-Paste auswirkt. Es zeigen sich erhebliche Unterschiede zwischen Experimenten mit der Zugabereihenfolge „A“, bei der das Radionuklid drei Tage nach der Äquilibration von Zementpaste und Porenwasser sowie ISA sechs Tage nach der Äquilibration hinzugegeben wurde, und Experimenten mit der Zugabereihenfolge „B“, bei der ISA bereits zur Äquilibration von Zementpaste und Porenwasser hinzugegeben wurde und das Radionuklid drei Tage danach. Drei Tage nach Zugabe der letzten Komponente unterscheiden sich die R_d -Werte der beiden Ansätze um etwa drei Größenordnungen. Jedoch gleicht sich diese Differenz mit der Zeit aus. Nach 23 Tagen sind die R_d -Werte für die Zugabereihenfolge „B“ bereits auf $\text{ca. } 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ angestiegen. Die Experimente zeigen einen schrittweisen Anstieg auf einen R_d -Wert von $5,3 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ nach 103 Tagen. Dieser Wert ist vergleichbar mit den Werten, die für die Zugabereihenfolge „A“ ($R_d \approx 6,5 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$) bei kurzen Kontaktzeiten erhalten wurden. Gemäß anderen Studien, z.B. zu Pu(IV) oder Nb(V) an CEM I [57, 166], ist zu erwarten, dass die R_d -Werte für die Reihenfolge „A“ weitgehend konstant bleiben. Die Reihenfolge der ISA-Zugabe beeinflusst die Ergebnisse dieser Reihe erheblich, dieser Einfluss nimmt jedoch mit zunehmender Kontaktzeit deutlich ab und wird schließlich vernachlässigbar.

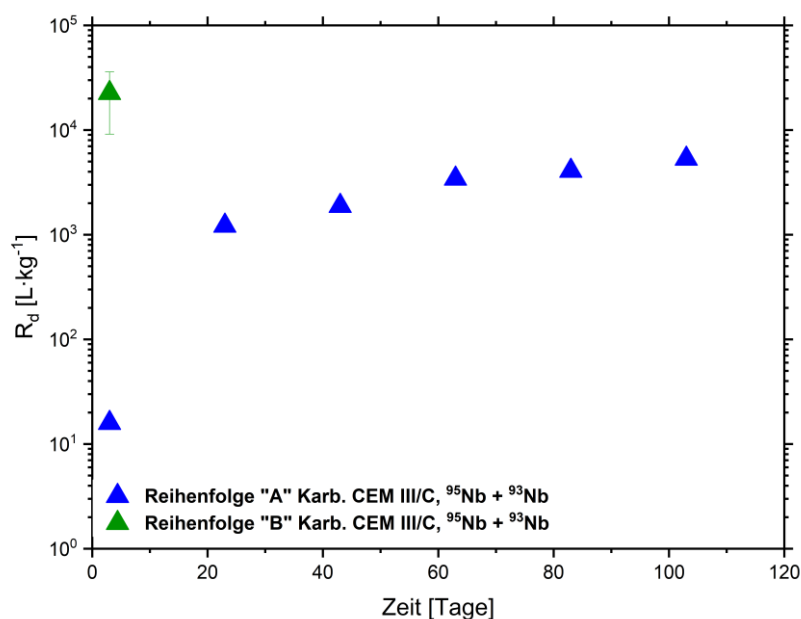


Abbildung 22: Einfluss der Reihenfolge der ISA-Zugabe. Entwicklung der R_d -Werte für die Sorption von Nb(V) durch karbonatisierte CEM III/C-Paste im Zeitverlauf. Grüne Symbole zeigen die Reihenfolge der Zugabe für die in Abbildung 21 beschriebenen ternären-Sorptionsversuche. Blaue Symbole zeigen Versuche, bei denen ISA vor dem Radionuklid zugegeben wurde. Alle Experimente wurden bei $[ISA]_{\text{tot}} = 0,01 \text{ M}$, $S/L = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ und $[Nb(V)]_{\text{tot}} = 10^{-9} \text{ M}$ durchgeführt.

Abbildung 23 zeigt die Entwicklung der R_d -Werte für die Sorption von Nb(V) an Calcit und karbonatisierter Zementpaste bei steigenden Chlorid-Konzentrationen. Die Abbildung ist unterteilt in Abwesenheit (Abbildung 23a) und Anwesenheit (Abbildung 23b) von $[ISA]_{\text{tot}} = 0,01 \text{ M}$. In Abwesenheit von ISA hat Chlorid bei $[Cl^-]_{\text{tot}} \leq 0,1 \text{ M}$ einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Sorption von Nb(V) an Calcit, während bei $[Cl^-]_{\text{tot}} \geq 1 \text{ M}$ eine Abnahme der R_d -Werte um $\sim 0,8$ Log-Einheiten beobachtet wird. Bei hohen Chlorid-Konzentrationen ($\geq 1 \text{ M}$) wurde für das Calcit-System zudem ein leichter Anstieg der Ca-Konzentration beobachtet (siehe Abbildung 24). Dies stützt die Annahme einer teilweisen Auflösung von Calcit, die auf der Grundlage einer Massenbilanz mit 10-13 % des ursprünglichen Calcits quantifiziert werden kann. Zudem wurde dies durch geochemische Rechnungen mit existierenden thermodynamischen Daten bestätigt. Dieser Effekt allein kann den beobachteten Rückgang des R_d -Wertes jedoch nicht rechtfertigen. In karbonatisierten Zementsystemen hat die Anwesenheit von Chlorid bis zu einer Chlorid-Konzentration von 2 M keinen erkennbaren Einfluss auf die Sorption von Nb(V). Einerseits könnte dies durch einen möglicherweise zu geringen Einfluss auf die Sorption im Fall der karbonatisierten Zementpaste bedingt sein, der innerhalb der experimentellen Unsicherheiten nicht sichtbar ist. Andererseits könnten diese Ergebnisse auf einen unterschiedlichen Mechanismus hindeuten, der die Sorption von Nb(V) in beiden Systemen antreibt. Ein möglicher Mechanismus

wäre die Beteiligung von amorphen Siliziumoxid in der karbonatisierten Zementphase, dessen chemisches Verhalten durch hohe Chlorid-Konzentrationen möglicherweise weniger beeinflusst wird.

Peifert *et al.* untersuchten die Löslichkeit und die Hydrolyse von Nb(V) bei einem pH-Wert zwischen 1-9 sowie einer NaClO₄-Konzentration zwischen 0,1-0,6 mol·kg⁻¹ [167]. Bei einem pH-Wert von ca. 9 beobachteten die Autoren einen Rückgang der Nb-Konzentration um etwa eine Größenordnung zwischen Löslichkeitsdaten in 0,1-1,0 mol·kg⁻¹ (siehe Abbildung A 1 [167]). Dies wurde als Abnahme der Stabilität der bei diesem pH-Wert vorherrschenden Hydrolyseprodukte, d.h. Nb(OH)₆⁻ und Nb(OH)₇²⁻, interpretiert. Obwohl eine solche Veränderung der Speziation das Sorptionsphänomen beeinflussen könnte, ist zu beachten, dass in Gegenwart von Ca²⁺ die Bildung von ternären wässrigen Komplexen zu erwarten ist [43, 129]. Das Fehlen eines vollständigen thermodynamischen Modells für das untersuchte System verhindert ein detaillierteres mechanistisches Verständnis der Prozesse, welche die Sorption von Nb(V) unter diesen Bedingungen steuert.

In Abbildung 23b sind die Ergebnisse der Sorptionsversuche mit [ISA]_{tot} = 0,01 M und mit steigender Chlorid-Konzentration im Bereich von 8,5·10⁻⁵ (Calcit) und 5,0·10⁻⁶ (karbonatisierte Zementpaste) – 2 M dargestellt ([Cl]_{tot} enthält sowohl die für die pH-Wertanpassung verwendete HCl als auch das im Vorfeld hinzugefügte NaCl). Die Resultate zeigen, dass die R_d-Werte größtenteils mit der Sorption von Nb(V) in Gegenwart von ISA und Abwesenheit von Chlorid übereinstimmen. Für das Calcit-System wurden für verschiedene S/L-Verhältnisse (5 g·L⁻¹ und 10 g·L⁻¹) ähnliche Ergebnisse erhalten. Nur bei der höchsten untersuchten Chlorid-Konzentration (2 M) wurde eine geringere Abnahme der R_d-Werte um 0,2 Log-Einheiten für Calcit festgestellt. Allerdings kann diese Abnahme auch als innerhalb der Unsicherheiten der R_d-Messungen liegend angesehen werden. Die Ergebnisse für das quaternäre System stützen die Annahme, dass Chlorid nur einen geringen zusätzlichen Einfluss auf die Retention von Nb(V) hat, während die Sorption von Nb(V) vor allem durch ISA beeinflusst wird. Dabei ist zu beachten, dass selbst bei vergleichsweise hohen ISA-Konzentrationen immer noch sehr hohe R_d-Werte (~ 10⁴ L·kg⁻¹ für karb. CEM und ~ 10² L·kg⁻¹ für Calcit) erzielt werden, was die geringe Mobilität von Nb(V) zeigt.

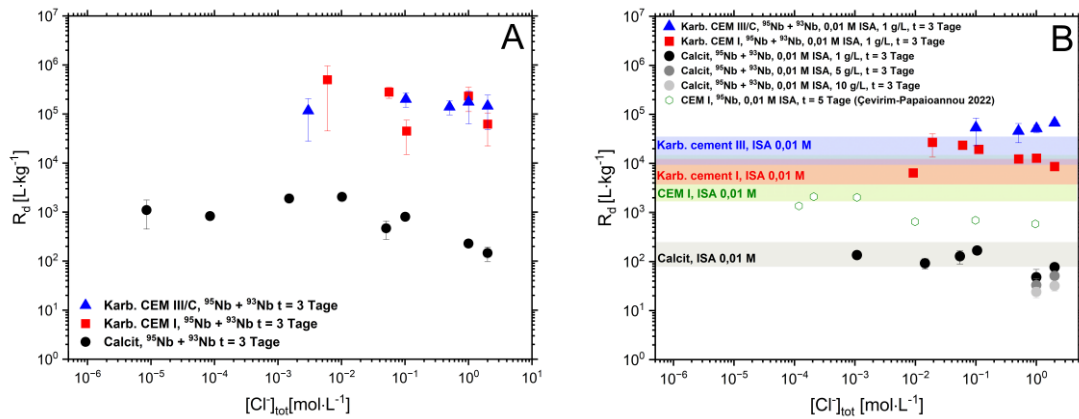


Abbildung 23: Entwicklung der R_d -Werte (in $L \cdot kg^{-1}$) für die Sorption von Nb(V) durch Calcit, karbonatisierte Zementpaste und Zementpaste CEM I [57] bei steigenden Chlorid-Konzentrationen. (a) in Abwesenheit von ISA; (b) in Gegenwart von $[ISA]_{tot} = 0,01 M$. Alle Experimente wurden bei $S/L = 1 g \cdot L^{-1}$ und $[Nb(V)]_{tot} = 10^{-9} M$ durchgeführt.

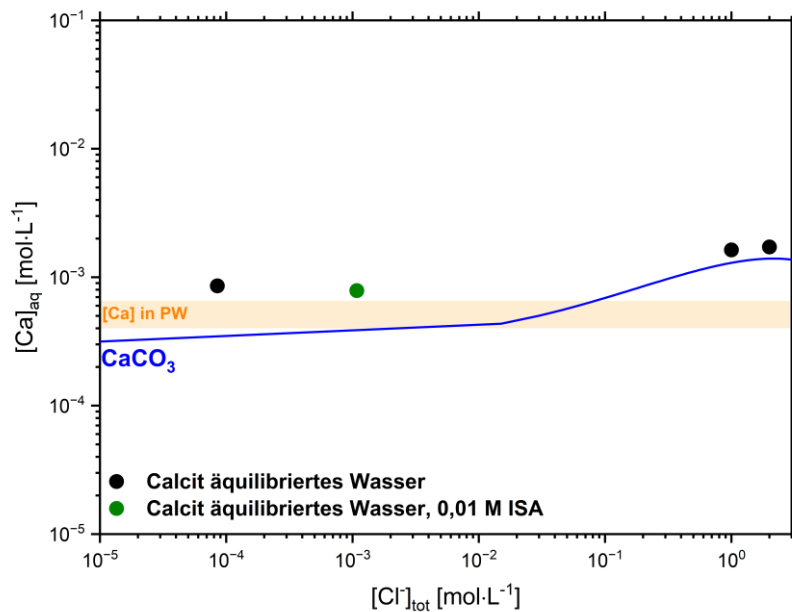


Abbildung 24: Entwicklung der Ca-Konzentration in mit Calcit äquilibriertem Wasser bei steigender $[Cl^-]_{tot}$, einschließlich der Ca-Konzentration bei $[ISA]_{tot} = 0,01 M$. Thermodynamische Berechnungen für $CaCO_3(s)$ unter Verwendung von Daten aus der ThermoChimie-Datenbank v13a [69].

3.2.4 Zusammenfassung

Um die Prozesse in der vierten Degradationsstufe von Zement zu untersuchen, wurde die Retention von Niob(V) an Calcit und karbonatisierten Zementsystemen mit einer Kombination aus stabilem ^{93}Nb und kurzlebigen ^{95}Nb ($t_{1/2} \approx 35 d$) untersucht. Der verwendete kommerziell erhältlichen Calcit wies eine hohe Kristallinität auf und hatte eine sehr geringe spezifische

Oberfläche ($\approx 0,6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), während die karbonatisierten Zementpasten (karb. CEM I und karb. CEM III/C), aufgrund ihres amorphen SiO_2 -Gels, ihrer C-S-H-Phasen mit niedrigem Ca/Si-Verhältnis und des weniger kristallinen Calcits, deutlich höhere spezifische Oberflächen von $43\text{--}60 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ aufwiesen. Für reinen Calcit führte die schnelle und starke Sorption ($t = 3$ Tage) zu einem Verteilungskoeffizienten von $R_d \approx 10^3 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$. Mit fortschreitender Rekristallisation des Calcits stieg der R_d -Wert für reines Calcit über mehrere Wochen bis auf $> 2\cdot 10^4 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ an. Dies weist auf eine zunächst schnelle Oberflächensorption und ein anschließendes langsames Einbauen in das Calcit-Gitter hin. Karbonatisierte Zementsysteme zeigten bereits bei kurzen Kontaktzeiten höhere R_d -Werte ($R_d \approx 10^5\text{--}10^6 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$), da ihre viel größere spezifische Oberfläche und die Anwesenheit von weniger kristallinem Calcits sowie von C-S-H-Phasen und SiO_2 -Gel zusätzliche Adsorptionsplätze bieten. Nach Normierung mit der BET-Oberfläche gleichen sich die Sorptionswerte von Calcit und karbonatisierter Zementpaste an, wodurch die Notwendigkeit einer genauen Oberflächencharakterisierung deutlich wird. ISA zeigt bei einem pH-Wert von $\approx 8,3\text{--}8,5$ einen geringen bis mäßigen Einfluss auf die Sorption von Nb(V). Bei hohen Ligandenkonzentrationen reduziert ISA die R_d -Werte leicht, da höchst wahrscheinlich Nb(V)-ISA-Komplexe gebildet werden. Dieser Effekt ist jedoch schwächer als unter stark alkalischen Bedingungen ($\text{pH} \approx 13,6$), was auf deutlich weniger stabile Komplexe zurückzuführen ist. Chlorid zeigt ebenfalls einen geringen Einfluss auf die Retention von Niob an Calcit, hat jedoch keinen Einfluss auf die karbonatisierten Zementsysteme oder geht in den Unsicherheiten der Experimente unter. Dies könnte auf unterschiedliche Sorptionsmechanismen in den untersuchten Systemen hindeuten, lässt sich jedoch nicht final klären. Aufgrund des natürlichen Vorkommens von Niob in den Zementpasten ist eine Retention von Nb(V) ebenfalls mittels Isotopenaustausch möglich, was auch andere Niob-Isotope, wie z.B. das für die Endlagerung relevante ^{94}Nb betrifft. Dies bietet einen zusätzlichen Mechanismus, der in reinem Calcit nicht vorhanden ist.

Parallel dazu wurde die Löslichkeit von Nb(V) unter schwach alkalischen Bedingungen ($\text{pH} \approx 8,3$, $[\text{Ca}] \approx 6\cdot 10^{-4}\text{--}3\cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{C}]_{\text{tot}} = 10^{-4}\text{--}10^{-3} \text{ M}$) quantifiziert. Diese Zusammensetzung ist für mit Calcit bzw. karbonatisierter Zementpaste äquilibrierte Wässer in degradierten Zementsystemen zu erwarten, die sich schließlich in oberflächennahen, sowie tiefeingeologischen Endlagern für L/ILW-SL bilden. Nach mindestens 28 Tagen liegen die Nb-Konzentrationen im Gleichgewicht bei $\leq 10^{-8} \text{ M}$ und damit deutlich geringer als die Vorhersagen aus Berechnungen mit bestehenden thermodynamischer Datenbanken (ca. 10^{-6} M) erwarten lassen. Dies lässt auf die Bildung einer oder mehrerer calciumhaltiger Niob-Festphasen schließen. Dabei wurden Übereinstimmungen mit früheren Löslichkeitsstudien in karbonatfreien Systemen deutlich. Diese belegen, dass Karbonatkomplexe die starke Hydrolyse von Niob im hier untersuchten Bereich nicht übertreffen.

Die durch Raman-Spektroskopie und Rietveld-Analysen identifizierten Festphasen zeigen eine starke Ähnlichkeit mit denen, die typisch für Pyrochlorstrukturen ($\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) sind. Im Allgemeinen weisen alle erhaltenen Spektren auf eine geringe Kristallinität und eine geringe Partikelgrößen hin. Die in den Raman-Spektren identifizierten H_2O -Biege- und Streckmoden weisen starke Übereinstimmungen mit Frankonit und Hochelagait auf. Die erhaltenen XRD-Analysen weisen ebenfalls pyrochlor-typische Reflexe auf, die ebenfalls auf Verbindungen wie Hochelagait oder Charleshatchettit (oder generell pyrochlor-ähnliche Verbindungen) zurückzuführen sind und können den Nb-Nb-, Ca-Nb-, und Ca-Ca-Ebenenabständen zugeordnet werden.

3.3 Zirkonium

3.3.1 Sorptionsexperimente von Zr(IV) an zementartigen Festphasen

Abbildung 25 zeigt die in dieser Arbeit ermittelten Verteilungskoeffizienten für die Sorption von Zr(IV) an verschiedenen zementartigen Festphasen sowie literaturbekannte Werte. Bei der Betrachtung der bereits publizierten Sorptionsdaten für Zirkonium wird deutlich, dass nur wenige experimentelle Daten vorhanden sind, weshalb beispielsweise Ochs *et al.* (Abschnitt 12.3.2, Tabelle 12.1 [11]) in eine Übersichtstabelle teilweise lediglich Abschätzungen und Grenzwerte der Sorption an Zement in unterschiedlichen Degradationsstufen berichtet. Diese Tabelle beinhaltet zwar Werte für die Stufen II und III, die einen pH-Bereich von ~9 - 12,5 abdecken, jedoch gibt es nicht genügend Zirkonium-Daten, um solche Werte für die Stufen I und IV zu ermitteln. Es werden lediglich durch Analogien zu Thorium oder Zinn Ober- und Untergrenzen für diese Stufen vorgeschlagen: Stufe I ($\text{pH} > 12,5$; $10^2 - 10^5 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$) und Stufe IV ($\text{pH} < 9$; $0,3 - 10^6 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$). In beiden Fällen ist ein enorm großer Bereich von R_d -Werten angegeben, jedoch keine genauere Abschätzung.

Die von dieser Arbeit in Abbildung 25 dargestellten Verteilungskoeffizienten von Zr(IV) ergänzen dahingehend die Literaturdaten. So weist Zr(IV) eine sehr starke Sorption an frischem CORI (PC)-Zement (schwarzes Fünfeck) mit R_d -Werten von $\approx 10^5 \text{ L/kg}$ auf, welche mittig im von Ochs *et al.* angegebenen R_d -Wertebereich liegen. Die in einer vorherigen Arbeit ermittelten R_d -Werte für die Sorption an C-S-H-Phasen mit Ca/Si-Verhältnissen von 0,8 bis 1,4 (rot, grün und blaues Sechseck [168]) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den von Pointeau *et al.* publizierten Daten für die Degradationsstufen II-III [77] und liegen sehr nahe an der angegebenen Abschätzung von $R_d \approx 10^5 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ [11]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl an karbonatisierter Zementpaste (CEM I und CEM III/C) als auch an reinem Calcit Sorptionsversuche mit Zr(IV) bei einem pH-Wert von ~8,3-8,5 durchgeführt, da diese Materialien repräsentativ für die Degradationsstufe IV von Zement (siehe Abschnitt 3.1) sind und somit die literaturbekannten Daten erweitern. An karbonatisierter Zementpaste wurden eine starke und schnelle Sorption mit R_d -Werten von $\approx 4 \cdot 10^5 - 10^6 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ ermittelt. Diese liegen an der Obergrenze des von Ochs *et al.* abgeschätzten Bereichs. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich beim Vergleich mit den Werten, die für das reine kristalline Calcit erhalten wurden ($R_d \approx 5 \cdot 10^4 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$). Wie im Abschnitt zu Niob (Abschnitt 3.2) könnte dieser Unterschied auf die sehr verschiedenen spezifischen Oberflächen zurückzuführen sein. Nichtsdestotrotz liegen die erhaltenen Werte für Calcit ebenfalls im Bereich der Abschätzungen von Ochs *et al.* ($0,3 - 10^6 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ [11]). Da diese jedoch an reinem und hochkristallinem Calcit durchgeführt wurden, könnten sie als Untergrenze für die Degradationsstufe IV angesehen werden und dadurch den Abschätzungsbereich von sechs

Größenordnungen signifikant einzugrenzen. Wie für das Nb(V)-System diskutiert, führt die Anwesenheit von natürlichem Zr sowohl in karbonatisiertem Zement (siehe Tabelle 5) als auch in frischem Zement zu einem zusätzlichen möglichen Retentionsmechanismus für ^{95}Zr in Form eines Isotopenaustauschs. Obwohl eine Quantifizierung dieses Prozesses im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war, sollte dieser Retentionsmechanismus ebenfalls berücksichtigt werden. Diese Ergebnisse verdeutlichen trotz der Unterschiede im Oxidationszustand und der vorherrschenden Hydrolyseprodukten in der wässrigen Phase, dass Zr(IV) und Nb(V) in allen in dieser Arbeit untersuchten Systemen, d.h. in Calcit, karbonisiertem Zement und frischem Zement, ein ähnliches Verhalten aufweisen. Diese Parallelen lassen sich auf den ausgeprägten Lewis-Säure-Charakter beider Kationen zurückführen, welcher einer starken Hydrolyse und damit zu starken Sorptionsphänomenen führt.

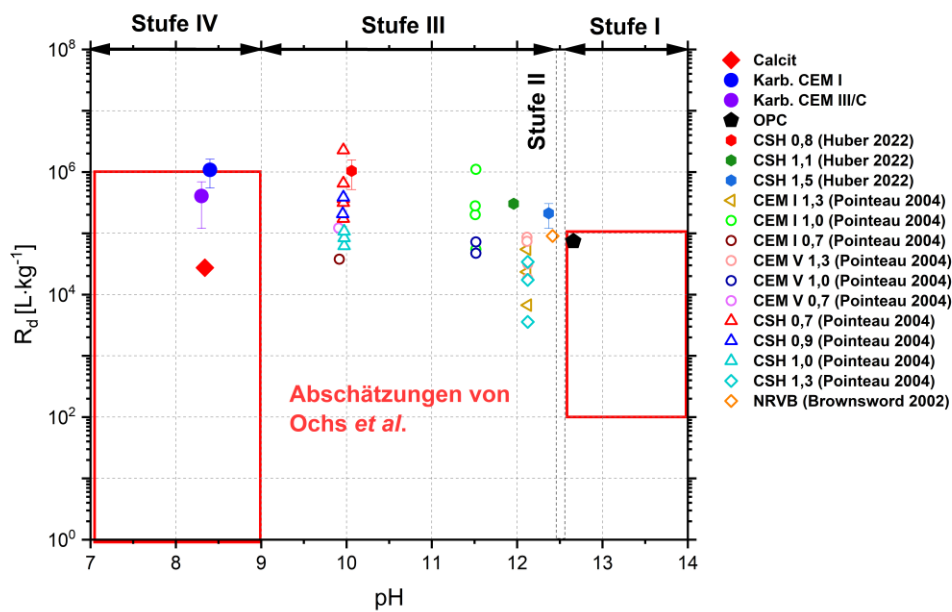


Abbildung 25: Überblick über die in dieser Arbeit ermittelten Verteilungskoeffizienten für die Sorption von Zr(IV) an Calcit, karbonatisierter Zementphase (CEM I und CEM III/C), CORI (PC)-Zement, sowie aus einer vorangegangenen Arbeit an C-S-H-Phasen [168] und Werte aus der Literatur für CEM I, CEM V, C-S-H-Phasen [77] und NRVB [78].

3.3.2 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Verteilungskoeffizienten (R_d -Werte) für die Sorption von Zr(IV) an verschiedenen zementartigen Materialien ermittelt. Die Sorptionsexperimente wurden mit einer Kombination aus $^{\text{nat}}\text{Zr}$ und radioaktivem ^{95}Zr ($t_{1/2} \approx 64$ Tagen) durchgeführt ($\sim 10^{-8} \text{ M} \leq [\text{Zr}]_{\text{tot}} \leq 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, siehe Tabelle 2). Aufgrund hoher Mengen an natürlichem Zirkonium war die

Gesamtkonzentration an Zirkonium stark durch den verwendeten Radiotracer limitiert (siehe Abschnitt 2.1.1.1). Ebenfalls nicht zu vernachlässigen ist, dass die untersuchten Zementpasten bereits Zirkonium enthalten haben (siehe Tabelle 5). Wie für Nb(V) diskutiert, könnte der Isotopenaustausch mit dem natürlichen Zr in zementartigen Materialien einen zusätzlichen Retentionsmechanismus für ^{95}Zr darstellen. Die Ergebnisse wurden mit den in der Literatur bekannten Werten oder Abschätzungen verglichen und liefern ersten experimentellen Daten für die Zementdegradationsstufen I und IV. Dabei konnten R_d -Werte für Stufe IV ($R_d \approx 5 \cdot 10^4 - 10^6 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$) erzielt werden, die gut mit den Expertenabschätzungen übereinstimmen und dabei helfen können, den recht groß gewählten R_d -Grenzwertebereich signifikant zu minimieren. Für die Sorption an frisch hydriertem Zement (CORI-Zement) wurden R_d -Werte von $\approx 10^5 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ermittelt, die ebenfalls sehr gut mit den Abschätzungen auf Basis von Analogien zu Thorium und Zinn übereinstimmen [59].

3.4 Radium

Die in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse zur Sorption von Radium an Calcit unter nahezu neutralen Bedingungen, sowie die damit verbundene Auswertung wurden bereits veröffentlicht [169]. DFT-Berechnungen wurden in Kooperation mit Dr. Robert Polly durchgeführt, um einen möglichen Einbau von Radium in die Calcit-Struktur als Retentionsmechanismus zu untersuchen.

3.4.1 Sorption von Ra(II) an Calcit in Abwesenheit von ISA

Abbildung 26 stellt die Kinetik der Ra(II)-Sorption an Calcit, ausgedrückt als Verteilungskoeffizient (R_d -Wert) im Verhältnis zur Zeit, dar. Eine schwache bis mäßige Sorption wurde nach drei Tagen mit R_d -Werten $\approx 4,0 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ für 10, 50 und $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ beobachtet. Langzeitversuche, die für das System bei $S/L = 50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ durchgeführt wurden, zeigen über einen Zeitraum von mehr als 200 Tagen konstante R_d -Werte ($R_d \approx 3,5 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ für $t = 237$ Tagen). Diese Ergebnisse lassen sich vorläufig durch eine schnelle Adsorption von Ra(II) an der Calcit-Oberfläche erklären, ohne dass Anzeichen für einen langsamen Einbau durch die Calcit-Rekristallisation vorliegen. Die Rekristallisation des verwendeten Calcits wurde von Guidone *et al.* untersucht [170]. Die Experimente ergaben, dass der Calcit über einen Zeitraum von 82 Tagen dazu neigt, größere Partikel zu bilden. Dies macht sich in einer Abnahme der spezifischen Oberfläche mit zunehmender Zeit bemerkbar. Dieser Trend ist auf die Ostwald-Reifung zurückzuführen, von der insbesondere die kleineren Partikel betroffen sind. Im Rahmen von ^{14}C -Sorptionsexperimenten wurde die Menge des rekristallisierten Calcits untersucht. Das verwendete homogene Modell zur Beschreibung der experimentellen Daten führte zu Rekristallisationsraten von $r_{\text{rekr}} = (1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und einem Anteil an rekristallisiertem Calcit von $(3 \pm 0,5) \%$, was (100 ± 10) Calcit-Monoschichten entspricht, die innerhalb von 60 Tagen reagiert haben [170]. Die Tatsache, dass bei der Rekristallisation kein nachweisbarer Ra-Einbau stattfindet, könnte darauf hindeuten, dass Radium die Rekristallisation verhindert, das Calcit weiterhin rekristallisiert, während das Radium auf die oberflächennahe Schicht beschränkt bleibt, oder dass beide Effekte gleichzeitig auftreten.

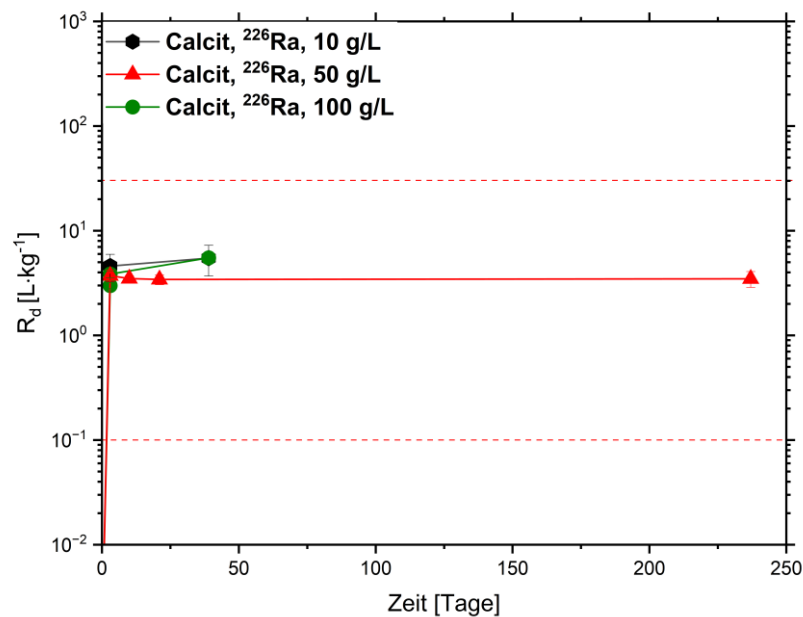


Abbildung 26: Kinetik der Sorption von Ra(II) durch Calcit. Die anfängliche Ra(II)-Konzentration (als ^{226}Ra) beträgt für alle Systeme $1,2 \cdot 10^{-8}$ M. R_d -Werte sind in $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ angegeben. Die roten gestrichelten Linien geben die von Ochs *et al.* [11] angegebenen Unter- und Obergrenzen für die Ra(II)-Sorption in der Zementdegradationsstufe IV an.

Abbildung 27 zeigt die in dieser Arbeit ermittelten Sorptionsisothermen für die Sorption von Ra(II) an Calcit. Zum besseren Vergleich sind in der Abbildung zusätzliche die von Zachara *et al.* beschriebenen Sorptionsisothermen für die Sorption anderer zweiwertiger Kationen (in Abbildung 27 Nickel und Cadmium) an Calcit dargestellt [171]. Für die Sorption von Ra(II) an Calcit konnte ein lineares Sorptionsverhalten über einen Radiumkonzentrationsbereich von etwa zwei Größenordnungen nachgewiesen werden. Dies steht in guter Übereinstimmung mit anderen divalenten-Kationen (z.B. Ni, Co, Cd oder Zn [171]) oder Barium [172]. Dieses Verhalten wurde bei S/L-Verhältnissen von $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ und $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ beobachtet, was den vernachlässigbaren Einfluss des S/L-Verhältnisses bestätigt.

Zachara *et al.* berichteten über Sorptionsisothermen für alle Kationen mit Ausnahme von Barium und Strontium, was möglicherweise auf die schwächere Retention dieser Elemente zurückzuführen ist [171]. Zachara und Kollegen kamen zu dem Schluss, dass Metalle mit Ionenradien größer als Ca (d.h. Ba und Sr), welche MCO_3 -Feststoffe mit Aragonit-Struktur bilden, nur schwach an Calcit sorbieren, während zweiwertige Metalle mit kleineren Ionenradien als Ca (Cd, Mn, Zn, Co, Ni), die $\text{MCO}_3(\text{s})$ -Feststoffe mit Calcit-Struktur bilden, stärker sorbiert werden. Die Aufnahme bestimmter Kationen der zweiten Hauptgruppe durch Calcit hängt wesentlich vom effektiven Ionenradius der betreffenden Kationen im Vergleich zum Calcium-Ion ab, da dieser die Möglichkeit eines Einbaus in das Kristallgitter sowie die Stabilität der

gebildeten Struktur beeinflusst. Cadmium, dessen Ionenradius dem von Calcium ähnelt ($r_{\text{Cd}^{2+}} = 95 \text{ pm}$ vs. $r_{\text{Ca}^{2+}} = 99 \text{ pm}$; beide Werte entsprechen einer Koordinationszahl (KZ) von 6 [173]), wies eine sehr starke Sorption auf. Im Gegensatz dazu führt das deutlich kleinere Ni-Kation ($r_{\text{Ni}^{2+}} = 69 \text{ pm}$ vs. $r_{\text{Ca}^{2+}} = 99 \text{ pm}$) zu einer deutlich schwächeren Sorption. Bei Berücksichtigung der Größe des Radium-Kations ($r_{\text{Ra}^{2+}} = 140 \text{ pm}$) stimmen die in der vorliegenden Arbeit für Ra ermittelten Ergebnisse gut mit der Diskussion von Zachara *et al.* überein [171]. Untersuchungen zur Aufnahme von Pb(II) an Calcit haben gezeigt, dass der Retentionsmechanismus vom pH-Wert, der Metall-Konzentration und der Dauer der Experimente abhängt [174-175]. Verschiedene Studien haben ergeben, dass bei niedrigeren bis mäßigen Blei-Konzentrationen eine *inner-sphere* Oberflächenadsorption dominiert, während bei einem höheren pH-Wert ($\text{pH} \approx 9,4$) und/oder längeren Kontaktzeiten ein Teil des Pb durch Kopräzipitation oder Einbau in die oberflächennahen Schichten weniger reversibel wird. Langzeitexperimente (bis zu 2,5 Jahre) haben gezeigt, dass allein durch die Zeit keine zwangsläufiger Einbau von Pb, oder in dieser Arbeit Ra, in die Calcit-Struktur erfolgt [176]. Selbst unter Gleichgewichtsbedingungen kann Pb über einen langen Zeitraum hauptsächlich als Oberflächenkomplex verbleiben, während eine dauerhafte Retention auftritt, wenn die Calcit-Dynamik oder die Rekristallisation eine Kopräzipitation begünstigen [174-176].

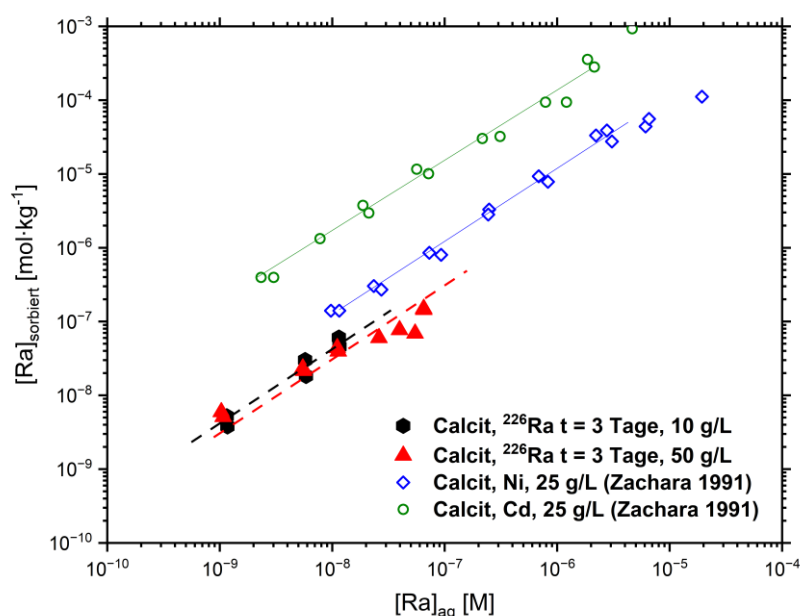


Abbildung 27: Sorptionsisothermen für die Sorption von Ra(II) an Calcit. Die Experimente wurden bei $S/L = 10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (schwarz) und bei $S/L = 50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (rot) durchgeführt. Leere Symbole zeigen beispielhaft in der Literatur angegebene Sorptionsdaten für die Sorption von Ni und Cd an Calcit [171].

In Abbildung 28 wird der Vergleich der in dieser Studie ermittelten R_d -Werte für die Sorption von Ra(II) durch Calcit (S/L-Verhältnis von $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $t = 3$ bzw. 237 Tage) mit den in der Literatur angegebenen Verteilungskoeffizienten für die Sorption von Ra(II) durch OCP/SRPC-, HCP- und C-S-H-Phasen dargestellt [79, 177]. Zusätzlich sind Daten für die Barium- und Strontium-Sorption an Calcit veranschaulicht. Barium und Strontium sind, ebenso wie Radium, Erdalkalimetalle [171]. Aufgrund ihrer identischen Valenzelektronenkonfiguration (ns^2) besitzen sie ähnliche chemische Eigenschaften, wie beispielsweise Reaktivität oder Komplexbildungsfähigkeit. Diese Werte wurden von Ochs *et al.* verwendet, um die Radiumsorption in der Zementdegradationsstufe IV abzuschätzen, da zuvor keine experimentellen Daten zur Sorption an Calcit bekannt waren [11]. Abbildung 28 bestätigt die schwache Sorption von Ra(II) an Calcit, die zwei bis drei Größenordnungen unter der in der Literatur für OCP-, HCP- und C-S-H-Phasen ermittelten Werten liegt. Die in dieser Studie für Calcit ermittelten experimentellen Daten stimmen mit den von Ochs *et al.* angegeben Abschätzungen überein (rotes Rechteck in Abbildung 28). Ochs *et al.* weisen darauf hin, dass „die Sorption an Calcit gering ist und nur wenige Daten für Radium verfügbar sind, von denen einige in Salzwasser ermittelt wurden“, weshalb analoge Daten von Ba und Sr ergänzt wurden. Die Experten einigten sich auf eine Abschätzung der Verteilungskoeffizienten von $1 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ mit einer Obergrenze von $30 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ und einer Untergrenze von $0,1 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$. Der Obergrenzwert spiegelt die Tatsache wider, dass diese Sorptionswerte in Abwesenheit von hohen Salzgehalten höher sein können [11]. Somit liefert diese Studie die ersten experimentellen Bestätigungen der Radiumsorption an zementartigen Materialien in der Zementdegradationsstufe IV (mit Calcit als repräsentatives Mineral).

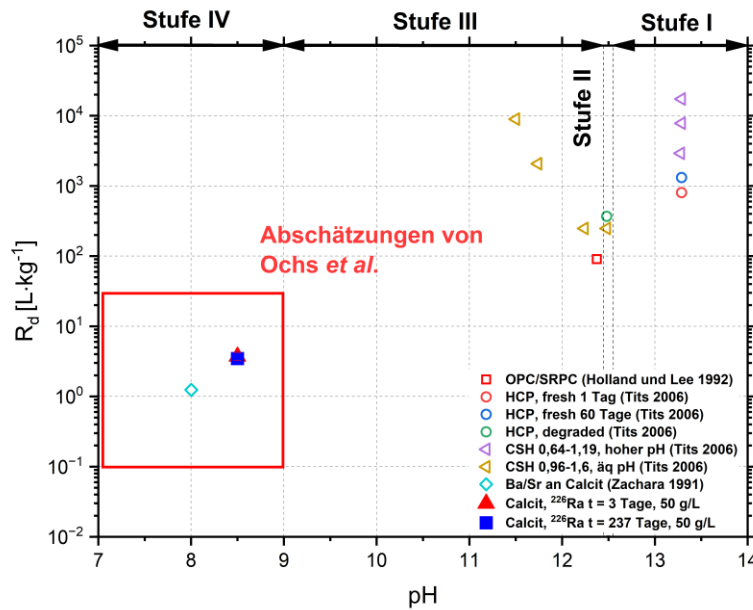


Abbildung 28: Überblick der literaturbekannten Verteilungskoeffizienten für die Sorption von Ra(II), inklusive der in dieser Arbeit erhaltenen R_d -Werte für Calcit (rotes Dreieck (3 Tage) und blaues Quadrat (237 Tage), OCP [177], HCP, C-S-H [79] und Ba/Sr an Calcit [171]. Das rote Rechteck definiert die Unter- und Obergrenze der von Ochs *et al.* [11] abgeschätzten R_d -Werte.

Yoshida *et al.* untersuchten die Verteilung von Radium und Barium in Calcit anhand zweier unterschiedlicher experimenteller Kopräzipitationsansätze, der kontinuierlichen Zugabemethode (*continuous addition method*, CAM) und der *Free-Drift*-Methode (FDM) [178]. Die Ergebnisse zeigten für beide Methoden vergleichsweise hohe Verteilungskoeffizienten ($D_{Ra} = (1.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-1}$ und $D_{Ba} = (1.6 \pm 1.1) \cdot 10^{-2}$) bei Sättigungsindizes von etwa 0,13-0,49. Auf Grundlage der Ergebnisse für beide Metallionen schlossen die Autoren, dass der Einbau in Calcit nicht von der Kompatibilität der Ionenradien abhängt. Obwohl die FDM darauf ausgelegt war, die Übersättigung zu minimieren und somit langsame Fällungsprozesse zu ermöglichen, könnten die gebildeten Festphasen eher eine transiente Einschließung sowie einen metastabilen Einbau von Ra und Ba widerspiegeln als ein Gleichgewichtseinbau in das Calcit-Gitter.

3.4.2 DFT-Berechnungen

3.4.2.1 Einbau von Ba(II) und Ra(II) in die Bulkstruktur von Calcit

Die Ionenradien von Ca^{2+} (99 pm), Ba^{2+} (135 pm) und Ra^{2+} (140 pm) unterscheiden sich stark voneinander. Dementsprechend ist der Einbau von Ba^{2+} und Ra^{2+} in Calcit durch Ersetzen eines Ca^{2+} energetisch sehr ungünstig und verzerrt die Struktur lokal (siehe Tabelle 8). In reinem Calcit betragen die Ca-O-Abstände 238 pm, die Ca-C-Abstände 325 pm und die Ca-Ca-Abstände

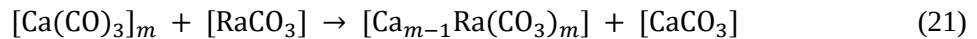
Ergebnisse und Diskussion

408 pm. Wird ein einzelnes Ca^{2+} -Ion durch ein Ba^{2+} -Ion ersetzt, so nimmt der Abstand deutlich zu. Die Ba-O-Abstände betragen 268 pm, die Ba-C-Abstände 335 pm und die Ba-Ca-Abstände 420 pm. Für Ra^{2+} wurden noch größere Veränderungen festgestellt: Ra-O-Abstände von 273 pm, Ra-C-Abstände von 337 pm und Ra-Ca-Abstände 421 pm. Daher kommt es in beiden Fällen zu einer starken Verzerrung der lokalen Strukturen, die mit einem hohen, ungünstigen Energieaufwand einhergeht.

Tabelle 8: Ergebnisse der hexagonalen Einheitszelle von Calcit [105]. Kernabstände r_i für reines Calcit und Veränderungen durch den Einbau von Ba^{2+} und Ra^{2+} in pm.

X=	Ca^{2+} [105]	Ba^{2+}	Ra^{2+}
$r_{\text{X-Ca}}$	408	420	421
$r_{\text{X-C}}$	325	335	337
$r_{\text{X-O}}$	238	268	273

Die Reaktionsenergien des Einbaus wurden mittels *Single-Defect-Methode* (SDM; siehe Heberling *et al.* [104]) untersucht. Dazu wurde die 3x3x3-Superzelle von Calcit verwendet, um die Energien von reinem Calcit sowie die Veränderungen bei Einbau von Ba^{2+} und Ra^{2+} zu bestimmen. Für die Anwendung der SDM waren weitere Informationen erforderlich, wie die Endglieder, welche in beiden Fällen Witherit mit entweder Ba^{2+} oder Ra^{2+} sind, erforderlich.



m gibt die Anzahl an Ca^{2+} -Ionen in der Superzelle an (mit $m_{\text{Bulk}} = 54$). Gleichung (21) zeigt, dass in der Superzelle eines der Ca^{2+} -Ionen durch ein Ra^{2+} -Kation ersetzt wird.

Die Reaktionsenergien $\Delta G(\text{Ra}^{2+})_{\text{Inkorp,bulk}}$ wurden wie folgt bestimmt (die Gleichung für Ba^{2+} ist analog)

$$\Delta G(\text{Ra}^{2+})_{\text{Inkorp,bulk}} = E_{\text{Ca}_{m-1}\text{Ra}(\text{CO}_3)_m}^{\text{bulk}} + E_{\text{CaCO}_3} - E_{\text{Ca}_m(\text{CO}_3)_m}^{\text{bulk}} - E_{\text{RaCO}_3} \quad (22)$$

mit

$$E_{\text{CaCO}_3} = \frac{1}{m} E_{\text{Ca}_m(\text{CO}_3)_m}^{\text{bulk}} \quad (23)$$

und

$$E_{\text{RaCO}_3} = \frac{1}{p} E_{\text{Ra}_p(\text{CO}_3)_p}^{\text{bulk}} \quad (24)$$

Die Anzahl der Ca^{2+} -Ionen in der Calcit-Superzelle beträgt $m = 54$ und die Anzahl der Ra^{2+} -Ionen in der Witherite-Einheitszelle beträgt $p = 4$. $E_{\text{Ca}_m(\text{CO}_3)_m}^{\text{bulk}}$ und $E_{\text{Ra}_p(\text{CO}_3)_p}^{\text{bulk}}$ sind die elektronischen Energien der jeweiligen Zellen mit m Ca^{2+} - und p Ra^{2+} - Ionen. E_{CaCO_3} und E_{RaCO_3} sind Referenzenergien für die Bulkberechnung. In beiden Fällen wurden endotherme Reaktionsenergien mit: $\Delta G(\text{Ba}^{2+})_{\text{Inkorp,bulk}} = +58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta G(\text{Ra}^{2+})_{\text{Inkorp,bulk}} = +70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten, was darauf hindeutet, dass dieser Einbau unwahrscheinlich ist (siehe Tabelle 9).

Tabelle 9: Reaktionsenergien des Einbaus von $\text{Ba}^{2+}/\text{Ra}^{2+}$ in die (104)-Oberfläche von Calcit. Vergleich mit den entsprechenden Abständen für die trockene Calcit-(104)-Oberfläche in [105].

	Oberflächenschicht (n = 1) [kJ/mol]	Untergrundschicht (n = 2) [kJ/mol]	Untergrundschicht (n = 3) [kJ/mol]	Bulk [kJ/mol]
Ba^{2+}	4	57	61	58
Ra^{2+}	1	68	76	70

3.4.2.2 Einbau von $\text{Ba}(\text{II})/\text{Ra}(\text{II})$ in die (104)-Oberfläche

Der Einbau von Ba^{2+} und Ra^{2+} in die (104)-Oberfläche wurde untersucht, indem der Einbau in die Oberflächenschicht ($n = 1$) und die ersten beiden darunterliegenden Schichten ($n = 2, 3$) analysiert wurde (siehe Gleichung (3) und Abbildung 8 in [105]). Das verwendete vereinfachte Modell besteht aus fünf CaCO_3 -Schichten. Die entsprechenden Reaktionsenergien sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Somit erreichen die Einbauenergien für $n = 2, 3$ bereits die Energien eines Einbaus in die Bulk-Struktur. Daher scheint nur ein Einbau in die oberste Schicht ($n = 1$) möglich zu sein, während ein Einbau in die darunterliegenden Schichten ($n = 2,3$) höchst unwahrscheinlich ist. Die Energien der dritten Oberflächenschicht ($n = 3$) sind im Vergleich zu den Ergebnissen für den Einbau in die Bulkstruktur leicht erhöht. Dies stellt einen systematischen Fehler dar, der auf die unterschiedlichen Modellansätze für die Bulk- und die Oberflächenberechnungen zurückzuführen ist. Insgesamt ist es eine plausible Annahme, für die berechneten Reaktionsenergien eine Unsicherheit von etwa $\sim 20 \text{ kJ/mol}$ zu berücksichtigen [104].

Die $\text{Ra}^{2+}\text{-Ca}^{2+}/\text{C}^{4+}/\text{O}^{2-}$ -Abstände wurden mit den Abständen für die trockene Calcit(104)-Oberfläche verglichen (siehe Tabelle 10). Alle Abstände sind für Ra^{2+} im Vergleich zu den

entsprechenden Abständen für reines Calcit deutlich größer. Zudem ist das in der obersten Schicht der Calcit(104)-Oberfläche eingebaute Ra^{2+} -Ion im Vergleich zu den Ca^{2+} -Ionen um 55 pm angehoben. Diese Relaxation ist nur in der obersten Schicht möglich, nicht jedoch in der zweiten und dritten. Daher ist der Einbau von Ra^{2+} in die Oberfläche möglich, in tiefere Schichten des Calcits jedoch nicht realisierbar. Der Einbau in die erste Schicht ist in Abbildung 29 dargestellt, welche die Verzerrung der Calcit-Struktur durch den Austausch eines Ca^{2+} gegen ein Ra^{2+} zeigt. Diese Ergebnisse untermauern die in dieser Arbeit für Radium gewonnen experimentellen Ergebnisse. Das Fehlen einer nennenswerten Zeitabhängigkeit der Sorption spricht dabei indirekt für das Überwiegen der schnelle Oberflächenprozesse gegenüber dem langsameren Einbaumechanismen, welche durch die Rekristallisation von Calcit ausgelöst werden und für Ra^{2+} energetisch äußerst ungünstig sind, überwiegen.

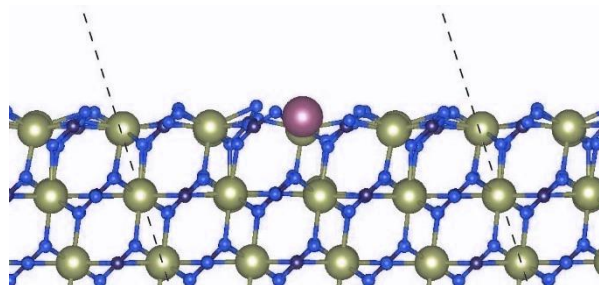


Abbildung 29: Einbau von Radium in die erste Schicht von Calcit ($n = 1$) durch den Austausch von Ra^{2+} zu Ca^{2+} . Dabei sind Calciumatome (grün), Kohlenstoffatome (lila), Sauerstoffatome (blau) und Radiumatome (magenta) dargestellt.

Tabelle 10: Einbau von Ra^{2+} in die (104)-Oberfläche von Calcit. Vergleich mit den entsprechenden Abständen für die trockene Calcit(104)-Oberfläche [105] in pm.

X=	Ca^{2+} [105]	Ra^{2+}
$r_{\text{X-Ca}}$	409	419 – 440
$r_{\text{X-C}}$	322 – 329	348 – 369
$r_{\text{X-O}}$	231 – 240	275 – 283

3.4.2.3 Sorption von Ra(II) durch Calcit in Gegenwart von ISA und Natriumchlorid

Abbildung 30 zeigt die Verteilungskoeffizienten, die für die Sorption von Ra(II) durch Calcit bei zunehmenden ISA-Konzentrationen ermittelt wurden. Die Abbildung verdeutlicht, dass ISA bis zu einer Ligandenkonzentration von 0,1 M nicht zu einer Verringerung der Ra(II) -Sorption führt. Dies spiegelt die schwache Wechselwirkung zwischen Ra(II) und ISA wider. Bislang liegen keine

thermodynamischen Daten für die Komplexe zwischen Ra(II) und ISA vor. Unter schwach alkalischen Bedingungen bildet Calcium den schwachen Komplex CaISA^+ ($\log \beta^\circ = 1.7$) [69]. Colas *et al.* schätzen die Stabilität des Komplexes SrISA^+ mit $\log \beta^\circ = 1.54$ [179]. Aufgrund des systematischen Anstieges der Größe der M^{2+} -Ionen entlang der Erdalkaligruppe ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 99 \text{ pm}$, $r_{\text{Sr}^{2+}} = 118 \text{ pm}$, $r_{\text{Ra}^{2+}} = 140 \text{ pm}$ [173]) wird für Ra(II) daher eine signifikant niedrigere Stabilitätskonstante erwartet. Aktuelle Studien zur Aufnahme von anorganischem ^{14}C an Calcit sowie zum Einfluss von ISA und Chlorid haben gezeigt, dass ISA die Rekristallisationsraten von Calcit beeinflussen kann [170]. Obwohl dies bislang nicht quantifiziert wurde, könnten erhöhte ISA-Konzentrationen die Oberflächenladung von Calcit in Richtung stärkerer negativer Werte verschieben, was zu einer erhöhten Retention kationischer Radionuklide wie Ra(II) führen könnte, die schwache wässrige Komplexe mit ISA bilden. Dies könnte den leichten Anstieg der R_d -Werte für die Experimente mit ISA ab einer Konzentration von $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ erklären, wobei ebenfalls leicht unterschiedliche Porenwasserzusammensetzungen oder Ungenauigkeiten in der Probenvorbereitung mögliche Ursachen sein könnten. Erhöhte ISA-Konzentrationen führen zudem zu steigenden Calciumkonzentrationen in der wässrigen Phase infolge der Auflösung von Calcit und der Bildung von Ca-ISA-Komplexen (siehe Abbildung 24). Für Systeme mit hohen S/L-Verhältnissen ($\text{S/L} \geq 10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) dürfte ein solcher Auflösungsprozess jedoch nur einen geringen Einfluss auf das Gesamtinventar an Calcit bzw. der Festphase haben [117].

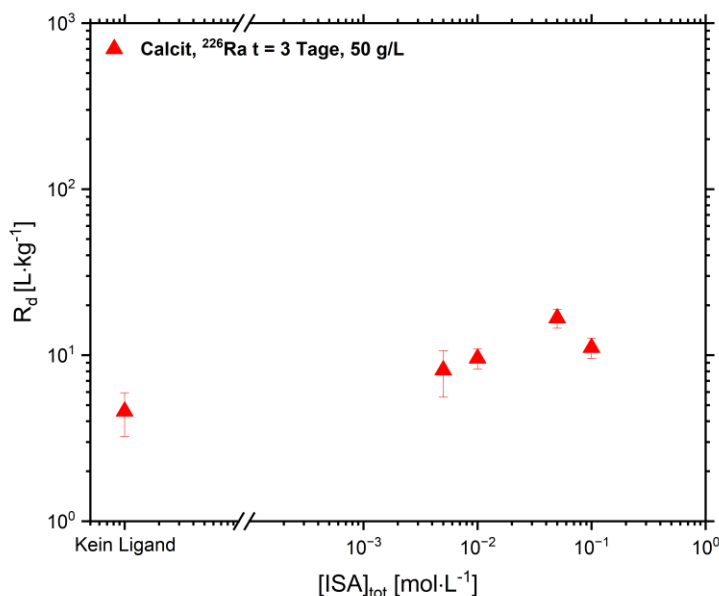


Abbildung 30: Einfluss von ISA auf die R_d -Werte für die Sorption von Ra(II) an Calcit. Alle Experimente wurden bei $\text{S/L} = 50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ und $[\text{Ra(II)}]_{\text{tot}} = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ durchgeführt.

In Abbildung 31 ist die Entwicklung der R_d -Werte für die Sorption von Ra(II) an Calcit bei steigenden Natriumchlorid-Konzentrationen zu erkennen. Die Abbildung ist in Abwesenheit (Abbildung 31a) und Anwesenheit (Abbildung 31b) von $[ISA]_{\text{tot}} = 0,01 \text{ M}$ unterteilt. In Abwesenheit von ISA hat NaCl bei $[NaCl] \leq 2 \text{ M}$ keinen Einfluss auf die Sorption von Ra(II) an Calcit. Die in Abbildung 31b dargestellten R_d -Werte in Anwesenheit von ISA und bei steigender NaCl-Konzentration stimmen mit den Werten in Gegenwart von ISA und Abwesenheit von Chlorid überein. Die Ergebnisse für das quaternäre System bestätigen somit, dass weder Chlorid noch ISA die Sorption von Ra(II) an Calcit beeinflussen.

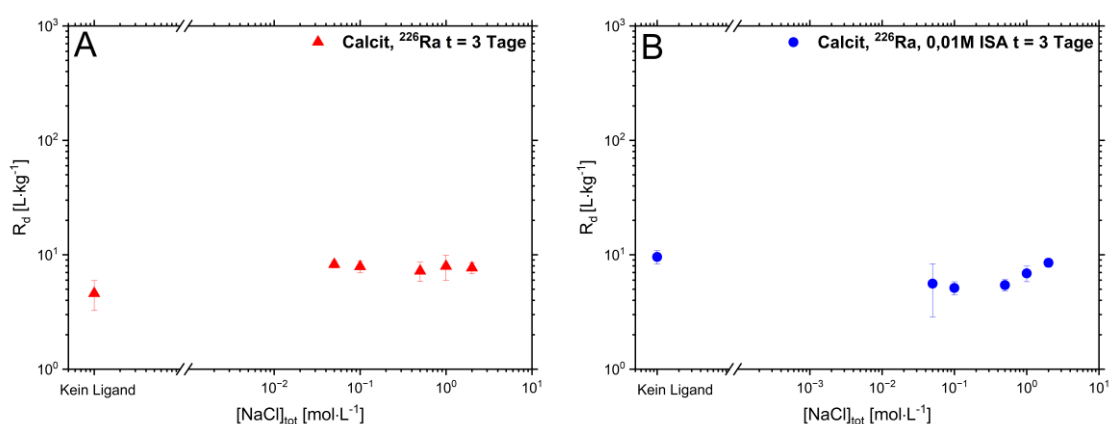


Abbildung 31: Entwicklung der R_d -Werte für die Sorption von Ra(II) an Calcit bei steigender Natriumchlorid-Konzentration: (a) in Abwesenheit von ISA; (b) in Gegenwart von $[ISA]_{\text{tot}} = 0,01 \text{ M}$. Alle Experimente wurden bei $S/L = 50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ und $[Ra(II)]_{\text{tot}} = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ durchgeführt.

3.4.3 Zusammenfassung

Die Retention von Radium(II) an Calcit wurde unter Verwendung von ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1600 \text{ Jahre}$) untersucht. Die verwendete Festphase gilt als repräsentativ für die Zementdegradationsstufe IV. Der in den Experimenten verwendete, kommerziell erhältlich Calcit wurde eingehend charakterisiert und zeichnet sich durch eine hohe Kristallinität, eine geringe spezifische Oberfläche ($\approx 0,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [117]) und Rekristallisationsraten von $r_{\text{rekr}} = (1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ in Abwesenheit von Radium aus [170].

Für die Sorption von Ra(II) an Calcit wurden bei allen Kontaktzeiten ($t = 3\text{-}237 \text{ Tage}$, $R_d \approx 4\text{-}6 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$) und S/L-Verhältnissen ($S/L = 10\text{-}100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) niedrige bis moderate Verteilungskoeffizienten ermittelt, die innerhalb des untersuchten Zeitraums weitgehend konstant blieben. Diese Ergebnisse lassen sich durch eine schnelle Adsorption von Ra(II) an der Calcit-Oberfläche oder einem Austausch von Ca^{2+} -Ionen in der Oberflächenschicht erklären. Aufgrund

des Größenunterschieds zwischen Radium und Calcium ist ein kationischer Austausch in tiefere Schichten des Calcits während der Rekristallisation oder ein allgemeiner Einbau in die Calcit-Struktur sehr unwahrscheinlich. Dies wird durch die kinetischen Sorptionsversuche indirekt angedeutet, die trotz der stattfindenden Rekristallisation des Calcits zu einer nahezu konstanten Sorption über einen Zeitraum von 230 Tagen führten. Die theoretischen Berechnungen ergaben, dass die Länge der Ra(II)-O-Bindung deutlich größer ist als die der Ca(II)-O-Bindung. Dies führt zu einer großen Verzerrung, welche energetisch so ungünstig ist, dass ein Einbau von Radium langfristig sehr unwahrscheinlich, wenn nicht sogar unmöglich ist. Der Einbau von Ra^{2+} in den Calcit-Struktur in tiefere Schichten wurde durch freie Gibbs-Energieberechnungen als sehr ungünstig ermittelt. Des Weiteren konnte kein Einfluss von ISA und Natriumchlorid auf die Sorption von Radium an Calcit festgestellt werden, was die schwache Wechselwirkung von Radium mit beiden Anionen widerspiegelt.

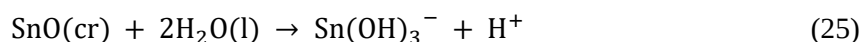
3.5 Zinn

In einer vorangegangenen Arbeit [100] wurden bereits Löslichkeits- und Sorptionsexperimente mit Zinn durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde erweiternde und ergänzende zusätzliche Messungen vorgenommen.

3.5.1 Löslichkeitsexperimente und Charakterisierung der Festphasen

3.5.1.1 Löslichkeitsexperimente mit Sn(II)

In Abbildung 32 ist die Löslichkeitskurve der untersuchten Sn(II)-Systeme einschließlich der Hintergrundelektrolyte NaCl (0,1 M) und CaCl₂ (0,01 M) dargestellt. Zusätzliche Experimente wurden in Gegenwart von 2 mM Natriumdithionit-Lösung (Na₂S₂O₄) durchgeführt, um die reduzierenden Bedingungen während der gesamten Versuchsreihe zu gewährleisten. Die Ergebnisse beider Versuchsreihen stimmen sehr gut mit der unter Verwendung der thermodynamischen Daten aus der NEA-TDB [85] berechneten Löslichkeit von SnO(cr) überein. Die Experimente mit Natriumdithionit zeigen niedrigere Löslichkeitswerte, insbesondere bei der Ca-haltigen Probe, jedoch ist keine spezielle Zeitabhängigkeit erkennbar. Dies könnte auf eine Löslichkeitskontrolle durch eine andere Festphase, möglicherweise einschließlich Sulfid, hindeuten. Die in den Löslichkeitsdaten als Funktion des pH-Werts ermittelte, klar definierte Steigung von +1 steht im Einklang mit der Freisetzung eines H⁺-Ions in der Löslichkeitsreaktion, wodurch die Hydrolyse-Spezies Sn(OH)₃⁻ in der wässrigen Phase überwiegt.



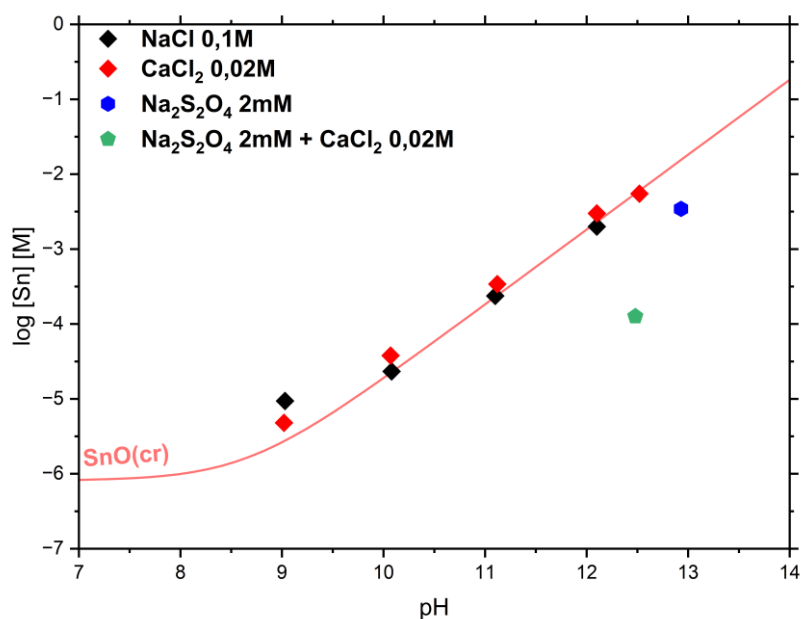


Abbildung 32: Untersättigungslöslichkeitsexperimente von Sn(II) in Systemen mit 0,1 M NaCl (schwarz), 0,02 M CaCl₂ (rot), 2 mM Na₂S₂O₄ (blau) und 2 mM Na₂S₂O₄ + 0,02 M CaCl₂ (grün) in einem pH_m Bereich von 9 - 13. Sn(II) wurde als SnO(s) hinzugefügt, welches aus SnCl₂ hergestellt wurde.

Zur Berechnung des in Abbildung 33 dargestellten Pourbaix-Diagramms wurden die im NEA-TDB-Buch [85] ausgewählten thermodynamischen Daten für Zinn verwendet. Das Diagramm enthält ebenfalls die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten (pe + pH)-Messungen der Löslichkeitsexperimente. Die thermodynamischen Berechnungen zeigen ein Stabilitätsfeld von Sn(II), dass sich unterhalb der Grenze der Wasserreduktion befindet. Die Kombination aus thermodynamischen Berechnungen unter Verwendung der NEA-TDB-Auswahl und durchgeführten (pe + pH)-Messungen lässt unter den Redox-Randbedingungen dieser Studie die Oxidation von Sn(II) zu Sn(IV) erwarten.

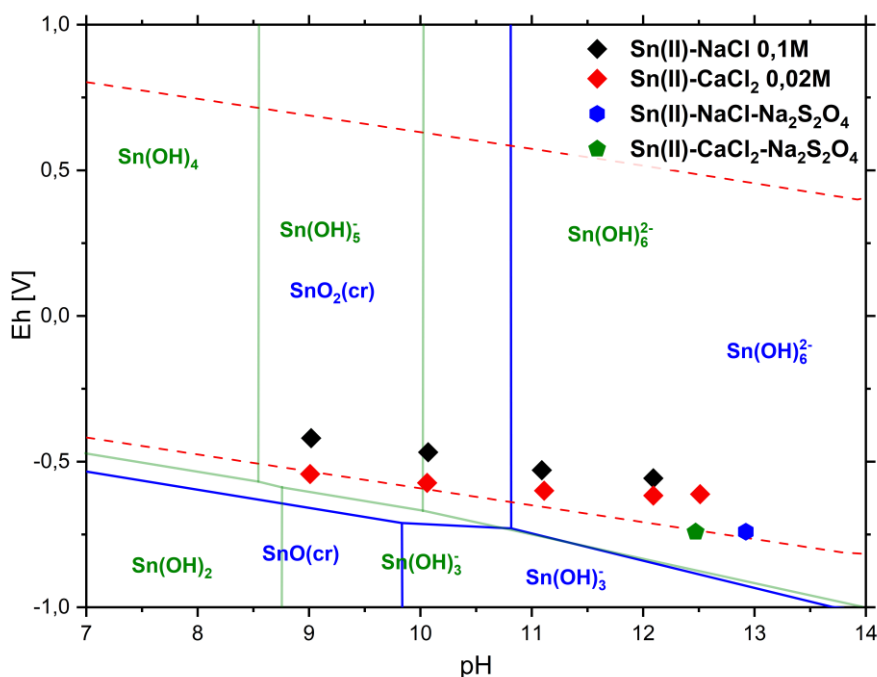


Abbildung 33: Berechnetes Pourbaix-Diagramm von Sn(IV)/Sn(II) unter Einbeziehung von Festphasen (blau) und nur wässriger Spezies (grün) sowie unter Verwendung der NEA-TDB-Datenauswahl [85]. Rote gestrichelte Linien zeigen den Stabilitätsbereich von Wasser. Ergebnisse der Löslichkeitsexperimente mit NaCl (schwarz), NaCl- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (blau), CaCl_2 (rot) und CaCl_2 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (grün). Die Berechnungen wurden bei $[\text{Sn}]_{\text{tot}} = 10^{-5} \text{ M}$ und $I = 0.1 \text{ M}$ durchgeführt.

In Abbildung 34 sind die XRD-Spektren einiger ausgewählter Löslichkeitsproben dargestellt. Alle Diffraktogramme, die für die Festphasen in den Experimenten ohne $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ erhalten wurden, sind konsistent mit den verfügbaren Referenzdaten für $\text{SnO}(\text{cr})$. Im Gegensatz dazu führt die Anwesenheit von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zur Bildung einer anderen Festphase. In Abwesenheit von Ca weist das Diffraktogramm der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -haltigen Probe Ähnlichkeiten mit der weniger kristallinen Oxohydroxidphase $\text{Sn}_6\text{O}_5(\text{OH})_4(\text{s})$ auf. In Gegenwart von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und CaCl_2 zeigen die Spektren die Bildung einer weiteren Festphase, was mit den Ergebnissen aus den Löslichkeitsexperimenten übereinstimmt. Jedoch sind die Eigenschaften dieser Festphasen bislang noch unbekannt.

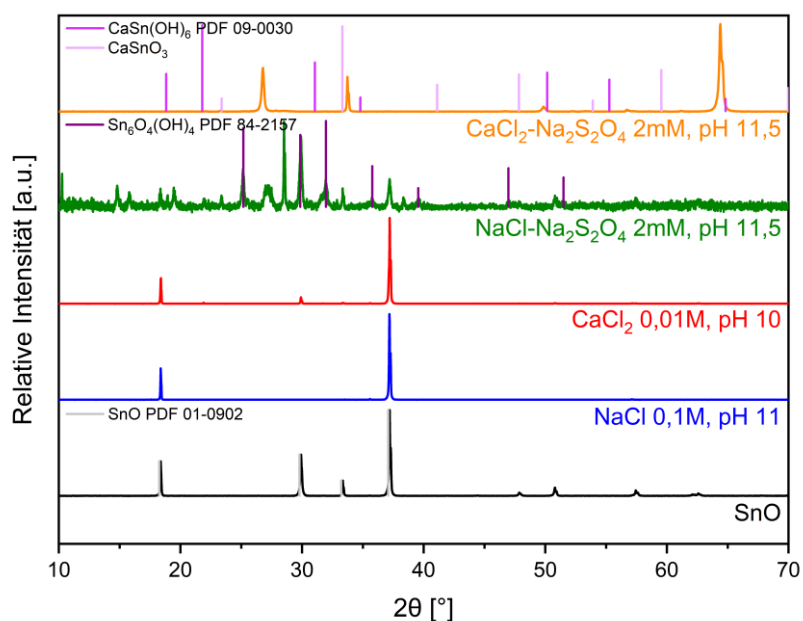


Abbildung 34: Röntgenbeugungsmuster ausgewählter Löslichkeitsproben für Sn(II) einschließlich der Referenzspektren von SnO (PDF 01-0902), $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ (PDF 09-0030) und $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ (PDF 84-2157) [100].

In Abbildung 35 sind die XANES-Spektren der in dieser Arbeit untersuchten Sn(II)-Festphasen aus den Löslichkeitsexperimenten dargestellt. Ein Vergleich mit Sn(II)- und Sn(IV)-Referenzen bestätigt, dass Sn(II) die vorherrschende Oxidationsstufe in den Proben ist. Insgesamt besteht eine gute qualitative Übereinstimmung mit $\text{SnO}(\text{cr})$. Diese Ergebnisse sind mit den Resultaten aus den Löslichkeitsexperimenten und den XRD-Messungen konsistent.

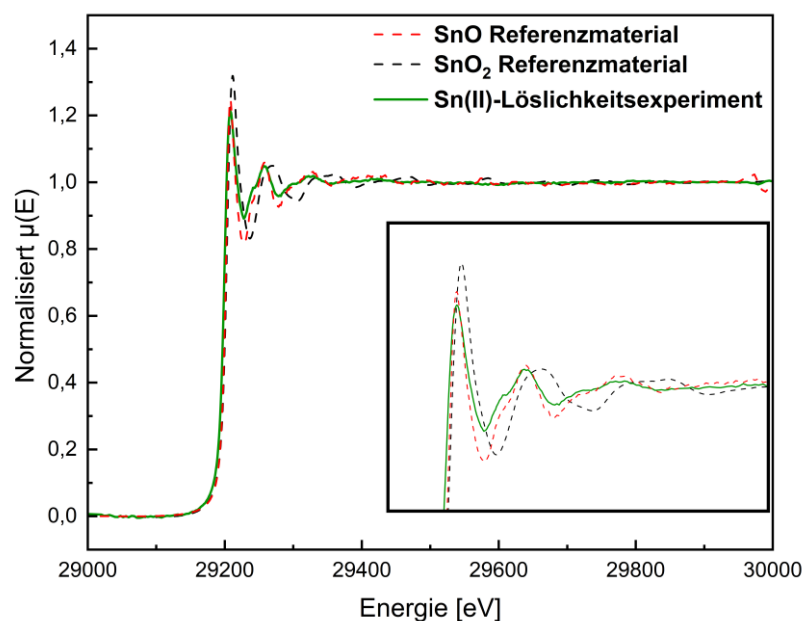


Abbildung 35: XANES-Spektren von ausgewählte Feststoffen die während den Löslichkeitsexperimenten unter reduzierenden Bedingungen erhalten wurden (Sn(II)), einschließlich der Referenzmaterialien von SnO(cr) und SnO₂(cr).

3.5.1.2 Löslichkeitsexperimente mit Sn(IV)

Abbildung 36 zeigt die für Sn(IV) in 0,02 M CaCl₂ aus einer vorherigen Arbeit erhaltenen Löslichkeitsdaten [100] sowie die in dieser Arbeit durchgeführten Löslichkeitsexperimente bei 0,1 bis 3,5 M CaCl₂. In der Abbildung sind ebenfalls die von Rai *et al.* für SnO₂(s) angegebenen Löslichkeitsdaten veranschaulicht [84], welche im hyperalkalischen Bereich weitestgehend mit den Ergebnissen der vorherigen Arbeit übereinstimmen. Der orange-markierte Bereich stellt dabei die Region dar, in der die Autoren eine Na-Sn(IV)-OH(s)-Festphase beobachten konnten. Die thermodynamischen Berechnungen von SnO₂(cr), die unter Verwendung der NEA-TDB (siehe Tabelle 13) durchgeführt wurden, stimmen unter schwach alkalischen Bedingungen nur mäßig mit den experimentellen Daten überein. Für die zuvor ermittelten Löslichkeiten von SnO₂(cr) in 0,02 M CaCl₂-Lösungen [100] ist bei allen untersuchten pH-Werten mit der Zeit ein Anstieg der wässrigen Zinn-Konzentration um bis zu 2 Log-Einheiten erkennbar. Dabei liegen die ermittelten Löslichkeiten bei pH = 9 zwischen den erwarteten Löslichkeiten für SnO₂(cr) und SnO₂(am) und steigen mit zunehmender Zeit an. Dieser Löslichkeitsanstieg ist unerwartet, könnte jedoch auf das Zusammenspiel zwischen SnO₂(cr) und der Ca-Sn-O/OH-Festphase zurückzuführen sein. Tatsächlich nähern sich die Löslichkeitsdaten im pH-Bereich von 9 bis 11 qualitativ der Löslichkeit an, die unter Verwendung von Lothenbach *et al.* mit CaSn(OH)₆ berechnet wurden [82]. Ein deutlicher Anstieg der Löslichkeit mit der Zeit konnte auch bei

Experimenten mit einem pH-Wert über 12 beobachtet werden. Zwar nähern sich die letzten Messungen in diesem pH-Bereich der Löslichkeit von $\text{SnO}_2(\text{cr})$ an, jedoch erscheint es unwahrscheinlich, dass eine treibende Kraft die Bildung einer löslicheren Festphase (SnO_2) aus einer potenziell weniger löslichen Phase ($\text{CaSn}(\text{OH})_5$) induziert. Offensichtlich bleibt einerseits die Festphase, welche die Löslichkeit in diesem System bestimmt, unklar und andererseits wurden Gleichgewichtsbedingungen innerhalb des Zeitraums dieser Studie nicht erreicht. Ein weiterer zu berücksichtigender Aspekt ist die mögliche Bildung ternärer wässriger Ca-Sn(IV)-OH(aq)-Phasen. Unter hyperalkalischen Bedingungen ist dies angesichts der Dominanz anionischer Hydrolyseprodukte und den vorhandenen Ca^{2+} -Ionen denkbar. Die Bildung solcher Spezies könnte somit den Anstieg der Löslichkeit bei hohen pH-Wert erklären, ähnlich wie im Fall von Zr(IV) (siehe [71]). Jedoch bleibt diese Annahme, bis weitere experimentelle Belege vorliegen, spekulativ.

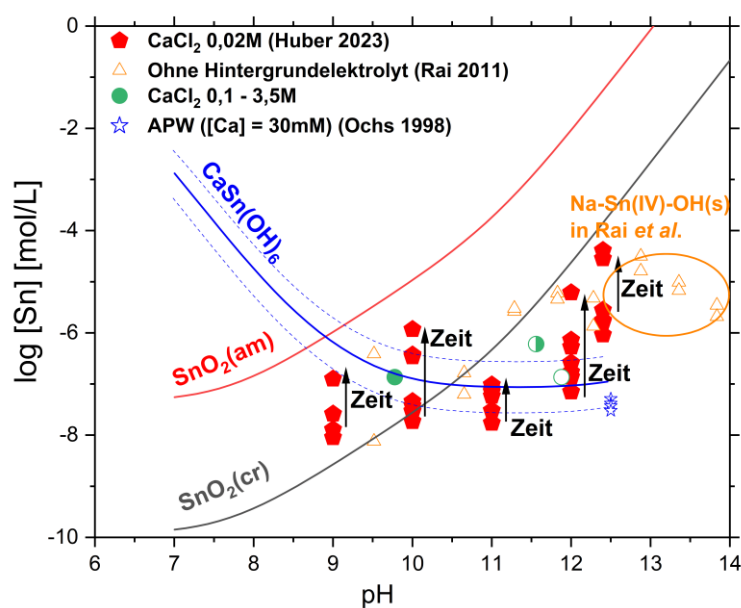


Abbildung 36: Löslichkeitsexperimente bei Untersättigungsbedingungen von Sn(IV) in Systemen mit 0,02 M CaCl_2 (rot) [100], in 0,1 M CaCl_2 (grüner leerer Kreis), 1 M CaCl_2 (grüner halb-leerer Kreis) und mit 3,5 M CaCl_2 (grüner voller Kreis) in einem pH_m Bereich von 9 bis 12,8, einschließlich Löslichkeitsdaten von Rai *et al.* ohne Hintergrundelektrolyt (orange) [84] und $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ -Löslichkeit (blau), bestimmt von Ochs *et al.* mit $[\text{Ca}] = 30 \text{ mM}$ [180].

In Abbildung 37 sind die XRD-Daten dargestellt, die aus Sn(IV)-Löslichkeitsproben in NaCl- und CaCl_2 -Lösungen erhalten wurden. In allen Fällen besteht eine perfekte Übereinstimmung mit der $\text{SnO}_2(\text{cr})$ -Referenz, ohne Anzeichen auf Ca-Sn-OH-Festphasen. Jedoch sind mittels XRD nur kristalline Phasen detektierbar. Aus der der Auswertung von XAFS-Daten lassen sich jedoch

konsistente Schlussfolgerungen ableiten, da diese auch Merkmale amorpher Phasen erfassen. Die XANES-Messungen bestätigen Sn(IV) als vorherrschende Oxidationsstufe und die EXAFS- und Fourier-Transformation werden mit dem SnO_2 -Strukturmodell gut reproduziert. Ebenfalls liegt eine gute Übereinstimmung mit einem Referenzspektrum von $\text{SnO}_2(\text{cr})$ vor (siehe Abbildung 38 (Referenzspektrum in Rot und Tabelle 11). Dabei wurden vier Sauerstoff- und drei Zinn-Schalen so wie ein *Multiple-Scattering*-Beitrag (MS) verwendet, um das experimentelle Spektrum zu reproduzieren. Diese Ergebnisse stehen in gewisser Weise im Widerspruch zu den Löslichkeitsdaten, aus denen die Hypothese einer Ca-Sn-OH-Festphasenbildung abgeleitet wurde. Möglicherweise könnte die Anwesenheit geringer, spektroskopisch nicht sichtbarer Anteile von $\text{CaSn}(\text{OH})_6(\text{am})$ die experimentell bestimmten höheren Löslichkeiten erklären. Längere Wartezeiten, höhere pH-Werte und/oder erhöhte Calciumkonzentrationen könnten erforderlich sein, um die Bildung kristalliner ternärer Phasen zu begünstigen. Um diesen Aspekt zu klären, sind weitere experimentelle Untersuchungen erforderlich.

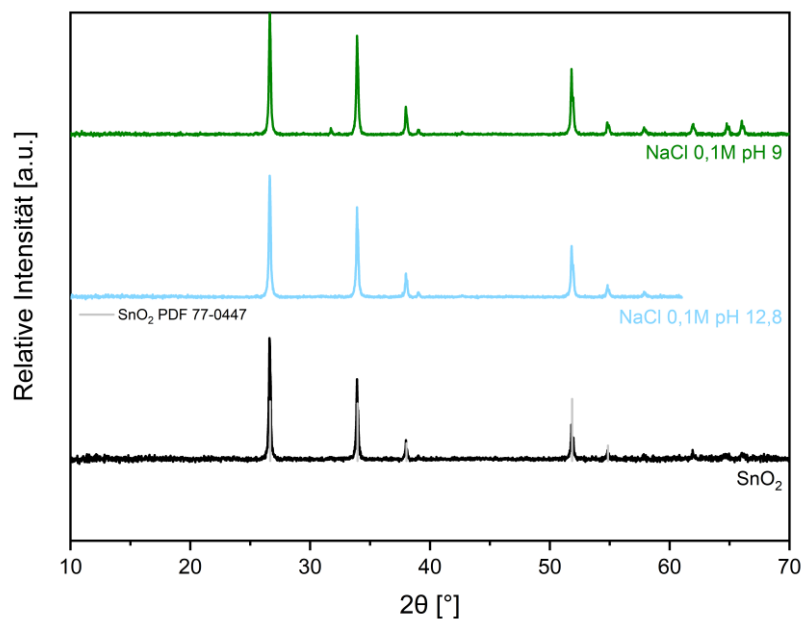


Abbildung 37: Röntgenbeugungsmuster ausgewählter Feststoffe die aus den Sn(IV)-Löslichkeitsexperimenten erhalten wurden, einschließlich Referenzspektren von SnO_2 (PDF 77-0447) [100].

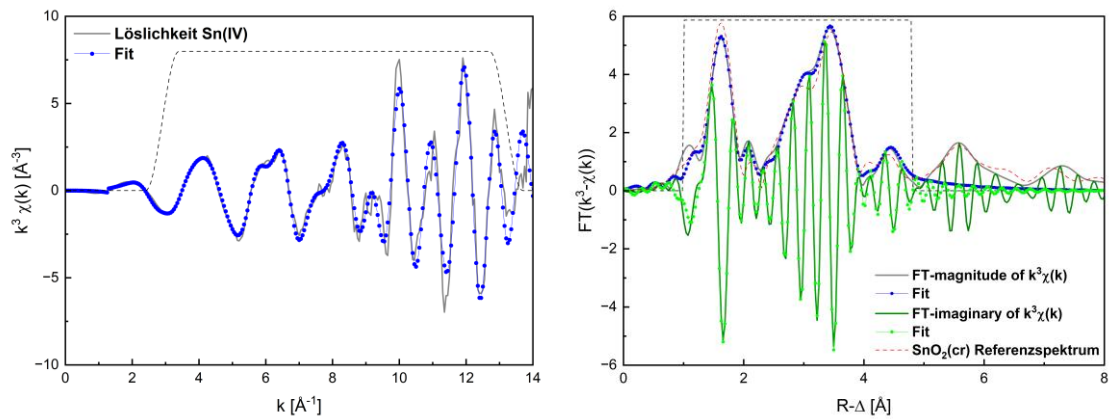


Abbildung 38: EXAFS-Spektren und Fourier-Transformation eines Feststoffes der aus den Sn(IV)-Löslichkeitsexperimenten mit CaCl_2 -Konzentration von 1,5 M erhalten wurde. Die Fourier-Transformation zeigt ebenfalls ein aufgenommenes Referenzspektrum von $\text{SnO}_2(\text{cr})$.

Tabelle 11: Auflistung der EXAFS-Strukturparameter eines Feststoffes der aus den Sn(IV)-Löslichkeitsexperimenten mit CaCl_2 -Konzentration von 1,5 M erhalten wurde.

Pfad	KZ	σ^2 [Å ²]	R [Å]	ΔE^0 [eV]	R-Faktor [%]
Sn-O	6*	$0,0016 \pm 0,006$	$2,05 \pm 0,005$	5,9	0,6
Sn-Sn	2*	$0,0017 \pm 0,0006$	$3,18 \pm 0,008$	5,9	0,6
Sn-O	4*	$0,013 \pm 0,011$	$3,50 \pm 0,06$	5,9	0,6
Sn-Sn	8*	$0,0023 \pm 0,0005$	$3,73 \pm 0,009$	5,9	0,6
Sn-O	4*	$0,001 \pm 0,0008$	$3,95 \pm 0,008$	5,9	0,6
Sn-O	8*	$0,004 \pm 0,004$	$4,17 \pm 0,06$	5,9	0,6
Sn-Sn	4*	$0,003 \pm 0,001$	$4,71 \pm 0,02$	5,9	0,6
MS	16*	0,004	$4,00 \pm 0,08$	5,9	0,6

* wird konstant gehalten.

3.5.2 Sorptionsexperimente von Sn(II) und Sn(IV) an C-S-H-Phasen

Die im Folgenden beschriebenen Sorptionsexperimente wurden in einer vorherigen Arbeit durchgeführt [100], allerdings sind im Rahmen dieser Arbeit die entsprechende Auswertung sowie die damit verbundene Interpretation und das zusätzlich erhaltene thermodynamische Modell entwickelt worden.

Ein Vergleich der Porenwasserzusammensetzung und der Festphasen der äquilibrierten C-S-H-Phasen mit der Literatur und dem Ergebnis einer CASH⁺-Modellierung zeigt eine gute Übereinstimmung (siehe Abbildung 11 in Abschnitt 3.1.3). In Abbildung 39 sind die Sorptionsisotherme für die Sorption von Sn(II) und Sn(IV) an C-S-H-Phasen mit einem Ca/Si-Verhältnis von 1,5, die in der vorangegangenen Arbeit erhalten wurden [100], sowie die von Mancini *et al.* für Fe(II) berechneten Sorptionsdaten dargestellt [181].

Die Abbildung zeigt eine starke Sorption an C-S-H-Phasen sowohl für Sn(II) als auch für Sn(IV) mit einer linearen Sorption über vier Größenordnungen. Die Ergebnisse für Sn(IV) stimmen gut mit den Literaturdaten überein und zeigen eine starke Sorption, wie sie auch bei anderen M(IV)-Kationen auftritt ($R_d \approx 10^6 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$) [9, 182].

Auch Sn(II) zeigt eine sehr starke Sorption, die deutlich über den Erwartungen für ein Metallion mit der Oxidationsstufe +II liegt ($R_d \approx 3,0 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$). Die R_d -Werte sind mit denen von Sn(IV) vergleichbar, fliegen jedoch geringfügig darunter, was auf eine mögliche Oxidation zu Sn(IV) hindeuten könnte.

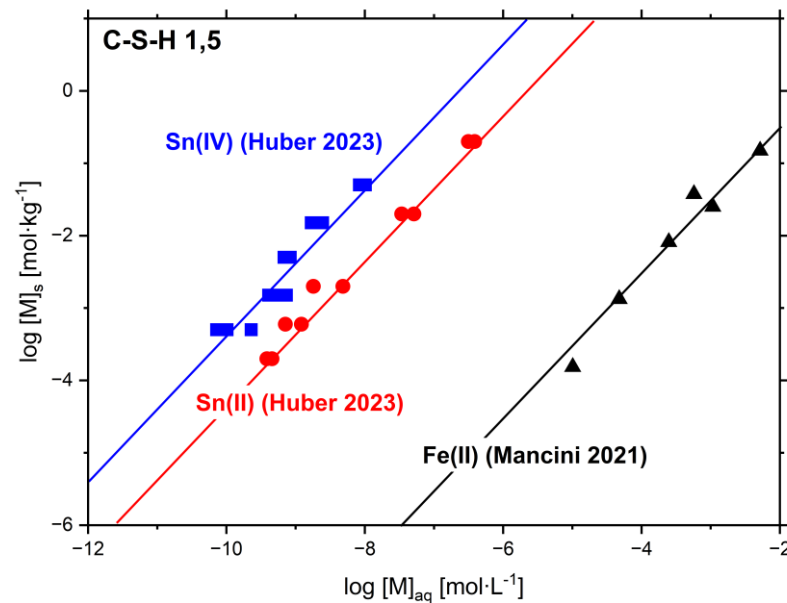


Abbildung 39: Sorptionsisothermen von Sn(II) und Sn(IV) an C-S-H-Phasen mit einem Ca/Si-Verhältnis von 1,5 [100], einschließlich der Sorptionsisotherme für Fe(II) von Mancini *et al.* [181].

In beiden untersuchten Systemen tritt eine schnelle und starke Sorption auf. Annähernd konstante R_d -Werte sind bereits nach fünf Tagen Kontaktzeit zu beobachten. Längere Kontaktzeiten von bis zu 75 Tagen (Sn(IV)) bzw. 69 Tagen (Sn(II)) zeigen keinen Anstieg des R_d -Wertes, was darauf

hindeutet, dass in diesem Zeitraum keine weitere signifikante Sorptionsreaktion stattfand (siehe Abbildung A 3).

Abbildung 40 stellt die ermittelten Sn-K-Kanten-XANES-Spektren von Feststoffen dar, welche aus den Sn(II)-Löslichkeitsexperimenten und den Sorptionsexperimenten unter reduzierenden Bedingungen erhalten wurden. In den Feststoffen aus den Löslichkeitsexperimenten wurde Sn(II) als vorherrschende Oxidationsstufe identifiziert. Die XANES-Spektren sind konsistent mit dem Spektrum des SnO-Referenzmaterials. Im Gegensatz dazu geht aus den Sorptionsexperimenten hervor, dass Sn(IV) als vorherrschende Oxidationsstufe in den Feststoffen vorliegt. Die für diese Proben ermittelten XANES-Spektren zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Spektren des Referenzmaterials SnO₂. Die aktuelle Hypothese zur Erklärung der unterschiedlichen Sn-Redoxzustände in den Festkörpern aus den Löslichkeits- und Sorptionsexperimenten ist, dass eine oxidative Sorption von Sn an den C-S-H-Oberfläche stattfindet, bei der Sn(II) in der wässrigen Phase und Sn(IV) in der Festphase vorliegt.

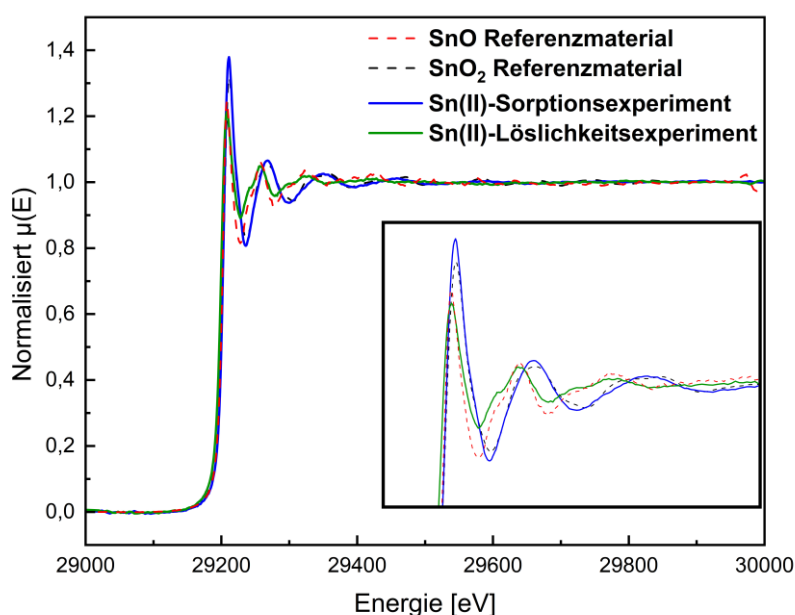


Abbildung 40: XANES-Spektren der Feststoffe aus den Sn(II)-Löslichkeits- und Sorptionsexperimenten, sowie von SnO und SnO₂ als Referenzmaterialien für die Oxidationsstufen +II und +IV, unter Verwendung der Sn-K-Kante.

3.5.3 Modellierung der Zinn Sorption in anoxischen und reduzierenden Systemen

Die in dieser Arbeit ermittelten Sorptionsdaten für Sn(IV)-(oxidierende Bedingungen) und Sn(II)-Systeme (reduzierende Bedingungen) wurden unter der Berücksichtigung des in Abschnitt 1.10.1 beschriebenen CASH⁺ Sn-Modells beschrieben. Dabei handelt es sich um ein *solid-solution* Modell, welches die Sorption von Sn(IV) durch die Bildung einer Mischphase annimmt. Aufgrund der beobachteten starken Sorption für beide Systemen wird vorausgesetzt, dass Sn in den C-S-H-Phasen in der Oxidationsstufe +IV eingebaut wird. Hierbei wurde die Standardbildungs-Gibbs-Energien der neu definierten Sn(IV)-Endglieder systematisch verändert, um drei Isothermen zu erzeugen, welche die experimentellen Daten für C-S-H-Phasen einem Ca/Si-Verhältnissen von 0,6, 1,07 (Abbildung 42) und 1,5 (Abbildung 41) reproduzieren.

In Abbildung 41 sind die mit der GEMS-Software [87] ermittelten Isothermen, die mit den optimierten Standardbildungs-Gibbs-Energien der einzelnen Endglieder erhalten wurden, dargestellt. Für die zinnhaltigen Endglieder TCSnh (mit Calcium an den BT-Stellen), TSSnh (mit Silizium an den BT-Stellen) und TvSnh (mit Leerstellen an den BT-Stellen) ergeben sich die in Tabelle 12 ermittelten log K-Werte.

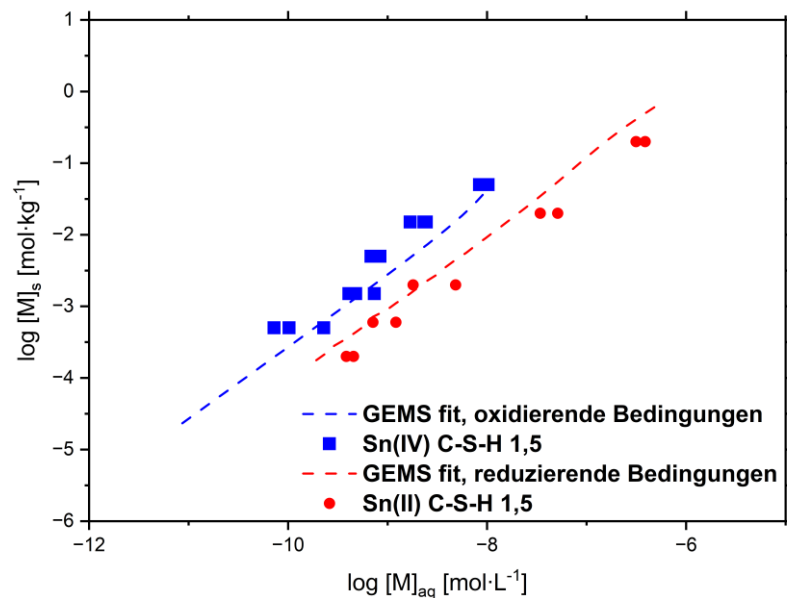


Abbildung 41: Sorptionsisothermen an C-S-H-Phasen mit einem Ca/Si-Verhältnis von 1,5 unter oxidierenden Bedingungen (blau) und reduzierenden Bedingungen (rot). Die Isothermen wurden mit GEMS erhalten [87].

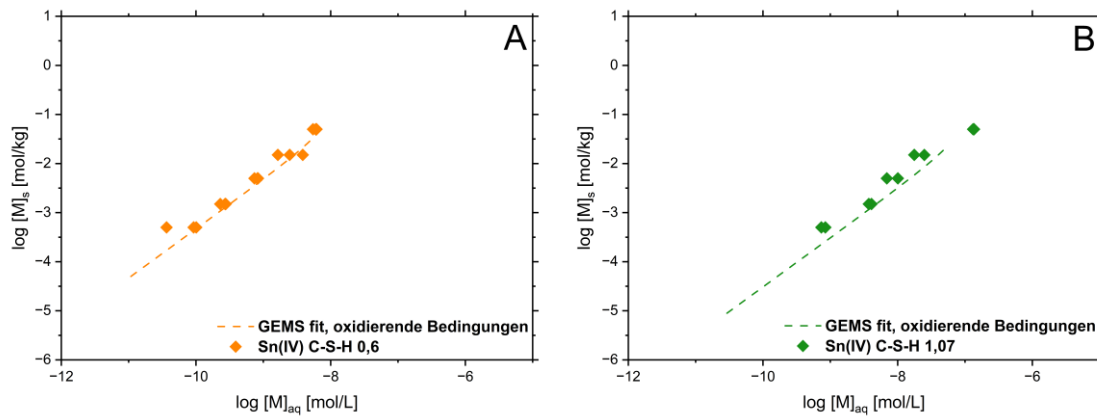


Abbildung 42: (a) Sorptionsisotherme von Sn(IV) (orange) an C-S-H-Phasen mit einem Ca/Si-Verhältnis von 0,6. Isotherme wurde durch GEMS ermittelt [87]. (b) Sorptionsisotherme von Sn(IV) (grün) an C-S-H-Phasen mit einem Ca/Si-Verhältnis von 1,07 bei oxidierenden Bedingungen. Isotherme wurde mit GEMS ermittelt [87].

Tabelle 12: Bildungsreaktionen der verschiedenen Endglieder und den entsprechenden Gleichgewichtskonstanten (log K) nach der Optimierung mit den experimentellen Daten.

Reaktion	Endglied	Log K
$2\text{Ca}^{2+} + \text{Sn}^{4+} + 2\text{Si}(\text{OH})_4 + 8\text{OH}^- \rightleftharpoons 3\text{H}_2\text{O} + [\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2][\text{OH}][\text{SnH}(\text{OH})_4][\text{H}_2\text{O}]$	TvSnh	-92,30
$2\text{Ca}^{2+} + \text{Sn}^{4+} + 3\text{Si}(\text{OH})_4 + 8\text{OH}^- \rightleftharpoons 5\text{H}_2\text{O} + [\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2][\text{SiO}_2\text{OH}][\text{SnH}(\text{OH})_4][\text{H}_2\text{O}]$	TSSnh	-88,57
$3\text{Ca}^{2+} + \text{Sn}^{4+} + 2\text{Si}(\text{OH})_4 + 10\text{OH}^- \rightleftharpoons 4\text{H}_2\text{O} + [\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2][\text{CaOOH}][\text{SnH}(\text{OH})_4][\text{H}_2\text{O}]$	TCSnh	-95,72

In diesem Modell liegt Zinn in der Oxidationsstufe +II in der wässrigen Phase unter reduzierenden Bedingungen vor. Ein einheitlicher Satz optimierter Eigenschaften der Sn(IV)-Endglieder, der an den experimentellen Daten der C-S-H-Phasen mit einem Ca/Si-Verhältnis von 1,5 im Sn(IV)-System angepasst wurde, reproduziert ebenfalls die Isothermen der übrigen C-S-H-Phasen mit Ca/Si-Verhältnissen von 0,6 und 1,07 (siehe Abbildung 42a und b) bei oxidierenden Bedingungen sowie die Isotherme mit einem Ca/Si-Verhältnis von 1,5 unter reduzierenden Bedingungen (siehe Abbildung 41, rot dargestellt).

Die TvSnh-Spezies dominiert in den C-S-H-Phasen 0,6 und 1,07, allerdings verringert sich ihr Beitrag mit zunehmender Sn-Konzentration. Das überschüssige Zinn bildet gemeinsam mit den Silikatgruppen TSSnh-Einheiten. Hierbei handelt es sich um eine Bindungsform, bei der Sn im Zwischenschichtbereich gebunden ist und Si an den Brücken-Tetraederstellen vorliegt. Der Beitrag des TCSnh-Endglieds ist in beiden Fällen marginal. In den C-S-H-Phasen mit einem Ca/Si-Verhältnis von 1,5 unterscheiden sich die Beiträge der Endglieder TvSnh und TSSnh nicht ausschlaggebend, jedoch liegt hier ein etwas größerer Anteil von TCSnh-Endgliedern (~4 %) vor.

Dieser Beitrag steigt mit zunehmender Sn-Konzentration, was auf die Tatsache zurückgeführt werden könnte, dass mit erhöhter Zinn-Konzentration auch energetisch weniger günstige, aber verfügbare Bindungsstellen belegt werden. Dieser Trend steht im Einklang mit der Gesamtsorptionskapazität der C-S-H-Phasen. Bei niedrigen Ca/Si-Verhältnissen sind mehr strukturelle Leerstellen vorhanden, die mehr Sn^{4+} aufnehmen können. Dahingegen sind bei höheren Ca/Si-Verhältnissen weniger Leerstellen vorzufinden, weshalb die Sorption durch Bindung an Silizium oder Calcium in der Brücken-Tetraederschicht zunimmt.

Die Modellierung legt nahe, dass Sn zunächst bevorzugt an den Leerstellen der Zwischenschicht bzw. an dem defektartigen OH-Zentrum (TvSnh) bindet, was einer Bindung (*inner-sphere*) mit partieller Koordination an Struktur-Sauerstoffatome der C-S-H-Phase entspricht. Bei höheren Ca/Si-Verhältnissen treten vermehrt zusätzliche Spezies auf. Dies deutet auf eine direkte Interaktion von Sn mit den Si- oder Ca-bezogenen Zwischenschicht-Umgebungen hin, was sich mittels Sn-O-Si bzw. Sn-O-Ca gebunden Spezies (TSSnh und TCSnh) ausdrücken lässt.

Die Sorption von Sn unter reduzierenden Bedingungen wurde einschließlich der experimentell gemessenen Eh-Werte (~ -0.5 V) modelliert, die in den Berechnungen durch die Zugabe von H_2 und/oder O_2 gesteuert wurden. In Anlehnung an die obigen Ausführungen wurden die von Rai *et al.* ermittelten Sn(IV)-Obergrenzen der jeweiligen log K-Werte, als erste Annäherung für die Modellierung der oxidativen Sorption von Zinn herangezogen, was sich allerdings als nicht erfolgreich erwies. Die Berechnung, welche die wässrige Speziation von Sn nach Rai *et al.* berücksichtigt und ein an die Sn(IV)-Sorptionsdaten angepasstes Sorptionsmodell von Sn an C-S-H-Phasen als Sn(IV) verwendet, überschätzt die Sorption im Sn(II)-System. Dies liegt daran, dass Sn(IV) im System zu stabil ist und daher im Vergleich zum wässrigen Sn(II) stärker sorbiert. Eine weitere Verringerung der Stabilitätskonstante für die Reaktion $\text{Sn}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_4(\text{aq}) + 4\text{H}^+$ (siehe Tabelle 13) war erforderlich, um die Retention von Sn unter reduzierenden Bedingungen angemessen zu erklären. Zu diesem Zweck wurde log K-Wert der Bildung von $\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{aq})$ zu -3,24 geändert. Dabei wurde das Gleichgewicht unter den verschiedenen Hydrolysespezies (z.B. $\text{Sn}(\text{OH})_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_5^- + \text{H}^+$) nicht verändert, um das gut definierte Löslichkeitsverhalten von Sn^{4+} unter alkalischen bis hyperalkalischen Bedingungen nicht zu beeinflussen. Diese Änderungen der log K-Werte steht weiterhin im Einklang mit den von Rai *et al.* vorgeschlagenen Obergrenzen, welche ca. 1,1 Log-Einheiten höher als der Wert, der für eine korrekte Beschreibung der Sorptionsdaten erforderlich ist, liegen.

Tabelle 13: Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von Hydroxidkomplexen von Sn(IV).

Reaktion	Log K ⁰ [kJ/mol]		
	NEA-TDB [85]	Rai <i>et al.</i> [1]	Diese Arbeit
$\text{Sn}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_4 + \text{H}^+$	7,54	$\leq -2,36$	-3,24
$\text{Sn}(\text{OH})_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_5^- + \text{H}^+$	-8,61	$\leq -7,66^a$	-7,66 ^b
$\text{Sn}(\text{OH})_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\text{H}^+$	-18,68	$\leq -18,74^a$	-18,74 ^b
$\text{SnO}_2 \text{ (cass)} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_4$	-8,06	$\leq -9,93^a$	-9,93 ^b
$\text{SnO}_2 \text{ (am)} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_4$	-7,22	$\leq -7,34^a$	-7,34 ^b
$\text{SnO}_2\text{(cass)} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_5^- + \text{H}^+$	$-16,66 \pm 0,42$	$-17,59 \pm 0,32$	$-17,59 \pm 0,32^b$
$\text{SnO}_2\text{(cass)} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\text{H}^+$	$-26,73 \pm 0,32$	$-28,67 \pm 0,32$	$-28,67 \pm 0,32^b$
$\Delta_f G^\circ(\text{Sn}^{4+})$	$46,71 \pm 3,87$	$0,82 \pm 0,85$	$-4,22 \pm 0,85$

a neu berechnet in Bezug auf verschiedene Ursprungsspezies; b Wert übernommen von Rai *et al.* [1].

Diese Änderung zu weniger stabilen Sn(IV)-Hydrolysespezies hat demnach zur Folge, dass Sn(IV) thermodynamisch ungünstiger wird. Gleichzeitig vergrößert sich das Sn(II)-Stabilitätsfeld, während die Sn(II)-Konstanten unverändert bleiben. Die Veränderung dieser Gleichgewichtskonstante wirkt sich direkt auf den $\Delta_f G^\circ(\text{Sn}^{4+})$ -Wert und damit auf das $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$ sowie auf die gesamte Sn(IV)/Sn(II)-Redoxgrenze aus. Die hier präsentierten Ergebnisse der Modellierung, sowie die daraus abgeleiteten Änderungen der Gleichgewichtskonstante bzw. des Redoxgleichgewichts $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ sind als vorläufig zu betrachten, da sie möglicherweise noch einer Weiterentwicklung bedürfen. In Abbildung 43 ist ein überarbeitetes Pourbaix-Diagramm auf der Grundlage der angegebenen thermodynamischen Daten aus Tabelle 13 dargestellt. Dieses zeigt im Unterschied zu Abbildung 33 die Verschiebung des Stabilitätsbereichs von Sn(II) in den Stabilitätsbereich von Wasser. Diese Ergebnisse stimmen deutlich besser mit den in dieser Arbeit durchgeführten (pe + pH)-Messungen in Kombination mit Sn(II)-Löslichkeitsexperimenten überein, da diese gezeigt haben, dass unter den entsprechenden Redoxbedingungen Sn(II) stabil ist. Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse deuten darauf hin, dass Zinn in der Oxidationsstufe +II unter den geochemischen Bedingungen

bei der Betrachtung tiefergeologischer Endlager relevant sein könnte. Dennoch sollte die Redoxchemie des Zinns durch zusätzliche Experimente weiter untersucht werden.

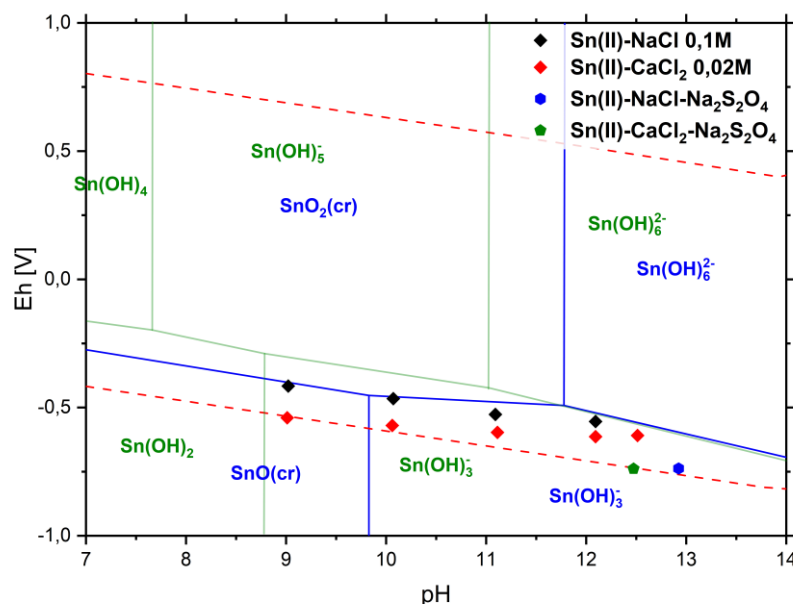


Abbildung 43: Pourbaix-Diagramm von Sn(II) und Sn(IV) unter Einbeziehung von Festphasen (blau) und nur wässriger Spezies (grün) sowie unter Verwendung des neu berechneten Wertes von $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$, der die geänderten Gleichgewichtskonstanten dieser Arbeit (Tabelle 13) verwendet. Rote gestrichelte Linien zeigen den Stabilitätsbereich von Wasser. Ergebnisse der Löslichkeitsexperimente mit NaCl (schwarz), NaCl- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (blau), CaCl_2 (rot) und $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (grün). Die Berechnungen wurden bei $[\text{Sn}]_{\text{tot}} = 10^{-5} \text{ M}$ und $I = 0,1 \text{ M}$ durchgeführt.

3.5.4 Zusammenfassung

Die Retention von Zinn in alkalischen bis hyperalkalischen Bedingungen, definiert durch zementartige Systeme, wurde mithilfe kombinierter Löslichkeits- und Sorptionsstudien untersucht, die unter anoxischen bis stark reduzierende Bedingungen durchgeführt wurden. Zinn ist ein relevantes Spaltprodukt hauptsächlich (aber nicht exklusiv) im Zusammenhang mit der Entsorgung von L/ILW. Aufgrund der Redox-Empfindlichkeit von Zinn wurden die Oxidationsstufen +II und +IV in der vorliegenden Arbeit näher analysiert.

Die Löslichkeit von Sn(II) und Sn(IV) wurde im pH-Bereich von 9 bis 12,8 bei Untersättigungsbedingungen mit frisch synthetisiertem $\text{SnO}(\text{cr})$ bzw. kommerziell erhältlichen $\text{SnO}_2(\text{cr})$ als Ausgangsmaterial untersucht. Die für Sn(II) ermittelten Löslichkeitsdaten sind mit den thermodynamischen Berechnungen für $\text{SnO}(\text{cr})$ unter Verwendung der aktuellen NEA-TDB-Auswahl konsistent [85]. Dahingegen weisen die Experimente zur Löslichkeit von Sn(IV) lediglich eine geringfügige Übereinstimmung mit der berechneten Löslichkeitsgrenze für

$\text{SnO}_2(\text{cr})$ auf. Die beobachtete zeitabhängige Entwicklung einer zunehmenden Löslichkeit lässt sich zum aktuellen Zeitpunkt nicht genau erklären, jedoch könnte dies darauf hindeuten, dass im experimentellen Zeitraum noch kein Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Außerdem ist ein Einfluss von möglichen ternären Ca-Sn(IV)-OH-Spezies, sowohl als Festphase als auch als wässrige Spezies, nicht auszuschließen. Aktuell sind jedoch noch keine thermodynamischen Daten für solche Spezies bekannt. Möglicherweise sind längere Gleichgewichtszeiten erforderlich, um die Bildung solcher Festphasen zu beobachten. Eine alternative Hypothese könnte die Bildung eines geringen Anteils an einer amorphen Ca-Sn(IV)-OH(s)-Schicht über der $\text{SnO}_2(\text{cr})$ -Festphase sein. Diese Schicht wäre im XRD nicht sichtbar, könnte jedoch unter einigen der untersuchten Randbedingungen die Sn(IV)-Löslichkeit beeinflussen.

Diese experimentellen Ergebnisse zu den Sn(II)-Systemen stimmen zwar gut mit den literaturbekannten Daten zur Löslichkeit und Festphasencharakterisierung überein, jedoch deuten die thermodynamischen Berechnungen unter Verwendung der derzeit verfügbaren Datenbanken darauf hin, dass diese Experimente keine Gleichgewichtszustände darstellen. Die Berechnungen mit den derzeitigen thermodynamischen Daten würden eine Oxidation aller Proben von Sn(II) zu Sn(IV) vorhersagen, was sich allerdings als nicht zutreffend erwies. Die Annahme von Rai *et al.* [1], dass der in der NEA-TDB ausgewählte Wert für die $\Delta G_f^0(\text{Sn}^{4+})$ möglicherweise nicht korrekt ist, wird von den hier ermittelten Ergebnissen gestützt. Dies hat einen starken Einfluss auf die Redoxgrenze zwischen Sn(II) und Sn(IV). Auf der Grundlage dieser Studie und entgegen den Ergebnissen thermodynamischer Berechnungen unter Verwendung der NEA-TDB kann geschlossen werden, dass beide Oxidationszustände von Zinn (+II und +IV) unter den reduzierenden Bedingungen, die nach der Schließung von tiefengeologischen Endlagern zu erwarten sind, relevant werden könnten.

Die in dieser und der vorangegangenen Arbeit synthetisierten C-S-H-Phasen sind repräsentativ für die verschiedenen Degradationsstufen von Zement. Ihre Charakterisierung mittels XRD, Raman-Spektroskopie und ICP-OES stimmte sowohl für die wässrige als auch für die Festphase gut mit den verfügbaren Literaturdaten überein [100]. Die im Vorfeld erhaltenen Sorptionsergebnisse mit einer Kombination aus ^{113}Sn und $^{\text{nat}}\text{Sn}$ bestätigten eine schnelle und starke Sorption an C-S-H-Phasen. Es wurde eine lineare Sorption über vier Größenordnungen in $[\text{Sn(IV)}]_{\text{aq}}$ ermittelt, wobei der Einfluss von Löslichkeitsphänomenen vernachlässigt werden konnte. Diese Daten sind mit denen anderer stark sorbierender M(IV)-Ionen, wie Th(IV) [182], U(IV) [183] oder Pu(IV) [166], vergleichbar. Auch unter stark reduzierenden Bedingungen, bei denen die Oxidationsstufe +II vorherrschen dürfte, wurde eine sehr starke Sn-Sorption festgestellt. Die für diese Systeme ermittelten R_d -Werte sind etwas niedriger, aber vergleichbar

mit denen für Sn(IV). Dies könnte darauf hindeuten, dass Sn(IV) die an den C-S-H-Phasen sorbierte Oxidationsstufe ist. Die durchgeführten XAS-Messungen bestätigen diese Hypothese, indem sie Sn(II) als vorherrschende Oxidationsstufe in der wässrigen Phase und Sn(IV) als sorbierte Spezies in der Festphase nachgewiesen haben. Dieses Verhalten konnte mit einem neu entwickelten CASH⁺-Modell erfolgreich simuliert werden, dass in Kooperation mit PSI-LES entstanden ist. Dieses Modell enthält Sn(IV)-haltige Endglieder in der Zwischenschicht der C-S-H-Phasen. Dabei wird Zinn entweder direkt über einen Sauerstoff an einer Brücken-Tetraeder-Leerstelle (TvSnh) in die C-S-H-Phasen oder mittels Sn-O-Si/Ca-Bindung an Si/Ca in den Brücken-Tetraedern (TSSnh/TCSnh) gebunden. Zinn wird dabei bevorzugt an den defekten OH-Stellen der Brücken-Tetraeder sorbiert (C-S-H 0,6 und C-S-H 1,07). Der Anteil der Stellen, die Silizium oder Calcium in den Brücken-Tetraedern besitzen, steigt erst mit zunehmender Zinn-Konzentration. Für C-S-H-Phasen mit einem höheren Ca/Si-Verhältnis ist ebenfalls ein erhöhter Anteil an TSSnh/TCSnh zu erwarten, da in den Phasen weniger Leerstellen/Defekt-Stellen vorhanden sind. Das Modell zeigt die Sorption von Sn(IV) an verschiedene C-S-H-Phasen, auch unter reduzierenden Bedingungen, da die Gleichgewichtskonstante der Sn(IV)-Hydrolyse-Spezies (Sn(OH)₄(aq)) entsprechend modifiziert wurde. Dies hat einer erheblichen Verschiebung des Sn(II)-Stabilitätsfelds über die Grenze der Wasserreduktion zur Folge. Dabei ist zu beachten, dass die in dieser Arbeit ermittelten Werte und Gleichgewichtskonstanten bestimmter Spezies als vorläufig anzusehen sind und nur für Vorberechnungen verwendet werden sollten. Diese bestärken lediglich die von Rai *et al.* aufgestellte Hypothese, dass die thermodynamischen Eigenschaften von Sn(IV) dessen Stabilitätsfeld überschätzen könnten, wodurch das Stabilitätsfeld von Sn(II) unterdrückt wird [1]. Zur weiteren Klärung sind Experimente zum Redoxverhalten von Sn(IV)/Sn(II) erforderlich. Allerdings liefert diese Arbeit einen soliden Hinweis auf die Bedeutung von Sn(IV) und Sn(II) unter den für L/ILW-Endlager erwarteten reduzierenden, alkalischen Bedingungen.

4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals quantitative Daten zur Sorption und Löslichkeit von vier für die Endlagerung radioaktiver Abfälle relevanten Elemente – Niob, Radium, Zinn und Zirkonium – in verschiedenen Degradationsstadien von Zement präsentiert. Die Studien zu Niob und Radium konzentrierten sich dabei ausschließlich auf die fortgeschrittene Zementdegradationsstufe (Stufe IV), wobei Systeme mit karbonatisierter Zementpaste und Calcit behandelt wurden. Calcit kann als repräsentativ für diese Degradationsstufe angesehen werden. Die Studien zu Zinn beinhalteten umfangreiche Löslichkeits- und Sorptionsstudien hinsichtlich der Oxidationsstufen +II und +IV in einem alkalischen bis hyperalkalischen Milieu unter anoxischen sowie reduzierenden Bedingungen. Zudem wurde ein detaillierter Überblick über die Retention von Zirkonium an verschiedenen zementartigen Materialien geliefert.

Zur Untersuchung von Niob(V) wurde eine Kombination aus dem stabilen ^{93}Nb und dem kurzlebigen ^{95}Nb ($t_{1/2} \approx 35$ Tage) eingesetzt, um die Sorption an reinem Calcit und an karbonatisierten Zementpasten (CEM I, CEM III/C) zu quantifizieren. Der kommerzielle erhältliche Calcit wies eine hohe Kristallinität und eine sehr geringe BET-Oberfläche (ca. $0,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) auf, während die karbonatisierten Pasten aufgrund ihres amorphen SiO_2 -Gels, ihrer C-S-H-Phasen mit niedrigem Ca/Si-Verhältnis und ihres geringeren Anteils an kristallinem Calcit spezifische Oberflächen von $43\text{-}60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ aufwiesen. Beim Calcit führte eine schnelle Oberflächensorption bereits nach drei Tagen zu einem Verteilungskoeffizient von $R_d \approx 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$. Mit fortschreitender Rekristallisation erhöhte sich der R_d -Wert über mehrere Wochen auf $> 2 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$. Dies beschreibt zunächst ein rasches Adsorptionsverhalten und anschließend einen langsamen Einbau in das Calcit-Gitter. Die karbonatisierten Zementpasten erreichten bereits bei kurzen Kontaktzeiten R_d -Werte von $10^5\text{-}10^6 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, da deren deutlich größere Oberfläche und die zusätzlichen Sorptionsplätze in C-S-H- und SiO_2 -Phasen das Aufnehmen von Nb(V) begünstigen. Auf die BET-Oberfläche normiert, gleichen sich die Sorptionswerte von Calcit und karbonatisierter Zementpaste an, sodass eine exakte Oberflächencharakterisierung für einen Vergleich unverzichtbar war. Isosaccharinsäure reduziert die R_d -Werte bei $\text{pH} \approx 8,4$ nur geringfügig. In literaturbekannten Studien wurde dieser Effekt bei hyperalkalischen Bedingungen ($\text{pH} \approx 13,6$) als stärker beschrieben [57]. Dieser kann vorläufig durch die Bildung stabilerer Nb-ISA-Komplexe in hyperalkalischen Bedingungen erklärt werden, bei denen die Deprotonierung von einer oder mehrerer Alkoholgruppen von ISA stattfinden kann. Chlorid beeinflusste die Retention lediglich (schwach) in Calcit. In den karbonatisierten Pasten war dagegen kein Einfluss erkennbar, da dieser entweder so schwach war, dass er im Rahmen der experimentellen

Unsicherheiten nicht sichtbar war oder auf mögliche unterschiedliche Sorptionsmechanismen hindeuten könnte. Der natürliche Nb-Gehalt der Pasten ermöglichte zusätzlich einen Isotopenaustausch, der in reinem Calcit fehlte. Parallel dazu wurden Löslichkeitsmessungen unter schwach alkalischen Bedingungen ($\text{pH} \approx 8,3$; $[\text{Ca}] = 6 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{C}]_{\text{ges}} = 10^{-4} - 10^{-3} \text{ M}$) durchgeführt. Nach mindestens 28 Tagen lag die Gleichgewichtskonzentration von Nb bei $\leq 10^{-8} \text{ M}$ und somit deutlich unter den von Berechnungen auf Grundlage von bestehenden Datenbanken vorausgesagten Werten von ca. 10^{-6} M . Dies deutete auf die Bildung calciumhaltiger Nb-Festphasen mit Pyrochlorstruktur ($\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) hin. Allerdings fehlten für diese Festphasen bislang thermodynamische Parameter.

Die Sorption von Zirkonium(IV) wurde in den Zementdegradationsstufen I und IV mithilfe von $^{\text{nat}}\text{Zr}$ und dem kurzlebigen ^{95}Zr ($t_{1/2} \approx 64$ Tage) analysiert. Trotz des hohen natürlichen Zirkonium-Hintergrunds der Tracer-Lösung konnten R_d -Werte von $10^5 - 10^6 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ für die fortgeschrittene Degradationsstufe IV sowie etwa $10^5 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ für frisch hydrierten Zement (Portlandzement) ermittelt werden. Diese Werte sind konsistent mit Expertenschätzungen und Analogien zu Thorium bzw. Zinn und schließen damit eine bedeutende Lücke in der Literatur.

Die Radium-Sorption wurde mit dem langlebigen ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1600$ Jahre) in demselben hochkristallinen Calcit, der eine geringe Oberfläche aufweist und auch für Niob verwendet wurde, untersucht. Über Zeiträume von 3 bis 237 Tagen und S/L-Verhältnissen von $10 - 100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ergaben sich konstante niedrige bis moderate R_d -Werte von $4 - 6 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$. Diese Werte lassen sich durch eine schnelle Oberflächensorption bzw. den Austausch von Ca^{2+} in der obersten Calcit-Schicht erklären. Ein tieferer Einbau in das Calcit-Gitter ist aufgrund des größeren Ionenradius von Ra^{2+} und der damit verbundenen hohen Verzerrungsenergie energetisch kaum möglich. Dies belegen die durchgeführten freie Gibbs-Energie-Berechnungen. Diese zeigten, dass ein Einbau in die erste Calcit-Schicht, mittels Austauschs eines Ca^{2+} -Ions mit einem Ra^{2+} -Ion, möglich ist. Bei einem Einbau in tiefere Schichten wird ein solcher Einbau jedoch energetisch ungünstig und unwahrscheinlich. Weder ISA noch NaCl beeinflussten die Ra-Sorption, was die schwachen Wechselwirkungen von Radium mit diesen Liganden unterstreicht. Die quantifizierten Werte bilden die erste experimentelle Grundlage für die Bewertung der Radium-Sorption unter endlagerrelevanten Bedingungen für die Zementdegradationsstufe IV.

Da sowohl Sn(II) als auch Sn(IV) unter alkalischen, reduzierenden Bedingungen in Endlagern auftreten könnten, wurden für Zinn Löslichkeits- und Sorptionsstudien unter anoxischen bis stark reduzierenden Bedingungen durchgeführt. Die gemessenen Löslichkeitsdaten für Sn(II) stimmten mit den thermodynamischen Vorhersagen für $\text{SnO}(\text{cr})$ überein, während die Sn(IV)-Daten nur moderat mit den Berechnungen für $\text{SnO}_2(\text{cr})$ korrespondieren. Im niedrigeren pH-Bereich (pH-

Wert 9-11) wiesen die Löslichkeitsdaten nach 70 Tagen eine leichte Übereinstimmung mit den zu erwartenden Werten für $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ auf. Der bei einem pH-Wert von ≥ 12 festgestellte Anstieg der Löslichkeit könnte auf die Bildung ternärer wässrigen Spezies Ca-Sn(IV)-OH(aq) hindeuten. Analoge ternäre Spezies wurden bereits für Zr(IV) beschrieben, jedoch sind für das Sn(IV) -System neue experimentelle Nachweise erforderlich. Die für Sn(II) erhaltenen Löslichkeitsergebnisse zeigten zwar eine gute Übereinstimmung mit den literaturbekannten Daten für Sn(II) -Systeme, allerdings würden die thermodynamische Berechnungen mit der aktuellen Datenauswahl der NEA-TDB eine Oxidation zu Sn(IV) vorhersagen. Wie bereits von Rai *et al.* [1] angedeutet, könnte eine Überschätzung des $\Delta G_f^0(\text{Sn}^{4+})$ -Wertes in der NEA-TDB zu einem großen Fehler des Standardpotenzials des Redoxpaares Sn(IV)/Sn(II) führen, wobei die Resultate dieser Arbeit weitere bekräftigende Ergebnisse für diese Hypothese liefern. Die Sorptionsexperimente an C-S-H-Phasen ergaben R_d -Werte, die mit jenen von Th(IV) und U(IV) für sowohl Sn(IV) als auch für Sn(II) vergleichbar sind. Dies lässt auf eine oxidative Sorption trotz reduzierender Bedingungen in der wässrigen Phase schließen. Durch Röntgenabsorptionsspektroskopie konnten die unterschiedlichen Oxidationszustände der gelösten bzw. sorbierten Spezies bestätigt werden. Ein erweitertes CASH^+ -Modell, welches Sn(IV) -Endglieder in der Zwischenschicht der C-S-H-Phasen enthält, reproduzierte die Sn(IV) -Ergebnisse für verschiedene C-S-H-Phasen. Um eine Übereinstimmung mit den unter reduzierenden Bedingungen erhaltenen experimentellen Ergebnissen zur Sorption von Sn(II) zu erreichen, wurde der log K-Wert der Hydrolysespezies $\text{(Sn(OH)}_4\text{(aq))}$ angepasst, was zu einer Verschiebung der Sn(IV)/Sn(II) -Redoxgrenze führte. Folglich verschob sich das Sn(II) -Stabilitätsfeld erheblich über die Grenze der Wasserreduktion hinaus. Die Ergebnisse unterstreichen, dass beide Zinn-Oxidationsstufen unter den für tiefengeologische Endlager zu erwarteten reduzierenden, alkalischen Bedingungen relevant sind und dass die thermodynamischen Datenbanken einer Revision bedürfen könnten.

Die Arbeit liefert insgesamt zuverlässige, experimentell gestützte Parameter für das Sorptions- und Löslichkeitsverhalten von Niob, Radium, Zinn und Zirkonium in den für verschiedene Zementdegradationsstadien typischen Materialien. Die Ergebnisse zeigen, dass die Oberflächen- und Strukturcharakterisierungen, Ligandeneinflüsse sowie Redoxchemie entscheidende Faktoren für die Mobilität dieser Radionuklide sind. Sie liefern die erforderlichen Daten, um unter den relevanten Randbedingungen für Endlager mit zementhaltigen Barrieren zuverlässige geochemische Berechnungen sowohl für tiefengeologische als auch für oberflächennahe Anlagen durchzuführen.

5 Literaturverzeichnis

- [1] D. Rai, Thermodynamic data for Sn (IV) dioxides and hydroxido complexes: a critical review, *Journal of Solution Chemistry*, 51 (2022) 1169-1186.
- [2] IAEA, Classification of Radioactive Waste, Safety Series, No. 111-G-1.1. (1994).
- [3] IAEA, Classification of radioactive waste, General Safety Guide, GSG-1 (2009).
- [4] P. Hoth, H. Wirth, K. Reinhold, V. Bräuer, P. Krull, H. Feldrappe, Endlagerung radioaktiver Abfälle in tiefen geologischen Formationen Deutschlands–Untersuchung und Bewertung von Tongesteinsformationen, BGR Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover/Germany, (2007).
- [5] C. Johansson, Management of low and intermediate level waste in Sweden. Experiences and future plans, International conference on issues and trends in radioactive waste management. Contributed papers, 2002, pp. 215-219.
- [6] B. Profile, Radioactive Waste Management Programs in OECD/NEA Member Countries, Tech. rep., Nuclear Energy Agency, 2013. URL: <https://www.oecd-neo.org/rwm> ..., 2013.
- [7] C. Pescatore, Safety, safety case and society–Lessons from the experience of the Forum on Stakeholder Confidence and other NEA initiatives, The Safety Case for Deep Geological Disposal of Radioactive Waste: 2013 State of the Art. Symposium Proceedings, 7-9 October 2013, Paris, France, 2014, pp. 391-396.
- [8] T. Brasser, J. Droste, I. Müller-Lyda, J. Neles, M. Sailer, G. Schmidt, M. Steinhoff, Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in Deutschland, GRS report, GRS-247, Gesellschaft für Anlagen-und Reaktorsicherheit, Braunschweig, Germany, (2008).
- [9] J. Tits, E. Wieland, Actinide Sorption by Cementitious Materials. PSI Bericht Nr. 18-02, (2018).
- [10] E. Wieland, Sorption data base for the cementitious near-field of L/ILW and ILW repositories for provisional safety analyses for SGT-E2, Paul Scherrer Institute (PSI), Villigen (Switzerland), 2014.
- [11] M. Ochs, D. Mallants, L. Wang, Radionuclide and metal sorption on cement and concrete, Springer 2016.
- [12] IAEA, NEAR SURFACE DISPOSAL FACILITIES FOR RADIOACTIVE WASTE, International Atomic Energy Agency 2024.
- [13] M. Altmaier, X. Gaona, T. Fanghänel, Recent advances in aqueous actinide chemistry and thermodynamics, *Chemical reviews*, 113 (2013) 901-943.
- [14] M. Atkins, F. Glasser, Application of Portland cement-based materials to radioactive waste immobilization, *Waste Management*, 12 (1992) 105-131.
- [15] F. Bart, C. Cau-di-Coumes, F. Frizon, S. Lorente, Cement-based materials for nuclear waste storage, Springer Science & Business Media 2012.
- [16] B. Lothenbach, F. Winnefeld, Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement, *Cement and Concrete Research*, 36 (2006) 209-226.
- [17] B. Lothenbach, A. Nonat, Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition, *Cement and Concrete Research*, 78 (2015) 57-70.
- [18] I.G. Richardson, The calcium silicate hydrates, *Cement and concrete research*, 38 (2008) 137-158.
- [19] E. Bonaccorsi, S. Merlino, A.R. Kampf, The crystal structure of tobermorite 14 Å (plombierite), a C–S–H phase, *Journal of the American Ceramic Society*, 88 (2005) 505-512.
- [20] C. Labbez, I. Pochard, B. Jönsson, A. Nonat, CSH/solution interface: Experimental and Monte Carlo studies, *Cement and Concrete research*, 41 (2011) 161-168.
- [21] I. Richardson, Tobermorite/jennite-and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of CSH: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate,

- Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume, *Cement and concrete research*, 34 (2004) 1733-1777.
- [22] R. Barbarulo, H. Peycelon, S. Prene, Experimental study and modelling of sulfate sorption on calcium silicate hydrates, (2003).
- [23] J. Tits, E. Wieland, C. Müller, C. Landesman, M. Bradbury, Strontium binding by calcium silicate hydrates, *Journal of colloid and interface science*, 300 (2006) 78-87.
- [24] J. Tits, E. Wieland, M. Bradbury, The effect of isosaccharinic acid and gluconic acid on the retention of Eu (III), Am (III) and Th (IV) by calcite, *Applied Geochemistry*, 20 (2005) 2082-2096.
- [25] T. Stumpf, J. Tits, C. Walther, E. Wieland, T. Fanghänel, Uptake of trivalent actinides (curium (III)) by hardened cement paste: a time-resolved laser fluorescence spectroscopy study, *Journal of colloid and interface science*, 276 (2004) 118-124.
- [26] P. Mandaliev, R. Dähn, B. Wehrli, E. Wieland, Macro-and microspectroscopic study of Nd (III) uptake mechanisms in hardened cement paste, *Environmental science & technology*, 43 (2009) 8462-8468.
- [27] P. Mandaliev, T. Stumpf, J. Tits, R. Dähn, C. Walther, E. Wieland, Uptake of Eu (III) by 11 Å tobermorite and xonotlite: a TRLFS and EXAFS study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75 (2011) 2017-2029.
- [28] X. Gaona, R. Dähn, J. Tits, A.C. Scheinost, E. Wieland, Uptake of Np (IV) by C–S–H phases and cement paste: An EXAFS study, *Environmental science & technology*, 45 (2011) 8765-8771.
- [29] L. Duro, M. Altmaier, E. Holt, U. Mäder, F. Claret, B. Grambow, A. Idiart, A. Valls, V. Montoya, Contribution of the results of the CEBAMA project to decrease uncertainties in the Safety Case and Performance Assessment of radioactive waste repositories, *Applied Geochemistry*, 112 (2020) 104479.
- [30] R.G. Vasconcelos, B. Walkley, S. Day, C.C. Tang, H. Paraskevoulakos, L.J. Gardner, C.L. Corkhill, 18-month hydration of a low-pH cement for geological disposal of radioactive waste: The Cebama reference cement, *Applied Geochemistry*, 116 (2020) 104536.
- [31] B. Ma, J.L. Provis, D. Wang, G. Kosakowski, The essential role of cement-based materials in a radioactive waste repository, *npj Materials Sustainability*, 2 (2024) 21.
- [32] D. Rosa, F. Rizzo, T. Mangialardi, F. Medici, G. Caruso, L. Di Palma, F. Giannetti, Cementitious mortar for Intermediate and Low-Level Radioactive waste confinement: Matrix optimization and leaching, *Nuclear Engineering and Design*, 441 (2025) 114165.
- [33] J. Philip, S. Williams, Waste Management and Performance Assessment, *Performance Assessment of Concrete Structures and Engineered Barriers for Nuclear Applications: Conclusions of RILEM TC 226-CNM*, Springer 2016, pp. 63-79.
- [34] B. Lothenbach, G. Le Saout, M.B. Haha, R. Figi, E. Wieland, Hydration of a low-alkali CEM III/B–SiO₂ cement (LAC), *Cement and Concrete Research*, 42 (2012) 410-423.
- [35] A. Schöler, B. Lothenbach, F. Winnefeld, M. Zajac, Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder, *Cement and Concrete Composites*, 55 (2015) 374-382.
- [36] K. Adamczyk, M. Prémont-Schwarz, D. Pines, E. Pines, E.T. Nibbering, Real-time observation of carbonic acid formation in aqueous solution, *Science*, 326 (2009) 1690-1694.
- [37] A.B. Revert, K. De Weerd, K. Hornbostel, M.R. Geiker, Carbonation-induced corrosion: Investigation of the corrosion onset, *Construction and Building Materials*, 162 (2018) 847-856.
- [38] S.A. Bernal, J.L. Provis, D.G. Brice, A. Kilcullen, P. Duxson, J.S. Van Deventer, Accelerated carbonation testing of alkali-activated binders significantly underestimates service life: The role of pore solution chemistry, *Cement and Concrete Research*, 42 (2012) 1317-1326.
- [39] L. Diaz Caselles, B. Balsamo, V. Trincal, V. Benavent, M. Bertin, H. Lahalle, G. Samson, M. Cyr, Carbonation of alkali-activated materials: changes in mineralogical composition and pH, and qualitative estimation of corrosion risk, *Materials and Structures*, 58 (2025) 112.

- [40] S. von Greve-Dierfeld, B. Lothenbach, A. Vollpracht, B. Wu, B. Huet, C. Andrade, C. Medina, C. Thiel, E. Grunyaert, H. Vanoutrive, Understanding the carbonation of concrete with supplementary cementitious materials: a critical review by RILEM TC 281-CCC, *Materials and structures*, 53 (2020) 136.
- [41] K. Vercammen, M. Glaus, L.R. Van Loon, Complexation of Th (IV) and Eu (III) by α -isosaccharinic acid under alkaline conditions, *Radiochimica Acta*, 89 (2001) 393-402.
- [42] G. Kosakowski, U. Berner, E. Wieland, M. Glaus, C. Degueldre, Geochemical evolution of the L/ILW near-field, Paul Scherrer Institute (PSI), Villigen (Switzerland), 2014.
- [43] Y. Jo, K. Garbev, N. Çevirim-Papaioannou, O.D. Blanco, B. de Blochouse, M. Altmaier, X. Gaona, Solubility of niobium (V) in cementitious systems relevant for nuclear waste disposal: Characterization of the solubility-controlling solid phases, *Journal of Hazardous Materials*, 440 (2022) 129810.
- [44] Y. Jo, N. Çevirim-Papaioannou, K. Franke, M. Fuss, M. Pedersen, B. Lothenbach, B. de Blochouse, M. Altmaier, X. Gaona, Effect of ISA and chloride on the uptake of niobium (V) by hardened cement paste and CSH phases: Quantitative description and mechanistic understanding, *Cement and Concrete Research*, 172 (2023) 107233.
- [45] M. Glaus, L. Van Loon, S. Achatz, A. Chodura, K. Fischer, Degradation of cellulosic materials under the alkaline conditions of a cementitious repository for low and intermediate level radioactive waste: Part I: Identification of degradation products, *Analytica Chimica Acta*, 398 (1999) 111-122.
- [46] L. Testova, K. Nieminen, P.A. Penttilä, R. Serimaa, A. Potthast, H. Sixta, Cellulose degradation in alkaline media upon acidic pretreatment and stabilisation, *Carbohydrate polymers*, 100 (2014) 185-194.
- [47] L.R. Van Loon, M.A. Glaus, Experimental and theoretical studies on alkaline degradation of cellulose and its impact on the sorption of radionuclides, Paul Scherrer Inst., CH-5232 Villigen PSI (Switzerland), 1998.
- [48] I. Pavasars, Characterisation of organic substances in waste materials under alkaline conditions, Linköping University Electronic Press, 1999.
- [49] L. Van Loon, M. Glaus, A. Laube, S. Stallone, Degradation of cellulosic materials under the alkaline conditions of a cementitious repository for low-and intermediate-level radioactive waste. II. Degradation kinetics, *Journal of environmental polymer degradation*, 7 (1999) 41-51.
- [50] X. Gaona, V. Montoya, E. Colàs, M. Grivé, L. Duro, Review of the complexation of tetravalent actinides by ISA and gluconate under alkaline to hyperalkaline conditions, *Journal of Contaminant Hydrology*, 102 (2008) 217-227.
- [51] H. Rojo, X. Gaona, T. Rabung, R. Polly, M. García-Gutiérrez, T. Missana, M. Altmaier, Complexation of Nd (III)/Cm (III) with gluconate in alkaline NaCl and CaCl₂ solutions: Solubility, TRLFS and DFT studies, *Applied Geochemistry*, 126 (2021) 104864.
- [52] B. Kutus, C. Dudás, G. Peintler, I. Pálinkó, P. Sipos, Configuration-dependent complex formation between Ca (II) and sugar carboxylate ligands in alkaline medium: Comparison of L-gulonate with D-gluconate and D-heptaguconate, *Carbohydrate research*, 460 (2018) 34-40.
- [53] S. Chen, A.F. Abdel-Magied, L. Fu, M. Jonsson, K. Forsberg, Incorporation of strontium and europium in crystals of α -calcium isosaccharinate, *Journal of hazardous materials*, 364 (2019) 309-316.
- [54] K. Vercammen, Complexation of calcium, thorium and europium by α -isosaccharinic acid under alkaline conditions, ETH Zurich, 2000.
- [55] R. Dittmeyer, K. Winnacker, *Methodische Grundlagen, Chemische Technik: Prozesse und Produkte* (5th ed.), Wiley-VCH, Weinheim, 2006 (2004).
- [56] A. Tasi, X. Gaona, D. Fellhauer, M. Böttle, J. Rothe, K. Dardenne, R. Polly, M. Grivé, E. Colàs, J. Bruno, Thermodynamic description of the plutonium- α -D-isosaccharinic acid system I: Solubility, complexation and redox behavior, *Applied geochemistry*, 98 (2018) 247-264.

- [57] N. Çevirim-Papaioannou, Y. Jo, K. Franke, M. Fuss, B. de Blohouse, M. Altmaier, X. Gaona, Uptake of niobium by cement systems relevant for nuclear waste disposal: impact of ISA and chloride, *Cement and Concrete Research*, 153 (2022) 106690.
- [58] T. Kobayashi, T. Teshima, T. Sasaki, A. Kitamura, Thermodynamic model for Zr solubility in the presence of gluconic acid and isosaccharinic acid, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 54 (2017) 233-241.
- [59] L. Wang, E. Martens, D. Jacques, P. De Caniere, D. Mallants, J. Berry, Review of sorption values for the cementitious near field of a near-surface radioactive waste disposal facility, (2012).
- [60] D. Sugiyama, Chemical alteration of calcium silicate hydrate (C–S–H) in sodium chloride solution, *Cement and Concrete Research*, 38 (2008) 1270-1275.
- [61] P.W. Atkins, J. De Paula, *Physikalische chemie*, John Wiley & Sons 2013.
- [62] I. Grenthe, X. Gaona, A. Plyasunov, L. Rao, W. Runde, B. Grambow, R. Konings, A. Smith, E. Moore, Second update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium, (2020).
- [63] H. Geckeis, K. Röhlig, K. Mengel, *Chemie im Endlagersystem–Endlagerung radioaktiver Abfälle*, *Chemie in unserer Zeit*, 46 (2012) 282-293.
- [64] C.A.J. Appelo, D. Postma, *Geochemistry, groundwater and pollution*, CRC press 2004.
- [65] C.F. Baes, R.E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley 1976.
- [66] A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Marcel Dekker Inc., (1985).
- [67] P.L. Brown, C. Ekberg, *Hydrolysis of Metal Ions*, Wiley 2016.
- [68] I. Puigdomènech, E. Colàs, M. Grivè, I. Campos, D. García, A tool to draw chemical equilibrium diagrams using SIT: Applications to geochemical systems and radionuclide solubility, *MRS Online Proceedings Library*, 1665 (2014) 111-116.
- [69] B. Madé, W. Bower, S. Brassinnes, E. Colàs, L. Duro, P. Blanc, A. Lassin, L. Harvey, J. Begg, Recent developments in ThermoChimie–A thermodynamic database used in radioactive waste management, *Applied Geochemistry*, 180 (2025) 106273.
- [70] S. Ohira, T. Abe, Y. Iida, Effect of calcium on niobium solubility in alkaline solutions, *Radiochimica Acta*, 111 (2023) 525-531.
- [71] M. Altmaier, V. Neck, T. Fanghänel, Solubility of Zr (IV), Th (IV) and Pu (IV) hydrous oxides in CaCl₂ solutions and the formation of ternary Ca-M (IV)-OH complexes, *Radiochimica Acta*, 96 (2008) 541-550.
- [72] N. Çevirim-Papaioannou, I. Androniuk, S. Han, N. Ait Mouheb, S. Gaboreau, W. Um, X. Gaona, M. Altmaier, Sorption of beryllium in cementitious systems relevant for nuclear waste disposal: Quantitative description and mechanistic understanding, *Chemosphere*, 282 (2021) 131094.
- [73] V. Neck, M. Altmaier, T. Rabung, J. Lützenkirchen, T. Fanghänel, Thermodynamics of trivalent actinides and neodymium in NaCl, MgCl₂, and CaCl₂ solutions: Solubility, hydrolysis, and ternary Ca--M (III)--OH complexes, *Pure & Applied Chemistry*, 81 (2009).
- [74] M. Ochs, B. Lothenbach, C. Talerico, Support of Kd models and datasets for the retention of radionuclides in cementitious repositories, Andra, 2005.
- [75] W.M. Haynes, *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC press 2016.
- [76] IAEA, Radiological characterization of shut down nuclear reactors for decommissioning purposes, in: T.r.s.N. 389 (Ed.), International Atomic Energy Agency, Vienna, 1998.
- [77] I. Pointeau, C. Landesman, N. Coreau, N. Moisan, P. Reiller, Etude de la retention chimique des radionucléides Cs(I), Am(III), Zr(IV), Pu(IV), Nb(V), U(VI), Tc(IV) par les matériaux cimentaires dégradés, CEA/DEN/SAC Report RT DPC/SECR 03-037, (2004).
- [78] M. Brownsword, M. Manning, N. Pilkington, S. Williams, The effect of cellulose degradation products on the solubility and sorption of zirconium and the sorption of lead under cementitious repository conditions, AEA Technology Report AEAT/ENV/0549, (2002).

- [79] J. Tits, K. Iijima, E. Wieland, G. Kamei, The uptake of radium by calcium silicate hydrates and hardened cement paste, *Radiochimica Acta*, 94 (2006) 637-643.
- [80] T. Amaya, T. Chiba, K. Suzuki, C. Oda, H. Yoshikawa, M. Yui, Solubility of Sn (IV) oxide in dilute NaClO₄ solution at ambient temperature, *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 465 (1996) 751.
- [81] C. Oda, T. Amaya, Effects of Ligands on the Solubility of Tin, *JNC TN8400*, (1998) 98-001.
- [82] B. Lothenbach, M. Ochs, D. Hager, Thermodynamic data for the solubility of tin (IV) in aqueous cementitious environments, *Radiochimica Acta*, 88 (2000) 521-526.
- [83] F. Séby, M. Potin-Gautier, E. Giffaut, O.F.X. Donard, A critical review of thermodynamic data for inorganic tin species, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 (2001) 3041-3053.
- [84] D. Rai, M. Yui, H.T. Schaef, A. Kitamura, Thermodynamic model for SnO₂ (cr) and SnO₂ (am) solubility in the aqueous Na⁺-H⁺-OH⁻-Cl⁻-H₂O System, *Journal of solution chemistry*, 40 (2011) 1155-1172.
- [85] H. Gamsjaeger, T. Gajda, J. Sangster, S.K. Saxena, W. Voigt, J. Perrone, *Chemical Thermodynamics Vol. 12-Chemical Thermodynamics of tin*, (2012).
- [86] T. Gajda, P. Sipos, H. Gamsjäger, The standard electrode potential of the Sn⁴⁺/Sn²⁺ couple revisited, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 140 (2009) 1293-1303.
- [87] D.A. Kulik, T. Wagner, S.V. Dmytrieva, G. Kosakowski, F.F. Hingerl, K.V. Chudnenko, U.R. Berner, GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes, *Computational Geosciences*, 17 (2013) 1-24.
- [88] D.L. Parkhurst, C. Appelo, 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, 2013.
- [89] D.A. Kulik, G.D. Miron, B. Lothenbach, A structurally-consistent CASH+ sublattice solid solution model for fully hydrated CSH phases: thermodynamic basis, methods, and Ca-Si-H₂O core sub-model, *Cement and Concrete Research*, 151 (2022) 106585.
- [90] G.D. Miron, D.A. Kulik, Y. Yan, J. Tits, B. Lothenbach, Extensions of CASH+ thermodynamic solid solution model for the uptake of alkali metals and alkaline earth metals in CSH, *Cement and Concrete Research*, 152 (2022) 106667.
- [91] G.D. Miron, D.A. Kulik, B. Lothenbach, Porewater compositions of Portland cement with and without silica fume calculated using the fine-tuned CASH+ NK solid solution model, *Materials and Structures*, 55 (2022) 212.
- [92] P.M. May, M. Filella, Thermodynamic data for Sn (IV) species in aqueous solution: a matter of controversy and error, *Journal of solution chemistry*, 52 (2023) 754-761.
- [93] D. Rai, Comment on “Thermodynamic Data for Sn (iv) Species in Aqueous Solution: Matter of Controversy and Error”, *Journal of Solution Chemistry*, 52 (2023) 1386-1393.
- [94] J. Perl, J. Shin, J. Schümann, B. Faddegon, H. Paganetti, TOPAS: an innovative proton Monte Carlo platform for research and clinical applications, *Medical physics*, 39 (2012) 6818-6837.
- [95] B. Faddegon, J. Ramos-Méndez, J. Schuemann, A. McNamara, J. Shin, J. Perl, H. Paganetti, The TOPAS tool for particle simulation, a Monte Carlo simulation tool for physics, biology and clinical research, *Physica Medica*, 72 (2020) 114-121.
- [96] T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert, The highscore suite, *Powder diffraction*, 29 (2014) S13-S18.
- [97] M. Gao, D.C. Palmer, M.T. Dove, A new approach to molecular and lattice simulations with CrystalMaker® 11: M. Gao et al, *MRS Communications*, 15 (2025) 1007-1016.
- [98] G. using CrystalDiffact, a powder diffraction program for Mac and Windows. CrystalMaker Software Ltd, Oxford, England (www.crystallmaker.com).
- [99] S. Joint Committee on Powder Diffraction, Powder Diffraction Files, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA, 2001.
- [100] N. Huber, Retention of tin in cement systems, Karlsruhe Institute für Technologie, 2023.

- [101] M. Altmaier, V. Metz, V. Neck, R. Müller, T. Fanghänel, Solid-liquid equilibria of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (cr) and $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (cr) in the system $\text{Mg}-\text{Na}-\text{H}-\text{OH}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ at 25 °C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 (2003) 3595-3601.
- [102] M. Altmaier, Intercomparison of redox determination methods on designed and near-natural aqueous systems, KIT Scientific Publishing 2011.
- [103] M.A. López-García, Laia, L. Diaz Caselles, I. Canals, D. Durce, N. Palina, X. Gaona, N. Huber, R.E. Guidone, V. Montouillour, E. Coppens, F. Bocchese, Characterization of hardened cement pastes under carbonation-induced degradation: Relevance to waste repository barriers, *Construction and Building Materials*, in review (2026).
- [104] F. Heberling, V.L. Vinograd, R. Polly, J.D. Gale, S. Heck, J. Rothe, D. Bosbach, H. Geckeis, B. Winkler, A thermodynamic adsorption/entrapment model for selenium (IV) coprecipitation with calcite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 134 (2014) 16-38.
- [105] R. Polly, F. Heberling, B. Schimmelpfennig, H. Geckeis, Quantum chemical investigation of the selenite incorporation into the calcite (1014) surface, *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2017) 20217-20228.
- [106] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas *phys. rev.* 136, B864, (1964).
- [107] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical review*, 140 (1965) A1133.
- [108] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals, *Physical Review B*, 48 (1993) 13115.
- [109] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational materials science*, 6 (1996) 15-50.
- [110] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical review B*, 54 (1996) 11169.
- [111] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters*, 77 (1996) 3865.
- [112] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Physical review B*, 50 (1994) 17953.
- [113] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical review b*, 59 (1999) 1758.
- [114] W. Hummel, T. Thoenen, The PSI Chemical Thermodynamic Database 2020. Nagra Technical Report NTB 21-03, (2023).
- [115] Z. Zhou, H. Liu, J. Li, Y. Yan, G.D. Miron, B. Lothenbach, B. Xu, M. Fang, X. Tan, B. Ma, Thermodynamic modeling and mechanistic insights into Cu^{2+} sorption by CSH with different Ca/Si ratios, *Cement and Concrete Research*, 205 (2026) 108236.
- [116] Y. Yan, E. Bernard, G.D. Miron, D. Rentsch, B. Ma, K. Scrivener, B. Lothenbach, Kinetics of Al uptake in synthetic calcium silicate hydrate (CSH), *Cement and Concrete Research*, 172 (2023) 107250.
- [117] N. Huber, R.E. Guidone, X. Gaona, K. Garbev, M. López-García, L. Alcubierre, F. Bocchese, S. Brassinnes, M. Altmaier, H. Geckeis, Retention of niobium(V) by calcite and carbonated cement paste: Quantitative description and impact of isosaccharinic acid and chloride, *Cement and Concrete Research*, 197, 107952 (2025).
- [118] J. Kalkreuth, A. Ullrich, K. Garbev, D. Merz, P. Stemmermann, D. Stapf, Accelerated carbonation of hardened cement paste: Quantification of calcium carbonate via ATR infrared spectroscopy, *Journal of the American Ceramic Society*, 107 (2024) 2627-2640.
- [119] S. Gunasekaran, G. Anbalagan, Spectroscopic characterization of natural calcite minerals, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 68 (2007) 656-664.
- [120] S. Gunasekaran, G. Anbalagan, S. Pandi, Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure, *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, 37 (2006) 892-899.

- [121] P. Yu, R.J. Kirkpatrick, B. Poe, P.F. McMillan, X. Cong, Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-infrared spectroscopy, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (1999) 742-748.
- [122] A. Vidmer, G. Sclauzero, A. Pasquarello, Infrared spectra of jennite and tobermorite from first-principles, *Cement and Concrete Research*, 60 (2014) 11-23.
- [123] Y. Yan, S.-Y. Yang, G.D. Miron, I.E. Collings, E. L'Hôpital, J. Skibsted, F. Winnefeld, K. Scrivener, B. Lothenbach, Effect of alkali hydroxide on calcium silicate hydrate (CSH), *Cement and Concrete Research*, 151 (2022) 106636.
- [124] N.V. Vagenas, A. Gatsouli, C.G. Kontoyannis, Quantitative analysis of synthetic calcium carbonate polymorphs using FT-IR spectroscopy, *Talanta*, 59 (2003) 831-836.
- [125] F. Heberling, L. Paulig, Z. Nie, D. Schild, N. Finck, Morphology controls on calcite recrystallization, *Environmental Science & Technology*, 50 (2016) 11735-11741.
- [126] K. Garbev, G. Beuchle, M. Bornefeld, L. Black, P. Stemmermann, Cell dimensions and composition of nanocrystalline calcium silicate hydrate solid solutions. Part 1: synchrotron-based X-ray diffraction, *Journal of the American Ceramic Society*, 91 (2008) 3005-3014.
- [127] B. Lothenbach, D.A. Kulik, T. Matschei, M. Balonis, L. Baquerizo, B. Dilnesa, G.D. Miron, R.J. Myers, Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials, *Cement and Concrete Research*, 115 (2019) 472-506.
- [128] N. Huber, K. Garbev, R.E. Guidone, X. Gaona, F. Bocchese, S. Brassinnes, M. Altmaier, H. Geckeis, Chemistry of niobium(V) in alkaline aquatic carbonated systems: solubility phenomena and formation of ternary Ca-Nb(V)-OH/OH solid phases, *Applied Geochemistry*, in review (2026).
- [129] T. Yamaguchi, S. Ohira, K. Hemmi, L. Barr, A. Shimada, T. Maeda, Y. Iida, Consideration on modeling of Nb sorption onto clay minerals, *Radiochimica Acta*, 108 (2020) 873-877.
- [130] C. Talerico, M. Ochs, E. Giffaut, Solubility of niobium (V) under cementitious conditions: importance of Ca-niobate, *MRS Online Proceedings Library*, 824 (2004) 414-419.
- [131] A. Kitamura, JAEA-TDB-RN in 2020: Update of JAEA's thermodynamic database for solubility and speciation of radionuclides for performance assessment of geological disposal of high-level and TRU wastes, Tokai-mura (Japan). JAEA-Data/Code, 20 (2020).
- [132] B. Lothenbach, M. Ochs, H. Wanner, M. Yui, Thermodynamic data for the speciation and solubility of Pd, Pb, Sn, Sb, Nb and Bi in aqueous solution, (1999).
- [133] M. Filella, P.M. May, The aqueous solution thermodynamics of niobium under conditions of environmental and biological interest, *Applied Geochemistry*, 122 (2020) 104729.
- [134] I. Aleksandrov, Niobium in carbon dioxide solutions and considerations concerning migration of rare elements under hydrothermal conditions, *Geokhimiya*, (1967) 684-693.
- [135] N. Kotova, Experimental study of concentration dependence of Ta₂O₅ and Nb₂O₅ solubility in the alkaline and carbonate solutions at T= 550oC, P= 500 bar and low oxygen fugacity (Co-CoO buffer), *Vestn. Otd. nauk Zemle*, 3 (2011) NZ6055.
- [136] N. Kotova, Experimental study of concentration dependence of niobium oxide solubility in fluoride solutions at T= 550oC, P= 500 bar and low oxygen fugacity (Co-CoO buffer), *Vestn. Otd. nauk Zemle*, 4 (2012).
- [137] B. Lafuente, R.T. Downs, H. Yang, N. Stone, T. Armbruster, R.M. Danisi, The power of databases: the RRUFF project, *Highlights in mineralogical crystallography*, 1 (2015) 25.
- [138] B.C. Chakoumakos, Systematics of the pyrochlore structure type, ideal A₂B₂X₆Y, *Journal of Solid State Chemistry*, 53 (1984) 120-129.
- [139] M. Glerup, O.F. Nielsen, F.W. Poulsen, The structural transformation from the pyrochlore structure, A₂B₂O₇, to the fluorite structure, AO₂, studied by Raman spectroscopy and defect chemistry modeling, *Journal of Solid State Chemistry*, 160 (2001) 25-32.
- [140] R.C. Ewing, W.J. Weber, J. Lian, Nuclear waste disposal—Pyrochlore (A₂B₂O₇): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides, *Journal of Applied Physics*, 95 (2004) 5949-5971.

- [141] D. Atencio, M.B. Andrade, A.G. Christy, R. Gieré, P.M. Kartashov, The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature, *The Canadian Mineralogist*, 48 (2010) 673-698.
- [142] R.A. McCauley, Infrared-absorption characteristics of the pyrochlore structure, *JOSA*, 63 (1973) 721-725.
- [143] P. Zietlow, T. Beirau, B. Mihailova, L.A. Groat, T. Chudy, A. Shelyug, A. Navrotsky, R.C. Ewing, J. Schlüter, R. Škoda, Thermal annealing of natural, radiation-damaged pyrochlore, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 232 (2017) 25-38.
- [144] C.E. Reissner, V. Roddatis, U. Bismayer, A. Schreiber, H. Pöllmann, T. Beirau, Mechanical and structural response of radiation-damaged pyrochlore to thermal annealing, *Materialia*, 14 (2020) 100950.
- [145] G. Sattonnay, S. Moll, L. Thomé, C. Decorse, C. Legros, P. Simon, J. Jagielski, I. Jozwik, I. Monnet, Phase transformations induced by high electronic excitation in ion-irradiated $\text{Gd}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_7$ pyrochlores, *Journal of Applied Physics*, 108 (2010).
- [146] J.P. Cummings, S.H. Simonsen, The crystal structure of calcium niobate (CaNb_2O_6), *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 55 (1970) 90-97.
- [147] M.M.M. Haring, A.M. McDonald, Charleshatchettite, $\text{CaNb}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from Mont Saint-Hilaire, Québec, Canada: Description, crystal-structure determination, and origin, *American Mineralogist*, 102 (2017) 2333-2340.
- [148] G.Y. Ivanyuk, V.N. Yakovenchuk, T.L. Panikorovskii, N. Konoplyova, Y.A. Pakhomovsky, A.V. Bazai, V.N. Bocharov, S.V. Krivovichev, Hydroxynatropyrochlore, $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH})$, a new member of the pyrochlore group from the Kovdor phosphorite-carbonatite pipe, Kola Peninsula, Russia, *Mineralogical Magazine*, 83 (2019) 107-113.
- [149] J.L. Jambor, HOCHELAGAITE, A NEW CALCIUM_NIOBIUM OXIDE MINER. AL FROM MONTREAL, QUEBEC, *Canadian Mineralogist*, 24 (1986) 449-254.
- [150] M.M.M. Haring, A.M. McDonald, Franconite, $\text{NaNb}_2\text{O}_5(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: Structure determination and the role of H bonding, with comments on the crystal chemistry of franconite-related minerals, *Mineralogical Magazine*, 78 (2014) 591-607.
- [151] T.S. Ercit, F.C. Hawthorne, P. Cerny, The structural chemistry of kalipyrochlore, a "hydropyrochlore", *Canadian Mineralogist*, 32 (1994) 415-415.
- [152] A. Safiannikoff, Un nouveau minéral de niobium, *Bulletin des Séances de Académie Royal des Sciences d'Ostre-Mer* 1959.
- [153] D. Groult, C. Michel, B. Raveau, Sur de nouveaux pyrochlores lacunaires d'ions bivalents synthetises par echanges d'ions, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 37 (1975) 2203-2205.
- [154] A.A. Coelho, TOPAS7 Technical reference manual, 2020.
- [155] F. Heberling, B. Brendebach, D. Bosbach, Neptunium (V) adsorption to calcite, *Journal of contaminant hydrology*, 102 (2008) 246-252.
- [156] X. Zhang, J. Guo, S. Wu, F. Chen, Y. Yang, Divalent heavy metals and uranyl cations incorporated in calcite change its dissolution process, *Scientific Reports*, 10 (2020) 16864.
- [157] E. Elzinga, R. Reeder, X-ray absorption spectroscopy study of Cu^{2+} and Zn^{2+} adsorption complexes at the calcite surface: Implications for site-specific metal incorporation preferences during calcite crystal growth, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 (2002) 3943-3954.
- [158] T. Stumpf, M.M. Fernandes, C. Walther, K. Dardenne, T. Fanghänel, Structural characterization of Am incorporated into calcite: A TRLS and EXAFS study, *Journal of colloid and interface science*, 302 (2006) 240-245.
- [159] S. Hellebrandt, S. Hofmann, N. Jordan, A. Barkleit, M. Schmidt, Incorporation of Eu (III) into calcite under recrystallization conditions, *Scientific reports*, 6 (2016) 33137.
- [160] Y. Tang, E.J. Elzinga, Y.J. Lee, R.J. Reeder, Coprecipitation of chromate with calcite: batch experiments and X-ray absorption spectroscopy, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71 (2007) 1480-1493.

- [161] A.R. Chakhmouradian, E.P. Reguir, R.D. Kressall, J. Crozier, L.K. Pisiak, R. Sidhu, P. Yang, Carbonatite-hosted niobium deposit at Aley, northern British Columbia (Canada): Mineralogy, geochemistry and petrogenesis, *Ore Geology Reviews*, 64 (2015) 642-666.
- [162] S. Baker, R. McCrohon, P. Oliver, N. Pilkington, The sorption of niobium, tin, iodine and chlorine onto Nirex reference vault backfill, *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 333 (1993) 719.
- [163] Y. Tachi, M. Mihara, T. Suyama, Data acquisition for radionuclide sorption on barrier materials for performance assessment of geological disposal of TRU wastes, *Japan Atomic Energy Agency*, 2020.
- [164] M.R. González-Siso, X. Gaona, L. Duro, M. Altmaier, J. Bruno, Thermodynamic model of Ni (II) solubility, hydrolysis and complex formation with ISA, *Radiochimica Acta*, 106 (2018) 31-45.
- [165] T. Kobayashi, T. Sasaki, Solubility of Zr (OH)₄ (am) and the Formation of Zr (IV) Carbonate Complexes in Carbonate Solutions Containing 0.1–5.0 mol·dm⁻³ NaNO₃, *Journal of Solution Chemistry*, 46 (2017) 1741-1759.
- [166] A. Tasi, X. Gaona, T. Rabung, D. Fellhauer, J. Rothe, K. Dardenne, J. Lützenkirchen, M. Grive, E. Colas, J. Bruno, Plutonium retention in the isosaccharinate–cement system, *Applied Geochemistry*, 126 (2021) 104862.
- [167] C. Peiffert, C. Nguyen-Trung, D. Palmer, J.-P. Laval, E. Giffaut, Solubility of B-Nb₂O₅ and the hydrolysis of niobium (V) in aqueous solution as a function of temperature and ionic strength, *Journal of solution chemistry*, 39 (2010) 197-218.
- [168] N. Huber, Retention of niobium(V) and zirconium(V) in cement systems, *Karlsruher Institute für Technologie*, 2022.
- [169] N. Huber, R.E. Guidone, X. Gaona, R. Polly, F. Heberling, F. Bocchese, S. Brassinnes, M. Altmaier, H. Geckeis, Retention of radium(II) by calcite in the absence and presence of isosaccharinic acid and NaCl: a wet-chemistry and DFT study, internal review, (2026).
- [170] R.E. Guidone, N. Huber, F. Heberling, T. Sittel, N. Palina, F. Bocchese, S. Brassinnes, M. Altmaier, X. Gaona, Uptake of H¹⁴CO₃²⁻/H¹⁴CO₃⁻ by calcite: impact of ISA and chloride, *RSC advances*, 15 (2025) 38762-38773.
- [171] J. Zachara, C. Cowan, C. Resch, Sorption of divalent metals on calcite, *Geochimica et cosmochimica acta*, 55 (1991) 1549-1562.
- [172] Ö. Tunusoglu, T. Shahwan, A. Eroglu, Retention of aqueous Ba²⁺ ions by calcite and aragonite over a wide range of concentrations: Characterization of the uptake capacity, and kinetics of sorption and precipitate formation, *Geochemical Journal*, 41 (2007) 379-389.
- [173] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Foundations of Crystallography*, 32 (1976) 751-767.
- [174] A.A. Rouff, E.J. Elzinga, R.J. Reeder, N.S. Fisher, The influence of pH on the kinetics, reversibility and mechanisms of Pb (II) sorption at the calcite-water interface, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69 (2005) 5173-5186.
- [175] A.A. Rouff, E.J. Elzinga, R.J. Reeder, N.S. Fisher, The effect of aging and pH on Pb (II) sorption processes at the calcite– water interface, *Environmental science & technology*, 40 (2006) 1792-1798.
- [176] E.J. Elzinga, A.A. Rouff, R.J. Reeder, The long-term fate of Cu²⁺, Zn²⁺, and Pb²⁺ adsorption complexes at the calcite surface: An X-ray absorption spectroscopy study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70 (2006) 2715-2725.
- [177] T. Holland, D. Lee, Radionuclide getters in cement, *Cement and concrete research*, 22 (1992) 247-258.
- [178] Y. Yoshida, H. Yoshikawa, T. Nakanishi, Partition coefficients of Ra and Ba in calcite, *Geochemical Journal*, 42 (2008) 295-304.

- [179] E. Colàs, M. Grivé, J. Olmeda, I. Campos, J. Bruno, Reduction of radionuclide uptake in hydrated cement systems by organic complexing agents: Selection of reduction factors and, (2014).
- [180] M. Ochs, D. Hager, S. Helfer, B. Lothenbach, Solubility of radionuclides in fresh and leached cementitious systems at 22 C and 50 C, MRS Online Proceedings Library (OPL), 506 (1997) 773.
- [181] A. Mancini, E. Wieland, G. Geng, B. Lothenbach, B. Wehrli, R. Dähn, Fe (II) interaction with cement phases: Method development, wet chemical studies and X-ray absorption spectroscopy, Journal of colloid and interface science, 588 (2021) 692-704.
- [182] J. Tits, T. Fujita, M. Harfouche, R. Dähn, M. Tsukamoto, E. Wieland, Radionuclide uptake by calcium silicate hydrates: Case studies with Th (IV) and U (VI), (2014).
- [183] J. Tits, T. Fujita, M. Tsukamoto, E. Wieland, Uranium (VI) uptake by synthetic calcium silicate hydrates, MRS Online Proceedings Library, 1107 (2008) 467.

6 Anhang

Tabelle A 1: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der karbonatisierten CEM I-Paste [117].

Anpassungskriterien: R-Werte	
Rexp: 2,96 Rwp: 7,43 Rp: 5,18 GOF: 2,51	
Durbin-Watson-Statistik: 0,21	
Quantitative Analyse K-Faktor	
Probe-MAC*	73,10 (cm ² /g)
K-Faktor	874,000
Phase	Gewichtsanteil
Calcit	66,8(2)
Quarz	0,62(8)
Monocarbonat	0,12(5)
Gips	1,65(9)
Larnit	1,7(2)
Brownmillerit	0,28(7)
Mg-Al LDH**	1,6(3)
Katoit	0,2(1)
Anhydrit	0,6(1)
Amorpher Anteil	25,4(5)
Calcit: CaCO₃ Parameter	
R-Bragg	3,278
LAC***	200,59(6) 1/cm
Kristalldichte	2,7126(8) g/cm ³
Größe der kohärenten Streudomänen	
Doppel-Voigt-Ansatz	
Kristallgröße Lorentzian	191(5) nm
Kristallgröße Gauß	117(3) nm
LVol-IB	67(1) nm
LVol-FWHM	76(1) nm

* Massenabsorptionskoeffizient

** Geschichtetes Doppelhydroxid

*** Linearer Absorptionskoeffizient

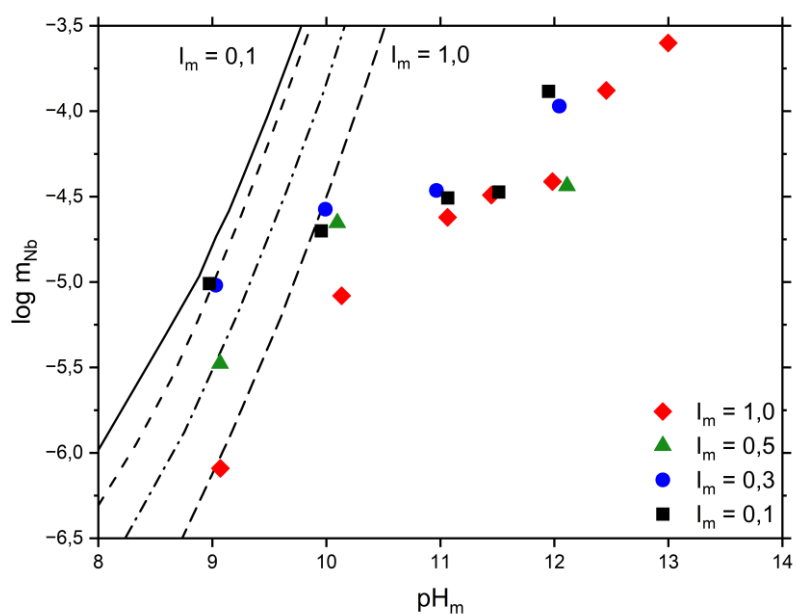


Abbildung A 1: Experimentelle (Symbole) und berechnete (Linien) Löslichkeit von $\text{B-Nb}_2\text{O}_5(\text{cr})$ als Funktion von pH_m bei $T = 25\text{ °C}$ und verschiedenen Ionenstärken (0,1; 0,3; 0,5 und 1,0 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$). Modifiziert von Peiffert *et al.* [167].

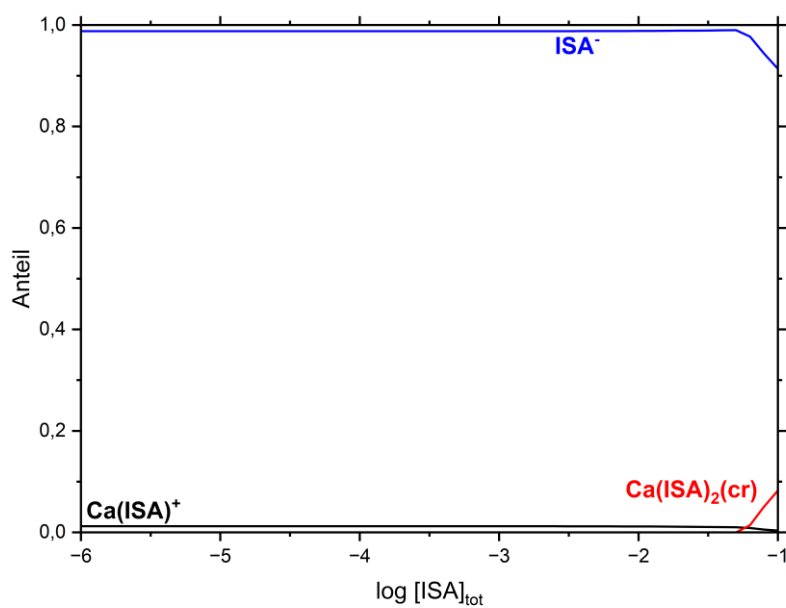


Abbildung A 2: Wässrige Speziation von ISA bei $\text{pH} = 8,3$ und $[\text{C}]_{\text{tot}} = 1,21 \cdot 10^{-3}\text{ M}$. Thermodynamische Berechnungen wurden unter Verwendung der ThermoChimie-Datenbank durchgeführt [69].

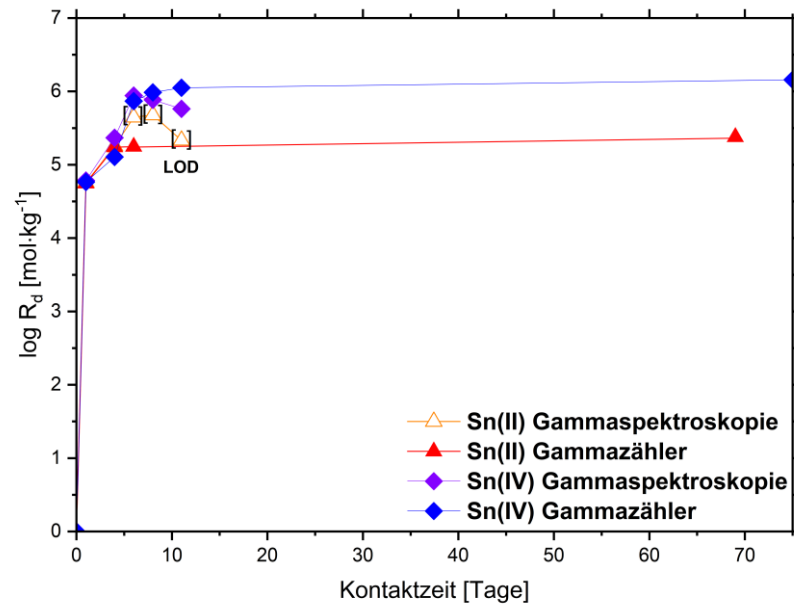


Abbildung A 3: Sorptionskinetik der C-S-H-Phase 1,5 in Bezug auf das Verteilungsverhältnis R_d für Sn(II) (blau) und Sn(IV) (rot). Leere Symbole entsprechen R_d -Werten, die mittels Gammapektroskopie ermittelt wurden, und gefüllte Symbole entsprechen Werten, die mit einem Gammazähler ermittelt wurden. Die Werte in Klammern entsprechen der Nachweisgrenze (unter Berücksichtigung der verwendeten Verdünnungen) [100].

7 Publikationsliste

Publiziert:

N. Huber, R. E. Guidone, X. Gaona, K. Garbev, M. López.García, L. Alcubierre, F. Bocchese, S. Brassinnes, M. Altmaier, H. Geckeis, Retention of niobium(V) by calcite and carbonated cement paste: quantitative description and impact of isosaccharinic acid and chloride, Cement and Concrete Research 197, 107952, **2025**.

Eingereicht (in peer review):

N. Huber, K. Garbev, R. E. Guidone, X. Gaona, F. Bocchese, S. Brassinnes, M. Altmaier, H. Geckeis, Chemistry of niobium(V) in alkaline aquatic carbonated systems: solubility phenomena and formation of ternary Ca-Nb(V)-O/OG solid phases, Applied Geochemistry (VSI Migration 2025), **2026**.

In der internen Überprüfung:

N. Huber R. E. Guidone, X. Gaona, R. Polly, F. Heberling, F. Bocchese, S. Brassinnes, M. Altmaier, H. Geckeis, Coupling sorption experiments and density functional theory to elucidate radium retention by calcite, **2026**.

N. Huber, N. Çevirim-Papaioannou. X. Gaona, K. Garbev, D. Miron K. Dardenne, M. Altmaier, H. Geckeis, Solubility, redox behavior and sorption of Sn(II) and Sn(IV) in cement systems, **2026**.

N. Huber, R. E. Guidone, X. Gaona, K. Garbev, M. López.García, L. Alcubierre, F. Bocchese, S. Brassinnes, M. Altmaier, H. Geckeis, Retention of niobium(V) by carbonated cement paste: quantitative description and impact of isosaccharinic acid and chloride.

Teilnahme an Konferenzen als Erstautor:

Vorträge:

2024:

29. Koordinierungsgespräch KIT/INE – PSI/LES - Villigen (Schweiz) – Uptake of Nb by calcite and cementitious materials

Jahrestagung der Fachgruppe Nuklearchemie – Karlsruhe (Deutschland) – Solubility, redox behavior and sorption of Sn(II) and Sn(IV) in cement systems

2025:

19th International Conference on the Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere (Migration) – New Orleans (USA) - Impact of ISA and chloride on the uptake of Nb(V) by calcite and carbonated cement paste

2026:

31. Koordinierungsgespräch KIT/INE – PSI/LES - Villigen (Schweiz) – Redox chemistry and retention of Sn by cementitious systems: Wet-chemistry experiments and modelling

Poster:

2024:

10th International Conference on Nuclear and Radiochemistry (NRC) – Brighton (United Kingdom) - Impact of ISA and chloride on the uptake of Nb(V) by calcite and carbonated cement paste

ATAS-AnXAS 2024 – 2nd Joint Workshop – Karlsruhe (Deutschland) - Retention of Sn in reducing cement systems

2025:

19th International Conference on the Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere (Migration) – New Orleans (USA) - Impact of ISA and NaCl on the uptake of Ra(II) by calcite