

# **Einfluss von Gammastrahlung auf die Sorptionsfähigkeit von Organotonen für Iod**

Diplomarbeit

von

Florian Jeschke

geboren am 15.09.1980 in Neustadt am Rbge.

durchgeführt am

Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie

Leibniz Universität Hannover

in der Zeit von Januar 2006 bis Februar 2007

## Zusammenfassung

Die Sicherheit von Endlagern für radioaktive Abfälle basiert auf dem so genannten Multibarrieren-Konzept, bei dem verschiedene Schichten von Materialien den Einschluss der radioaktiven Stoffe sicherstellen sollen. Eine dieser Barrieren, die geotechnische Barriere, besteht aus einem Versatzmaterial, mit dem der Raum zwischen Abfallbehälter und Wirtsgestein verfüllt wird. Dieses Material muss seine Barrierefunktion auch unter den dort herrschenden Bedingungen, wie hohen Drücken, erhöhten Temperaturen und Einwirkung ionisierender Strahlung erfüllen können.

Als Materialien für die geotechnische Barriere kommen so genannte Organotone in Frage, weil sie ein gutes Sorptionsvermögen für Anionen besitzen. In dieser Arbeit wird untersucht, ob sich das Sorptionsvermögen für Anionen als Folge von Gamma-Bestrahlung verändert. Dazu werden drei verschiedene Organotone mit einer Co-60-Quelle bestrahlt und das Sorptionsvermögen in Abhängigkeit von der absorbierten Dosis untersucht. Zusätzlich werden charakteristische Merkmale, wie Zwischenschichtabstände und Kohlenstoffgehalte der bestrahlten Organotone bestimmt, um mögliche Veränderungen an den Organotonen erkennen zu können.

Die Untersuchungen zeigen, dass das Sorptionsvermögen der Organotone mit zunehmender Bestrahlungsdosis geringer wird, für die drei Materialien jedoch in unterschiedlichem Maße. Der strahlenunempfindlichste Organoton verliert bei der maximal in einem Endlager erwarteten Gammastrahlendosis weniger als 10% seines ursprünglichen Sorptionsvermögens. Änderungen in den Zwischenschichtabständen werden nicht beobachtet. Bei höheren Dosen deuten Farbveränderungen und eine geringe Abnahme des Kohlenstoffgehalts auf Umsetzungen des organischen Materials und in Verbindung mit intensiver Geruchsentwicklung auf die Bildung von flüchtigen Kohlenstoffverbindungen hin. Die ausschlaggebende Veränderung der Organotone, die für die Abnahme der Sorptionsfähigkeit verantwortlich ist, bleibt allerdings noch unklar und bedarf weiterer Untersuchungen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>MATERIAL UND METHODEN</b> .....	<b>9</b>
2.1	TONE UND ORGANOTONE.....	9
2.1.1	<i>Bentonit</i> .....	9
2.1.2	<i>Organotone</i> .....	11
2.1.3	<i>Herstellung von Organotonen</i> .....	13
2.2	BESTRAHLUNG DURCH GAMMASTRAHLEN.....	15
2.2.1	<i>Wechselwirkungen von Gammastrahlung mit Materie</i> .....	15
2.2.2	<i>Bestrahlungsquelle</i> .....	21
2.2.3	<i>Berechnung der Dosen</i> .....	22
2.2.4	<i>Berechnung der Abschirmung</i> .....	24
2.2.5	<i>Berücksichtigung der Geometrie der Ständer</i> .....	27
2.3	BATCHVERSUCH.....	31
2.3.1	<i>Berechnung der Sorption und Desorption aus der Aktivität der Lösungen</i> ...	34
2.3.2	<i>Unsicherheiten der Sorptionsmessung</i> .....	36
2.3.3	<i>Bestimmung des Wassergehalts der Tone</i> .....	41
2.3.4	<i>Ergebnisse der Wassergehaltsbestimmung</i> .....	43
2.3.5	<i>Zeitlicher Verlauf der Wasseraufnahme</i> .....	45
2.4	PHOTOMETRIE.....	47
2.5	BESTIMMUNG DES KOHLENSTOFFGEHALTS DURCH VERASCHUNG.....	48
2.6	BESTIMMUNG DER ZWISCHENSCHICHTABSTÄNDE DER ORGANOTONE.....	51
<b>3</b>	<b>ERGEBNISSE</b> .....	<b>55</b>
3.1	PHÄNOMENOLOGISCHE BESCHREIBUNG.....	55
3.2	ERGEBNISSE DER SORPTIONSMESSUNG.....	55
3.3	ERGEBNISSE DER MESSUNG VON PH-WERT UND REDOX-POTENTIAL.....	58
3.4	ERGEBNISSE DER PHOTOMETRIE.....	62
3.4.1	<i>Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen</i> .....	65
3.5	ERGEBNISSE DER VERASCHUNGSANALYSE.....	67
3.6	ERGEBNISSE DER RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE.....	68
3.7	NACHWEIS VON ALDEHYDEN.....	71
3.8	UNTERSCHIEDE DER BELEGUNGSBESTIMMUNG.....	73
<b>4</b>	<b>DISKUSSION</b> .....	<b>77</b>
4.1	DISKUSSION DER ERGEBNISSE.....	77
4.2	SCHLUSSFOLGERUNGEN.....	85
<b>5</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>87</b>
<b>ANHANG</b> .....		<b>91</b>
A	DIAGRAMME DER SORPTIONSMESSUNG MIT UNSICHERHEITEN.....	91
B	DIAGRAMME ZUR DESORPTION.....	98
C	ERGEBNISSE DER REDOXPOTENTIALMESSUNG.....	105
D	KALIBRIERMESSUNGEN FÜR DIE PHOTOMETRIE.....	107
<b>DANKSAGUNG</b> .....		<b>110</b>
<b>EIGENSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG</b> .....		<b>111</b>

# 1 Einleitung

In Endlagern für radioaktive Abfälle sollen die in Kernkraftwerken und anderen Anlagen anfallenden radioaktiven Stoffe, wie abgebrannte Brennelemente und andere hochradioaktive, Wärme entwickelnde Abfälle, so eingelagert werden, dass auch in ferner Zukunft keine Gefahr für Menschen und Umwelt entsteht. Es ist vorgesehen, diese Endlager in tiefen geologischen Formationen anzulegen (AkEnd, 2002). Um die radioaktiven Abfälle dauerhaft sicher einzuschließen, ist ein so genanntes Multibarrieren-Konzept geplant (Abb. 1.1) (Czurda, 1996; BMI, 1983). Die erste Barriere ist eine technische Barriere, die mit der Abfallmatrix und der Verpackung verwirklicht wird. Die Matrix besteht aus den in Glas oder, bei Abfällen mit geringerer Radioaktivität, in Zement gegossenen radioaktiven Stoffen, die von einem Stahlbehälter umschlossen werden (das schwedische und das finnische Endlagerkonzept sehen zusätzlich einen Kupferbehälter als Ummantelung vor). Durch Korrosion kann der Behälter aber irgendwann undicht werden, und radioaktive Stoffe können nach Auswaschung aus der Matrix austreten. Die zweite Barriere ist die so genannte geotechnische Barriere. Dies ist das Füllmaterial, mit dem der Raum zwischen Abfallbehälter und Wirtsgestein ausgefüllt wird. Abhängig vom Wirtsgestein können verschiedene Materialien zum Einsatz kommen. Bei Ton oder Granit als Wirtsgestein ist die Verwendung von Bentonit vorgesehen, bei Endlagern in Steinsalz wird Salzgrus vorgeschlagen (BGR, 2006). Das Wirtsgestein bildet schließlich die letzte Barriere für den radioaktiven Abfall und wird geologische Barriere genannt. Die möglichen Wirtsgesteine Salz, Ton und Granit bieten unterschiedliche Vor- und Nachteile. In Deutschland scheidet Granit als Wirtsgestein für hochradioaktiven Abfall allerdings aus, da es keine ausreichend große Gesteinsformation ohne Klüfte gibt (BGR, 2006). Durch diese Klüfte steigt die Durchlässigkeit des Wirtsgesteins stark an, und Grundwasser würde den Abfallbehälter schneller erreichen. Außerdem würden austretende radioaktive Stoffe schlechter zurückgehalten. Nach den derzeitigen

Konzeptionen soll das Barriersystem den radioaktiven Abfall für einen Zeitraum von etwa einer Million Jahren einschließen (AkEnd, 2002).

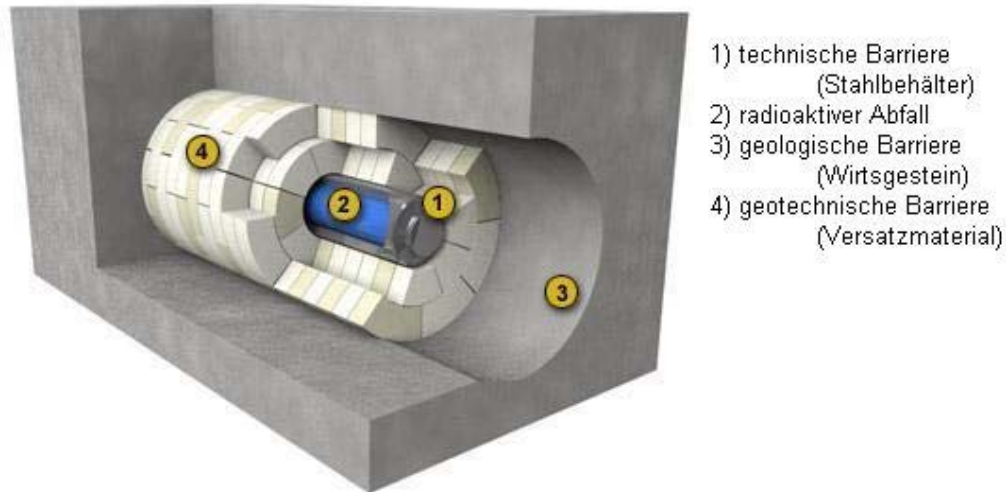


Abb. 1.1: Schematische Darstellung des Multibarrierensystems (nach [http://www.grimseil.com/febex/febex\\_intro\\_1.htm](http://www.grimseil.com/febex/febex_intro_1.htm)).

Die geotechnische Barriere hat mehrere Aufgaben zu erfüllen. Sie soll die Korrosion des Abfallbehälters verzögern, indem der Transport von Wasser an die Behälteroberfläche verlangsamt wird (Buscher et al., 1988). Hierzu eignet sich zum Beispiel Bentonit, der im verdichteten Zustand eine sehr geringe Wasserleitfähigkeit hat und ein hohes Quellvermögen besitzt, wodurch eventuell entstehende Risse selbst repariert werden. Zum anderen soll der Behälter vor mechanischen Belastungen geschützt werden, die durch Bewegungen im Wirtsgestein entstehen. Auch hier bietet sich Bentonit an, da er sehr plastisch ist. Eine weitere Aufgabe ist die Rückhaltung von gelösten radioaktiven Stoffen, wenn nach Korrosion des Behälters schließlich doch Leckagen auftreten. Es gibt Rechenmodelle, nach denen, sollte die geotechnische Barriere Grundwasser ausgesetzt sein, dieses die Behälter nach ca. 200 Jahren erreichen wird, und diese dann nach ca. 1000 Jahren undicht werden (Buscher et al., 1988). Da Bentonit eine sehr hohe Kationenaustauschkapazität hat, ist er sehr gut geeignet, mobilisierte Radionuklide, die als Kationen vorliegen, zurückzuhalten. Dagegen können Anionen deutlich schlechter zurückgehalten werden, weil Tone praktisch keine Bindungsplätze für Anionen haben. Bei der Diffusion in Bentonit liegt

die Durchlässigkeit für Anionen ein bis drei Größenordnungen höher als die für Kationen (Madsen, 1998). Unter den Radionukliden, die als Anionen vorliegen, treten zum Beispiel Se-79, Tc-99, Cl-36 und I-129 mit Halbwertszeiten von  $10^4$ - $10^7$  Jahren auf. Anionen können allerdings von organisch modifizierten Tonen, so genannten Organotonen, sorbiert werden, die in der vorliegenden Arbeit untersucht werden (Bors et al., 2000).

Bei der Wahl des Verfüllmaterials ist allerdings nicht nur das Rückhaltevermögen einer geotechnischen Barriere unter Laborbedingungen zu beachten, sondern auch die Funktionstüchtigkeit unter den Bedingungen zu berücksichtigen, denen das Material im Endlager ausgesetzt ist. Das Material unterliegt für lange Zeit vor allem der Einwirkung von Gammastrahlung aus den Abfallgebänden, bevor es überhaupt radioaktive Stoffe zurückhalten muss. Zu Beginn der Einlagerung liegt die Dosisrate an der Oberfläche der Behälter zwischen ca.  $2 \text{ Gy h}^{-1}$  und  $10 \text{ Gy h}^{-1}$ , abhängig von der Zusammensetzung der eingelagerten radioaktiven Stoffe (Smailos, 1997; Plötze, 2001). Bis die Stahlbehälter nach ca. 1000 Jahren undicht werden, wird für das US-amerikanische Endlagerkonzept eine maximale Gesamtdosis von ca. 660 kGy aus Gammastrahlung erwartet. Nach dem Austreten der Radionuklide aus dem Stahlbehälter ist die geotechnische Barriere zusätzlich Alpha- und Betastrahlung ausgesetzt. Die Dosis an der Oberfläche des Behälters, die dann aus Alphastrahlung entsteht, wird auf ca. 140 MGy geschätzt (Reed, 1985). In dieser Arbeit wird nur der Einfluss von Gammastrahlung auf das Verfüllmaterial untersucht. Die geotechnische Barriere darf durch diese Bestrahlung ihr Rückhaltevermögen nicht verlieren. Neben der Strahlung ist das Material auch hohen Temperaturen ausgesetzt, die zum einen durch die Einlagerung in großer Tiefe und zum anderen durch den radioaktiven Zerfall und die ionisierende Strahlung entstehen. Diese Temperatur lässt sich verringern, indem die Zeit verlängert wird, die der Abfall zwischengelagert wird. Für Endlager mit Ton als geotechnischer Barriere wird eine Temperatur von nicht mehr als  $100^\circ\text{C}$  an der Behälterwand angestrebt, da bei höheren Temperaturen interlamellares Wasser freige-

setzt wird, wodurch das Quellvermögen des Tons negativ beeinflusst wird (BGR, 2006; Kienzler et al., 2003).

Welchen Einfluss Strahlung auf Tonminerale und deren Eignung als Versatzmaterial hat, ist bereits in einigen Arbeiten untersucht worden. So ist beispielsweise die Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  durch ionisierende Strahlung beobachtet worden (Gournis et al., 2000; Plötze et al., 2003). Die Reduktion entsteht durch das bei der Radiolyse von Wasser frei werdende Wasserstoffatom. Dieses Atom ist klein genug, um in das Kristallgitter einzudringen und dort das Eisen zu reduzieren. Dagegen sind keine signifikanten Veränderungen in der spezifischen Oberfläche und in der Kationenaustauschkapazität bestrahlter Tone festgestellt worden (Plötze et al., 2001). Messungen des Zwischenschichtabstandes zeigen, dass dieser bei Bestrahlung konstant bleibt, was bedeutet, dass nur ein geringer Teil des Wassers in der Zwischenschicht der Radiolyse unterliegt (Gournis et al., 2000). Weiterhin ist beobachtet worden, dass durch Gammastrahlung paramagnetische Defekte durch Veränderungen am Kristallgitter im Ton entstehen können (Gournis et al., 2001). Auch die Wanderung von kleinen Kationen, wie  $\text{Li}^+$ , aus der Zwischenschicht in das Kristallgitter gilt als Strahleneffekt (Gournis et al., 2001).

Generell werden die Veränderungen am Ton durch ionisierende Strahlung als gering eingeschätzt und Ton als ein hervorragendes Verfüllmaterial in der Endlagertechnik angesehen (Madsen, 1998; Plötze et al. 2002, Negron et al. 2002).

Diese Ergebnisse aus Untersuchungen an Tonmineralen lassen sich allerdings nicht ohne weiteres auf Organotone übertragen, da in den Zwischenschichten statt der anorganischen Kationen teilweise organische Kationen und Moleküle eingelagert sind.

Für die in dieser Arbeit untersuchten Organotone gibt es bisher nur sehr wenige Arbeiten zu Strahleneffekten. Lediglich Mößbauerspektroskopie und Röntgendiffraktometriemessungen sind an bestrahlten Organotonen durchgeführt worden (Gournis et al., 2000). Dabei ist, wie beim unbehandelten Ton, eine Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  gemessen und eine geringe Ände-

rung des Zwischenschichtabstandes, die durch Umordnung der organischen Moleküle entsteht, festgestellt worden. Die bisher maximal experimentell angewandte Bestrahlungsdosis liegt bei 421 kGy und somit unter der im Endlager erwarteten Dosis (Gournis et al., 2000). Einflüsse der Gammastrahlung auf das Sorptionsverhalten von Organotonen sind bisher noch nicht untersucht worden. Untersuchungen zur Temperatureinwirkung auf das Sorptionsvermögen von Organotonen zeigen allerdings, dass durch steigende Wärmeeinwirkung das Sorptionsvermögen für Anionen negativ beeinflusst wird (Riebe et al., 2005). Diese Ergebnisse lassen sich aber nicht auf das Verhalten gegenüber Gammastrahlung übertragen. Zwar wird sowohl durch Wärmezufuhr als auch durch Bestrahlung dem untersuchten Material Energie zugeführt, im Gegensatz zur Bestrahlung mit Gammastrahlen führt eine Wärmezufuhr allerdings nicht zu einer Ionisierung des Materials. Wärmezufuhr erhöht die innere Energie des Materials, was zu einer Zunahme der kinetischen Energie der Moleküle in Form von Rotations- und Schwingungsenergie führt. Eine Steigerung der Temperatur von Tonmineralen um 100 K entspricht einer Erhöhung der thermischen Energie um ca.  $90 \text{ kJ kg}^{-1}$ , was energetisch einer Bestrahlung von  $90 \text{ kGy kg}^{-1}$  entspricht. Bei der Bestrahlung durch Gammastrahlen ist die Energie der einzelnen Gammaquanten allerdings so hoch, dass Moleküle und Atome im bestrahlten Material ionisiert werden können (siehe auch Kapitel 2.2.1).

Im Rahmen eines Projekts im Bereich Wassertechnologie und Entsorgung (WTE) unter der Projekträgerschaft des Forschungszentrums Karlsruhe wird im ZSR die Stabilität von Organotonen als Anionen-Adsorber unter Endlagerbedingungen untersucht. Dabei steht der Einfluss von Bestrahlung, Temperatur und Mikroorganismen auf die Organotone im Mittelpunkt. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Einfluss von Gammastrahlung auf die Sorptionsfähigkeit von Organotonen für Iod als relevantes anionisches Radionuklid zu untersuchen.



## 2 Material und Methoden

### 2.1 Tone und Organotone

#### 2.1.1 Bentonit

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Organotone dient ein Bentonit mit der Handelsbezeichnung „Volclay SPV 200“ (Süd-Chemie AG, Moosburg). Bentonit ist ein tonhaltiges Gestein, das durch die Verwitterung vulkanischer Asche entstanden ist. Es ist nach dem ersten Fundort, Fort Benton in Wyoming (USA), benannt worden. Bentonit besteht zum größten Teil aus dem Tonmineral Montmorillonit und enthält in geringeren Mengen auch Quarz, Feldspat und Glimmer. Die Eigenschaften des Bentonits werden vom Montmorillonit bestimmt. Montmorillonit ist ein Aluminiumhydroxysilikat und gehört zu der Gruppe der Smektite. Smektite sind Dreischichttonminerale und bestehen aus zwei äußeren Tetraederschichten und einer inneren Oktaederschicht (Abb. 2.1).

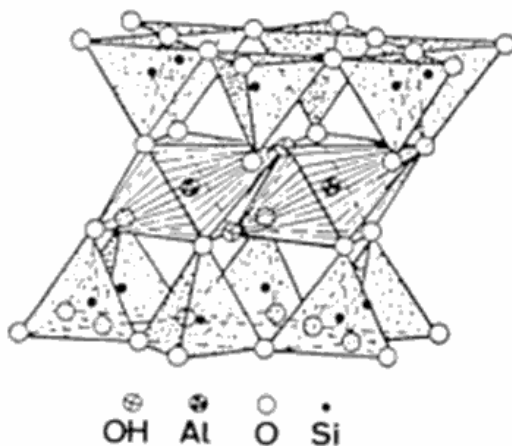


Abb. 2.1: Elementarschicht des Montmorillonits bestehend aus zwei Tetraederschichten und einer Oktaederschicht (aus Scheffer et al., 2002).

Die Tetraederschicht besteht aus Siliziumdioxid, wobei das Siliziumatom von 4 tetraedrisch angeordneten Sauerstoffatomen umgeben wird. Die Oktaederschicht besteht aus einem Aluminiumatom, um das 6 Sauerstoffatome oktaedrisch angeordnet sind (Scheffer et al., 2002). Diese 3 Schichten zusammen bilden eine Elementarschicht des Dreischichttonminerals. In

den Tetraeder- und Oktaederschichten sind bei der Entstehung einige der  $\text{Si}^{4+}$ - und  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen durch andere Kationen ähnlicher Größe aber geringerer Ladung ersetzt worden. In der Tetraederschicht werden zum Beispiel statt  $\text{Si}^{4+}$ -Ionen auch  $\text{Al}^{3+}$ - oder  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen eingelagert, und in der Oktaederschicht wird teilweise  $\text{Al}^{3+}$  durch  $\text{Mg}^{2+}$  ersetzt. Dieser Vorgang wird als isomorpher Ersatz bezeichnet (Lagaly, 1993). Durch die geringere positive Ladung dieser Ersatz-Kationen entsteht insgesamt ein negativer Ladungsüberschuss, der ausgeglichen werden muss, damit das Tonmineral insgesamt elektrisch neutral ist. Dies geschieht durch Einlagerung von Kationen, wie  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Mg}^{2+}$ , zwischen den Elementarschichten (Abb. 2.2).

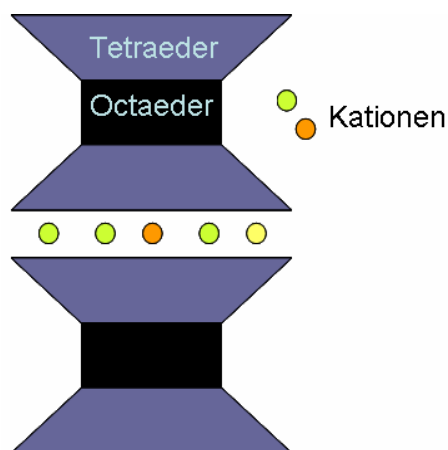


Abb. 2.2: Elementarschichten mit Kationen zum Ladungsausgleich in der Zwischenschicht.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Bentonit handelt es sich um Natriumbentonit, dessen Zwischenschichten überwiegend mit leicht austauschbaren Na-Ionen besetzt sind. Seine Kationenaustauschkapazität (KAK) liegt bei  $910 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$  (Dultz, 2006). Je nach Umgebungsfeuchte sind die in die Zwischenschichten eingelagerten Kationen von einer mehr oder weniger dicken Hydrathülle umgeben. Dies kann bewirken, dass die Zwischenschichten aufgeweitet werden, wodurch die hohe Quellfähigkeit des Tons entsteht.

### 2.1.2 Organotone

Organotone werden vielfältig in der Aufbereitung von Abwässern und Abfällen eingesetzt. Sie besitzen ein hohes Sorptionsvermögen für organische Stoffe und werden daher unter anderem eingesetzt, um Öl und Fett aus Abwässern zu entfernen (Beall, 2003). Außerdem können Organotone Chromate binden und werden daher verwendet, um Abwasser von Chromaten zu reinigen (Krishna, 2001). Neben organischen Stoffen können Organotone auch Anionen sorbieren (Bors et al., 2000). Sie werden als Basisabdichtung bei Deponien eingesetzt, um zu verhindern, dass Schadstoffe ins Grundwasser gelangen können. (Wiedemann, 1995).

Organotone bestehen aus Tonmineralen, bei denen die anorganischen Kationen in den Zwischenschichten gegen bestimmte organische Kationen ausgetauscht werden. Dies geschieht durch Zugabe des Tons in eine Lösung der entsprechenden organischen Salze. Diese Modifizierung des Tons wird auch als Belegung bezeichnet. In dieser Arbeit ist Ton mit 3 verschiedenen Organokationen belegt worden (Tab. 2.1 und Abb. 2.3). Hexadecylpyridium (HDPy) und Benzethonium (BE) gehören zu den quartären Ammoniumverbindungen und sind oberflächenaktive Substanzen. Sie werden unter anderem als kationische Tenside in Weichspülern oder als Desinfektionsmittel in Krankenhäusern und der Industrie eingesetzt. Tetraphenylphosphonium (TPP) wird dagegen zum Beispiel in der Krebsforschung eingesetzt. In Laborexperimenten behindert es die Vermehrung von krebsgeschädigten Zellen stärker als die von gesunden Zellen (Rideout et al., 1994). Außerdem hat TPP die Eigenschaft, mit Technetium in wässriger Lösung einen unlöslichen Feststoff zu bilden, wodurch Abwässer von Wiederaufarbeitungsanlagen von dem sonst schwer zu entfernenden Radionuklid Tc-99 befreit werden.

Die 3 genannten organischen Kationen werden in dieser Arbeit verwendet, da sich in Vorversuchen gezeigt hat, dass Organotone, die mit ihnen belegt sind, ein hohes Sorptionsvermögen für Iodid haben.

Tab. 2.1: Verwendete organische Salze mit Summenformel und Molekulargewicht.

Name	Summenformel	Molekulargewicht
HDPyCl (Hexa-decyl-pyridinium-chlorid)	$C_{21}H_{38}ClN \cdot H_2O$	358,01
BECl (Benzethonium-chlorid)	$C_{27}H_{42}NO_2Cl$	448,09
TPPcI (Tetra-phenyl-phosphonium-chlorid)	$C_{24}H_{20}PcI$	374,84

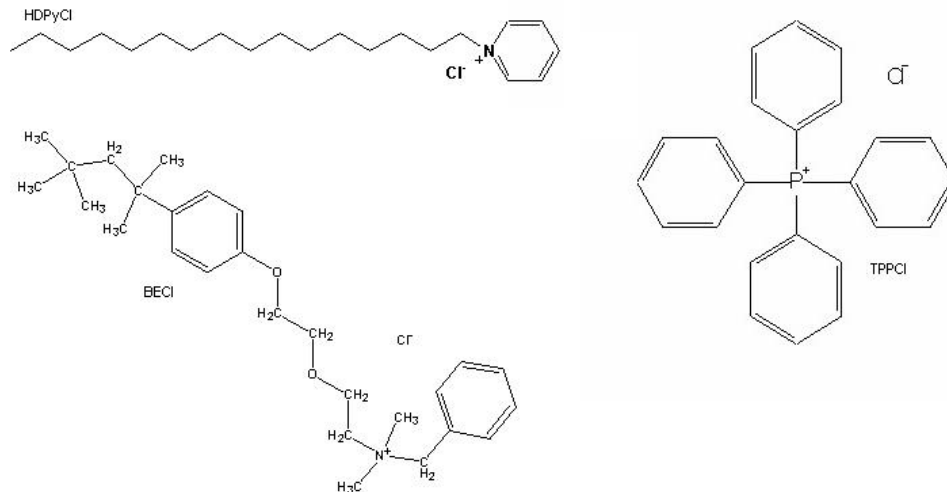


Abb. 2.3: Strukturformeln der organischen Salze

Abhängig davon, wie viele der anorganischen Kationen durch organische ersetzt werden, ändern sich die Eigenschaften des Tons. Die Menge der eingelagerten organischen Kationen wird in Prozent der Kationenaustauschkapazität des Tons angegeben. Ein Belegungsgrad von 100% der KAK bedeutet also, dass eine Menge organischer Kationen aufgenommen worden ist, die genau der KAK des Tonminerals entspricht. Je höher der Belegungsgrad ist, desto größer wird die Sorptionsfähigkeit für Anionen, im Gegenzug nimmt aber die Sorption von Kationen ab. Da die organischen Kationen Hydratationswasser nicht so fest halten wie die anorganischen Kationen, werden die Organotone mit zunehmender Belegung hydrophob, und das Quellvermögen wird verringert (Wiedemann, 1995). Es sind auch Belegungen über 100% der KAK möglich, da die anorganischen Kationen nicht 1:1 gegen die organischen Kationen ausgetauscht werden. Die organischen Kationen werden teilweise auch zusammen mit ihrem anorganischen Anion als Ionenpaar in den Zwischenschichten eingelagert.

Diese Ionenpaare sind elektrisch neutral und tragen nicht zum Ladungsausgleich bei. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Salzen war das Anion immer Chlorid. Zusätzlich zur Einlagerung in den Zwischenschichten können sich die organischen Moleküle auch an den Oberflächen des Tons anlagern und dort Mizellen bilden. Auch bei der Mizellenbildung wird das anorganische Anion mit eingebaut. Beide Effekte führen dazu, dass Belegungen über 100 % der KAK hinaus möglich sind. Die dabei vom Ton mit aufgenommenen anorganischen Anionen können gegen andere Anionen ausgetauscht werden. Durch diesen Austausch entsteht die Sorptionsfähigkeit der Organotone für Anionen

### 2.1.3 Herstellung von Organotonen

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden jeweils 160 g Organoton pro untersuchtem organischem Salz belegt. Als gewünschter Belegungsgrad wurde 170 % der KAK gewählt, um eine möglichst hohe Sorptionsfähigkeit für Anionen zu erreichen. Dieser Belegungsgrad gibt nur die angebotene Menge organischen Salzes an und ist somit ein theoretischer Belegungsgrad. Wie viel tatsächlich vom Ton aufgenommen wurde, lässt sich erst durch Analysen nach der Belegung feststellen. Die benötigte Menge des organischen Salzes wird mit folgender Formel berechnet:

$$m_o = KAK \cdot M_o \cdot m_T \cdot B \quad (2.1)$$

$m_o$  : benötigte Menge des Salzes in kg

$KAK$  : Kationenaustauschkapazität des Tons in  $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$

$M_o$  : Molekulargewicht des Salzes  $\text{kg mmol}^{-1}$

$m_T$  : Menge des Tons in kg

$B$  : Belegungsgrad

Zur Herstellung von Organotonen im Labor wurde die für den gewünschten Belegungsgrad berechnete Salzmenge abgewogen und in 4 l bidestilliertem Wasser vollständig gelöst. Die entsprechende Menge Ton wurde anschließend unter Rühren dazugegeben. Die verwendeten Mengen sind in Tab. 2.2 aufgeführt.

Tab. 2.2: Verwendete Mengen bei der Belegung.

<b>Material</b>	<b>Ton in g</b>	<b>organisches Salz in g</b>	<b>Wassermenge in l</b>
HDPyCl	160	88,64	4
BECl	160	110,88	4
TPPCl	160	92,80	4

Bei der Zugabe des Tons wurde darauf geachtet, dass sich keine Tonklumpen bilden, da diese sich nur sehr schwer wieder lösen und somit nicht vollständig belegt werden können. Nach Zugabe des Tons wurde die Suspension noch ca. einen Tag weiter gerührt. Anschließend wurde die Suspension gefiltert und gespült, um nicht anhaftende organische Kationen zu entfernen. Sowohl die filtrierte Lösung aus der Belegung als auch die Spüllösung wurden gewogen und aufbewahrt, um sie zur Bestimmung des Belegungsgrades durch Photometrie einzusetzen. Die Organotone auf den Filtern wurden bei  $-20^{\circ}\text{C}$  eingefroren und danach gefriergetrocknet. Abschließend wurden die Organotone zerkleinert und in Vorratsgläser gefüllt. Der Einfachheit halber werden die Organotone im folgenden nach dem verwendeten organischen Kation und der angebotenen Menge Salz in Prozent der KAK bezeichnet. HDPy-170 bezeichnet also den mit einer Menge entsprechend 170 % der KAK mit HDPyCl belegten Ton.

## 2.2 Bestrahlung durch Gammastrahlen

### 2.2.1 Wechselwirkungen von Gammastrahlung mit Materie

Gammastrahlen sind elektromagnetische Wellen mit einer Wellenlänge von unter 0,5 nm. Sie entstehen nach Kernumwandlungen, wenn ein angeregter Kern in den Grundzustand übergeht. Die Photonen der Gammastrahlung haben eine Energie von 2,5 keV aufwärts und gehören neben den Alpha- und Beta-Teilchen zu den ionisierenden Strahlen. Im Gegensatz zu Alpha- oder Beta-Strahlung kann Gammastrahlung nicht vollständig abgeschirmt sondern nur abgeschwächt werden. Deshalb ist für die Strahlendosis, die die geotechnische Barriere im Endlager vor dem Austritt von Radioaktivität aus den Behältern erhält, nur die Gammastrahlung relevant. Alpha- und Beta-Teilchen werden durch die Stahlmantelung vollständig abgeschirmt.

Die Gammastrahlung, der das Material im Endlager ausgesetzt ist, kann auf verschiedene Arten mit Materie wechselwirken. Neben elastischer Streuung, bei der keine Energie übertragen wird, treten Absorption durch den Photoeffekt oder inelastische Streuung durch den Compton-Effekt auf. Sowohl durch den Photoeffekt als auch durch den Compton-Effekt können Schäden am bestrahlten Material auftreten, da dabei Energie übertragen wird. Der Photoeffekt bezeichnet den Vorgang, bei dem ein Photon der Gammastrahlung auf ein Elektron trifft und dabei seine gesamte Energie an das Elektron abgibt (Abb. 2.4).

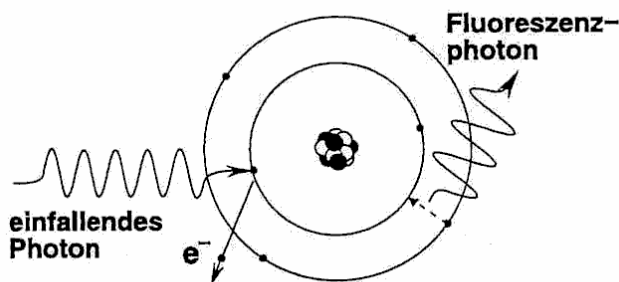


Abb. 2.4: Schemaskizze des Photoeffekts (aus Vogt et al., 1992).

Das Elektron wird dadurch beschleunigt und das Atom, an das das Elektron gebunden war, wird dadurch ionisiert. Dieser Vorgang ist nur möglich, wenn die Energie des Photons höher als die zur Ionisation benötigte Energie ist. Ein Sonderfall des Photoeffekts ist der so genannte Kernphotoeffekt. Dabei wird ein Photon vom Atomkern absorbiert, und der Kern gibt entweder ein Proton oder ein Neutron ab. Dazu muss die Energie des Photons allerdings größer als die Bindungsenergie pro Nukleon im Atomkern sein. Der Kernphotoeffekt mit der kleinsten notwendigen Energie von 2,225 MeV ist eine Reaktion eines Photons mit Deuterium. Gammastrahlung so hoher Energie wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet, denn die Bestrahlung wurde mit einer Co-60-Quelle durchgeführt, dessen maximale Energie bei 1,33 MeV liegt. Auch die im Endlager zu erwartenden Gammaenergien liegen unter 2,225 MeV.

Eine weitere Art der Wechselwirkung von Gammastrahlung mit Materie ist die Compton-Streuung, bei der Photonen an Elektronen gestreut werden. (Abb. 2.5).

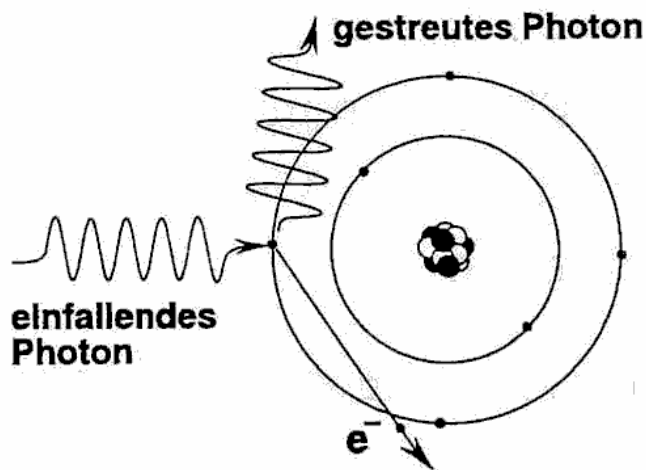


Abb. 2.5: Skizze des Compton-Effekts (aus Vogt et al., 1992).

Dabei übertragen die Photonen einen Teil ihrer Energie an das Elektron, wodurch sich die Wellenlänge des gestreuten Photons ändert. Die Änderung der Wellenlänge ist abhängig vom Winkel, unter dem das Photon gestreut wird, und wird mit Gleichung (2.2) beschrieben.



$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_{0e}c} \cdot (1 - \cos(\alpha)). \quad (2.2)$$

- $\Delta\lambda$  : Änderung der Wellenlänge
- $h$  : Planck'sches Wirkungsquantum
- $m_{0e}$  : Ruhemasse des Elektrons
- $c$  : Lichtgeschwindigkeit
- $\alpha$  : Streuwinkel

Wenn die bei der Compton-Streuung an das Elektron übertragene Energie größer ist als die für die Ionisation des Atoms benötigte Energie, kann das Elektron aus dem Atom freigesetzt werden, und das Atom wird ionisiert. Zusätzlich tritt bei hohen Energien der Gammaquanten der Paarbildungseffekt auf. Damit wird die Bildung eines Teilchen-Antiteilchen-Paares aus einem Photon bezeichnet (Abb. 2.6). Dabei entsteht aus einem Photon in der Nähe eines Atomkerns ein Elektron und ein Positron, wenn die Energie des Photons größer als die den Ruhemassen der beiden Teilchen entsprechende Energie ist. Die Ruheenergie eines Elektrons wird mit der Formel berechnet:  $E_{0e} = m_{0e} \cdot c^2 = 511 \text{ keV}$ . Ein Positron besitzt die gleiche Ruheenergie wie ein Elektron, und somit muss die Energie des Photons größer als 1,022 MeV sein, um die Energieerhaltung zu erfüllen. Zusätzlich muss allerdings auch die Impulserhaltung erfüllt sein. In dem Bezugssystem, wo Elektron und Positron nach der Erzeugung den Gesamtimpuls von Null besitzen, müsste auch das Gammaquant vor der Paarbildung einen Gesamtimpuls von Null haben. Da das Photon sich aber in jedem Bezugssystem mit Lichtgeschwindigkeit bewegt und daher der Impuls nicht Null ist, muss dieser Impuls von einem dritten Stoßpartner, z.B. einem Atomkern, ausgeglichen werden. Deshalb tritt dieser Effekt nur in der Nähe von Atomkernen auf.

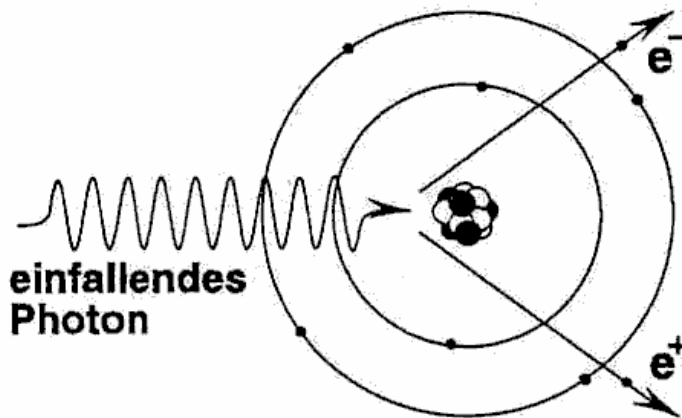


Abb. 2.6: Schema des Paarbildungseffekts (aus Vogt et al., 1992).

Das entstehende Positron hat eine sehr kurze Lebensdauer, da es sehr schnell mit einem Elektron unter Erzeugung von Vernichtungsstrahlung reagiert. Sowohl das Positron als auch das Elektron werden dabei vernichtet und das Atom, dessen Elektron vernichtet wurde, wird ionisiert.

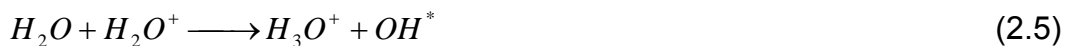
Alle drei beschriebenen Effekte können bei der Wechselwirkung von Strahlung mit Materie auftreten, allerdings sind sie nicht alle gleich wahrscheinlich. Welcher Effekt bevorzugt auftritt, hängt vom bestrahlten Material ab und von der Energie der Gammastrahlung. Bei niedrigen Energien unter ca. 200 keV dominiert der Photoeffekt, im Bereich von ca. 200 keV bis ca. 5 MeV ist Compton-Streuung der vorherrschende Effekt, oberhalb von 5 MeV wird der Paarbildungseffekt bedeutsam.

Auf atomarer Ebene erzeugt Gammastrahlung also Ionisation der Atome. Welche Auswirkungen diese auf Veränderungen im Material hat, hängt von der bestrahlten Materie ab. In dieser Arbeit werden Organotone untersucht. Sie enthalten Tonminerale, Wasser und organische Kohlenstoffverbindungen. Die Energie der Gammastrahlung ist um mehrere Größenordnungen höher als die Bindungsenergien von chemischen Bindungen (Tab. 2.3). Deshalb können diese Bindungen durch ionisierende Strahlung zerlegt werden, was als Radiolyse bezeichnet wird.

Tab. 2.3: Bindungsenergien einiger chemischer Bindungen.

Bindung	Energie in kJ mol <sup>-1</sup>	Energie in eV pro Bindung
H-H	430	4,47
C-H	413	4,29
C-C	348	3,62
C=C	614	6,38
C≡C	839	8,72

Wichtig ist vor allem die Radiolyse von Wasser, da dabei sehr reaktionsfreudige Radikale entstehen (Gleichungen 2.3-2.5).



Diese freien Radikale können anschließend mit anderen Molekülen wechselwirken und so zu Schädigungen führen. Das gebildete Wasserstoffatom, zum Beispiel, kann aufgrund seiner geringen Größe in das Kristallgitter des Tonminerals diffundieren und dort zu einer Reduktion des eingebauten Fe<sup>3+</sup> führen (Plötze et al., 2001).

Weiterhin können durch Bestrahlung des Tonminerals Gitterdefekte in Form von Gitterleerstellen und eingefangenen Elektronen oder Defektelektronen entstehen. Als Defektelektronen werden die virtuellen positiven Ladungsträger in Kristallen bezeichnet. Sie entstehen durch einen Mangel an Elektronen.

Bei der Bestrahlung von organischen Verbindungen können Bindungsbrüche sowohl durch die direkte Bestrahlung als auch durch die bei der Radiolyse von Wasser entstehenden Produkte verursacht werden.

Bei organischen Molekülen, die Aminogruppen enthalten, können OH-Radikale zu einer Spaltung der C-N-Bindung führen. Dies geschieht dadurch, dass das OH-Radikal zunächst Wasserstoff von der organischen Verbindung abspaltet, so dass Wasser und ein Aminylradikal entsteht. Dieses Radikal reagiert dann weiter zu Ammoniak und einer Kohlenstoffver-

bindung (Shadyro, 2003). Welche Kohlenstoffverbindung entsteht, hängt von dem Ausgangsstoff ab, der die Aminogruppe enthielt.

Schäden durch direkte Bestrahlung treten zum Beispiel bei der Bestrahlung von Polyethylen auf. Dabei werden Bindungen der Polymerketten durch die Strahlung getrennt, und es entstehen Moleküle mit kürzeren Kohlenstoffketten und geringerem Molekulargewicht (Wilski, 1973).

Neben der Trennung von Bindungen kann auch die Bildung von Querverbindungen zwischen den Molekülen verursacht werden, so genanntes cross-linking (Brydson, 1999). Dabei entstehen zwischen den einzelnen Molekülketten neue Verbindungen (Abb. 2.7).

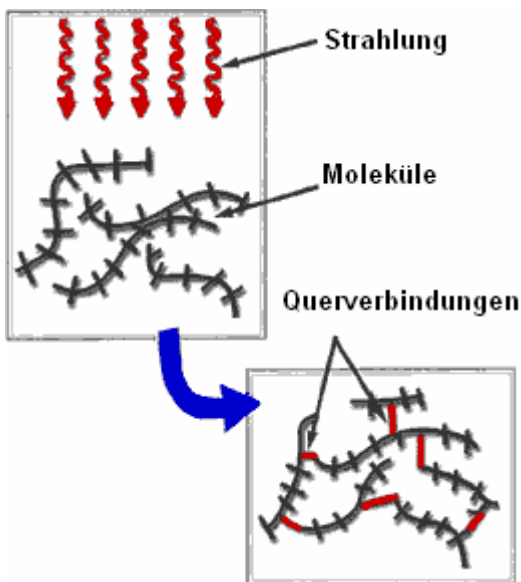


Abb. 2.7: Typischer durch Bestrahlung hervorgerufener Cross-linking Prozess zwischen Molekülketten. (aus <http://www.orthoassociates.com/Totalhip2.htm>)

Bei der Bestrahlung der Organotone durch Gammastrahlung sind also zum einen Veränderungen am Tonmineral möglich, zum anderen können aber auch die eingebauten organischen Moleküle durch Trennen von Bindungen oder cross-linking verändert werden.

## 2.2.2 Bestrahlungsquelle

Es wurden Proben sowohl von unbelegtem Ton als auch von mit den 3 verschiedenen organischen Kationen (HDPy, BE, TPP) belegten Tonen bestrahlt. Dafür wurden 5 unterschiedliche Gesamtdosen ausgewählt, um eine eventuelle Abhängigkeit zwischen Gesamtdosis und Sorptionsfähigkeit beobachten zu können. In Endlagern wird eine Dosis von ca. 660 kGy (Reed, 1985) an der Oberfläche des Abfallbehälters in den ersten 1000 Jahren bis zur Korrosion der Behälter erwartet. Um diese Dosis abzudecken und zur Sicherheit noch höhere Dosen zu testen, wurden als Gesamtdosen 250 kGy, 500 kGy, 1000 kGy, 2000 kGy und 4000 kGy ausgewählt. Pro Dosis wurden jeweils 20 g Organoton und 10 g unbehandelter Ton bestrahlt. Zur Bestrahlung wurden ca. 10 g des jeweiligen Materials in 25 ml Reagenzgläser gefüllt. Die Gläser wurden mit einem Glasstopfen verschlossen, der mit Folie befestigt wurde. Pro Dosis mussten also 7 Reagenzgläser und mit den fünf verschiedenen Dosen insgesamt 35 Gläser bestrahlt werden.

Die Bestrahlung der Proben wurde mit einer Co-60-Quelle am Hahn-Meitner-Institut in Berlin durchgeführt. Co-60 liefert Gammastrahlen mit Energien von 1173 keV und 1333 keV. Diese Energien sind nicht hoch genug, um Kernumwandlungen hervorzurufen, die auch in Endlagern durch die Spaltprodukte nicht zu erwarten sind. Daher mussten Kernumwandlungen nicht berücksichtigt werden. Die Quelle bestand aus Co-60-Stäben in der Mitte eines Tisches, auf dem die Proben um die Quelle herum angeordnet werden konnten (Abb. 2.8). Durch die Stabform der Strahler war es möglich, die Glasröhrchen homogen zu bestrahlen. Durch Variieren des Abstands zwischen Probe und Quelle ließen sich Dosisraten zwischen  $0,75 \text{ kGy h}^{-1}$  und  $6 \text{ Gy h}^{-1}$  erreichen. In dem Probentisch befanden sich Bohrungen, die zur Befestigung der Proben vor der Quelle dienten. Die Bohrungen waren in regelmäßigen Abständen kreisförmig um die Quelle angeordnet.

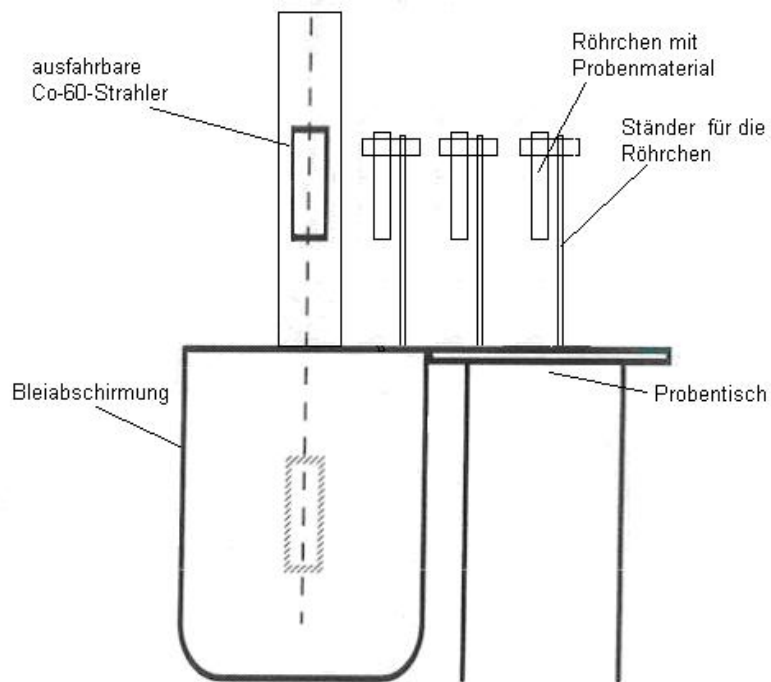


Abb. 2.8: Co-60-Quelle und Anordnung der Probenstände: Querschnitt.

Um die Röhrchen sicher vor der Co-60-Quelle positionieren zu können, wurden spezielle Halterungen in Form von Kreissegmenten aus PVC hergestellt. In die Segmente wurden jeweils 7 Löcher gebohrt, in die die Reagenzgläser eingehängt werden konnten. Die Halterungen wurden dann mit Gewindestangen auf dem Probentisch der Quelle befestigt. Ein Ständer wurde auf Position 1 gestellt, 2 Ständer auf Position 4 und 2 Ständer auf Position 7 (Abb. 2.9).

### 2.2.3 Berechnung der Dosen

Aufgrund der Geometrie des Strahlungsfeldes und der Probenanordnung war es allerdings nicht möglich, für alle Proben diese Werte exakt zu erreichen, weil einige Proben von den dichter an der Quelle stehenden Reagenzgläsern abgeschirmt wurden und die Abstände der Proben innerhalb eines Probenständers geringfügig variierten (Abb. 2.9).

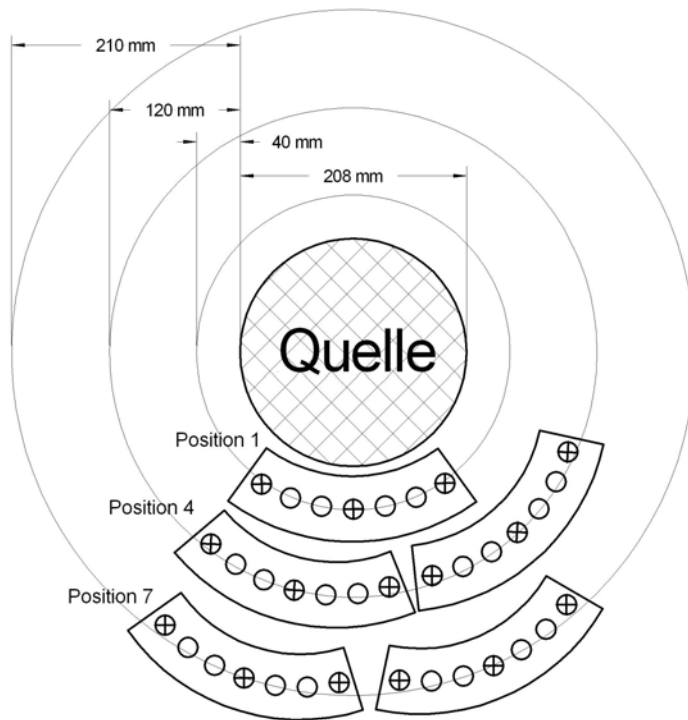


Abb. 2.9. Co-60-Quelle mit Probenständern: Draufsicht.

Alle Probenständer hatten einen Kurvenradius von 164 mm, die Ständer auf Position 4 und 7 hatten allerdings einen größeren Abstand zur Quelle, die Röhrcen auf Position 1 einen geringen Abstand zur Quelle. Dadurch befanden sich die Röhrcen an den äußeren Halterungen der Ständer auf den Positionen 4 und 7 dichter an der Quelle als Röhrcen in der Mitte der Ständer. Auf Position 1 waren die äußeren Röhrcen dagegen weiter entfernt von der Quelle als die inneren. Dadurch ergaben sich geringfügig unterschiedliche Dosen der einzelnen Röhrcen. Berechnet wurden die maximale und die minimale Dosis, die die Röhrcen erhalten haben konnten.

## 2.2.4 Berechnung der Abschirmung

Um die Abschirmung der Röhrcen untereinander zu berechnen, werden die Massenschwächungskoeffizienten (MSK) der verschiedenen Tone und der Glasröhrcen benötigt. Den Massenschwächungskoeffizient von Laborglas erhält man aus der Literatur. Für eine  $\gamma$ -Energie von 1,25 MeV wird der MSK mit  $0,05667 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  angegeben (Hubbel, 1995).

Für die Organotone wurden die MSK experimentell bestimmt. Dazu wurden Transmissionsmessungen mit einer Co-60 Punktquelle und  $\gamma$ -Detektoren in einer bereits erprobten Anordnung durchgeführt (Ritzel, 2002). Abbildung 2.10 zeigt den Kuvettenhalter und die dazugehörige Polypropylenkuvette. Das Probematerial wurde bis zu einer Höhe von 40 mm in die Kuvette gegeben und diese in den Kuvettenhalter gehängt. Die Punktquelle wurde mittig oben auf den Kuvettenhalter gelegt.

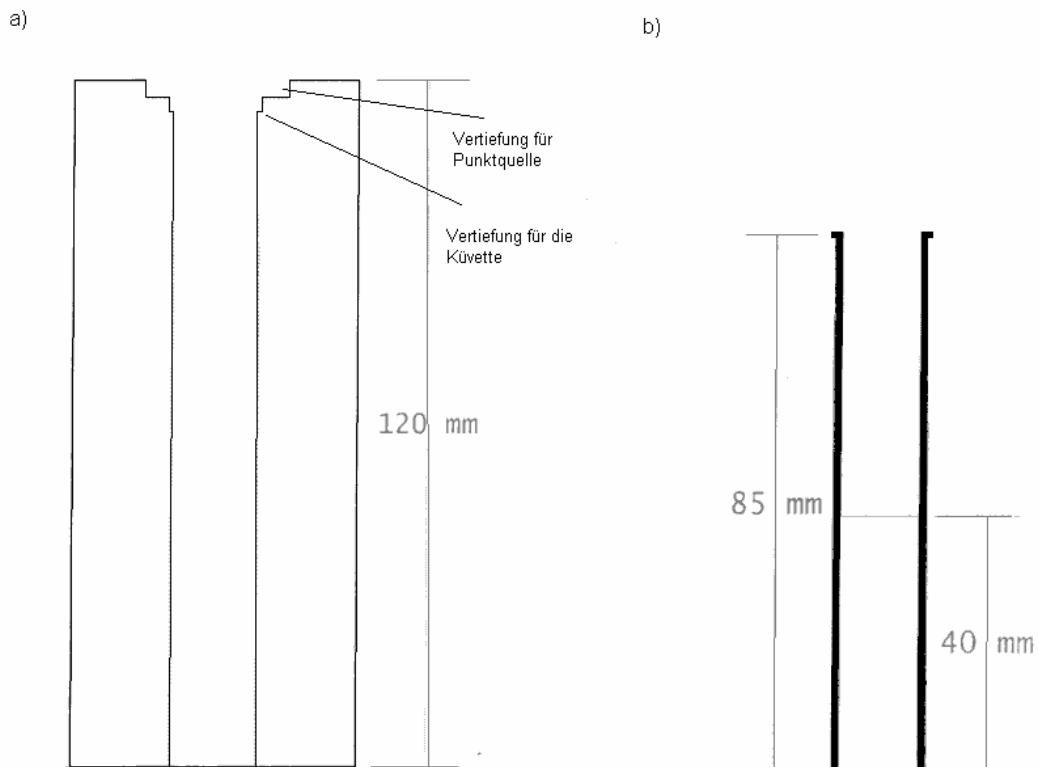


Abb. 2.10: a) Zylindrischer Kuvettenhalter mit Vertiefung für die Punktquelle, b) Kuvette mit Markierung der Einfüllhöhe.



Dann wurden die Gammaskpektren der leeren und anschließend mit Organoton gefüllten Küvetten aufgenommen und die Zählraten der beiden Gammalinien ermittelt. Aus dem Verhältnis der Zählraten der leeren und der gefüllten Küvette wurde dann der MSK mit folgender Formel bestimmt:

$$\mu = -\ln\left(\frac{Z_p}{Z_0}\right) \cdot \frac{1}{d \cdot \rho} \quad (2.6)$$

$\mu$  : Massenschwächungskoeffizient

$Z_p$  : Zählrate mit Probe

$Z_0$  : Zählrate ohne Probe

$d$  : Dicke der Probe

$\rho$  : Dichte der Probe

Untersucht wurden die in Tab. 2.4 aufgeführten Materialien. Die Zählraten und die daraus berechneten Massenschwächungskoeffizienten sind in Tab. 2.5 dargestellt. Die in Tab. 2.5 genannten Unsicherheiten wurden aus der Zählstatistik unter Annahme einer Poisson-Verteilung ermittelt.

Tab. 2.4: Einwaage und Dichte der untersuchten Materialien.

Material	Tara in g	Brutto In g	Ton In g	Füllhöhe in cm	Volumen in cm <sup>3</sup>	Dichte in g cm <sup>-3</sup>
Volclay 200 SPV	3,686	9,114	5,428	4	4,52	1,200
HDPy-170	4,149	6,884	2,735	4	4,52	0,605
BE-170	3,649	6,145	2,496	4	4,52	0,552
TPP-170	4,156	6,754	2,598	4	4,52	0,574

Tab. 2.5: Gemessene Impulse pro Sekunde (cps) und berechnete Massenschwächungskoeffizienten (MSK).

Material	Gammalinie in MeV	Unsicherheit in %	cps	MSK in $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$
Volclay 200 SPV	1,33	0,33	1,76	0,043
Volclay 200 SPV	1,17	0,34	1,78	0,047
HDPy-170	1,33	0,51	1,93	0,046
HDPy-170	1,17	0,52	1,97	0,050
BE-170	1,33	0,77	1,96	0,044
BE-170	1,17	0,79	2,02	0,044
TPP-170	1,33	0,29	1,95	0,045
TPP-170	1,17	0,30	1,99	0,049
Leere Küvette	1,33	0,28	2,16	
Leere Küvette	1,17	0,28	2,22	

Die Massenschwächungskoeffizienten der verschiedenen Materialien variieren von  $0,043 \text{ cm}^2 \text{g}^{-1}$  bis  $0,050 \text{ cm}^2 \text{g}^{-1}$ . Für die maximale Unsicherheit der Gesamtdosen ist nur die maximal mögliche Abschirmung entscheidend. Dazu wurde bei der Berechnung der Abschirmung für alle Materialien der größte ermittelte Massenschwächungskoeffizient von  $0,050 \text{ cm}^2 \text{g}^{-1}$  verwendet. Maximal wurde ein Röhrchen von zwei anderen Röhrchen komplett abgeschirmt und somit insgesamt von einer 32 mm dicken Tonschicht, da die Glasröhrchen einen Außendurchmesser von 18 mm und 1 mm Wanddicke hatten. Zusätzlich wird für die Berechnung der Abschirmung die Dichte des Tons in den Röhrchen benötigt. Diese wurde beim Einfüllen in die Röhrchen ermittelt. Die maximale Dichte der Organotone während der Bestrahlung betrug  $0,64 \text{ g cm}^{-3}$ . Für die minimale Intensität hinter der Abschirmung ergibt sich dann:

$$I_{A_T} = I_0 \cdot e^{0,5 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \cdot 3,2 \text{ cm} \cdot 0,64 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 0,90 \cdot I_0 \quad (2.7)$$

$I_{A_T}$  : Intensität nach der Abschirmung durch Ton

$I_0$  : Intensität ohne Abschirmung

Die Gammastrahlung wurde also bei maximaler Abschirmung durch den Ton auf 90% der ursprünglichen Intensität abgeschwächt.

Zusätzlich wurde die Abschirmung durch die 1 mm dicke Glaswand der Probenröhrchen berechnet. Die Dichte von Glas beträgt ca.  $2,5 \text{ g cm}^{-3}$ . Für die Berechnung der maximalen Abschirmung wurde angenommen, dass die Gammastrahlung den vollen Durchmesser der zwei zur Abschirmung beitragenden Röhrchen durchquert. Zusätzlich zum Ton wird dabei viermal die Glaswand durchstrahlt. Somit ergibt sich eine 4 mm dicke Abschirmung durch Glas. Für die Intensität nach der Abschirmung ergibt sich damit;

$$I_{A_G} = I_0 \cdot e^{-0,5567 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \cdot 0,4 \text{ cm} \cdot 2,5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 0,95 \cdot I_0 \quad (2.8)$$

Nach der gesamten Abschirmung aus Ton und Glas ergibt sich eine Intensität von  $I_A = 0,90 \cdot 0,95 \cdot I_0 = 0,86 \cdot I_0$

Die Gammastrahlung wurde also maximal um 14% abgeschwächt. Die tatsächlich zu erwartende Abschwächung war allerdings geringer. Zum einen gab es nur wenige Stellen an denen das Material komplett von 2 Röhrchen an der Stelle mit maximalem Durchmesser abgeschirmt wurde. Zum anderen führen Streuprozesse in den Röhrchen dazu, dass die Unterschiede zwischen maximal abgeschirmten und nicht abgeschirmten Stellen einer Probe geringer ausfallen können, als die theoretische Berechnung ergibt. Für die Abschätzung der Gesamtdosen wird jedoch mit der ermittelten maximalen Abschwächung gerechnet.

### 2.2.5 Berücksichtigung der Geometrie der Ständer

Zusätzlich wurden für die Berechnung der Gesamtdosen die unterschiedlichen Abstände der Proben vom Zentrum der Quelle berücksichtigt.

Bei der Bestrahlung wurden Position 1 mit einem Kurvenradius von 144 mm, Position 4 mit 224 mm und Position 7 mit einem Radius von 314 mm verwendet. Alle Ständer haben einen Kurvenradius von 164 mm. Wieder ist für die Berechnung der Unsicherheit nur die maximale Differenz der Dosen interessant. Daher wird der Unterschied in der Dosis zwischen einem Röhrchen in der Mitte des Ständers und einem Röhrchen ganz au-

ßen im Ständer berechnet. Den Abstand  $a$  der äußeren Röhrenposition zur Quelle errechnet man mit Hilfe des Kosinussatzes:

$$a = \sqrt{s^2 + r^2 - 2 \cdot s \cdot r \cdot \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (2.9)$$

Wobei  $s$  die Sekante bezeichnet, die folgendermaßen berechnet wird:

$$s = 2 \cdot r \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{4}\right) \quad (2.10)$$

Mit dieser Gleichung erhält man die in Tab. 2.6 aufgelisteten Abstände für die einzelnen Positionen.

Tab. 2.6: Abstände der inneren und äußeren Proben von der Quelle.

Position	Abstand innen in mm	Abstand außen in mm
1	144	148
4	224	215
7	314	299

Um nun aus den Abständen auf die Unterschiede in der Dosisrate schließen zu können, benötigt man eine Funktion, die die Dosisrate abhängig vom Abstand  $a$  in mm angibt. Leider ist die Funktion für diese Quelle nicht bekannt. Da es sich um eine zylinderförmige Stabquelle handelt, würde man eine Abnahme der Dosisrate mit  $1/a$  vermuten. Mit den 3 vom Betreiber der Bestrahlungsquelle ermittelten Dosisraten lässt sich dies allerdings nicht bestätigen. Ein Fit durch die angegebenen Werte ergibt die Gleichung  $D(a) \approx 7 \cdot 10^6 \cdot a^{-1,82}$  und somit eine eher quadratische Abnahme der Dosisrate (Abb. 2.11).

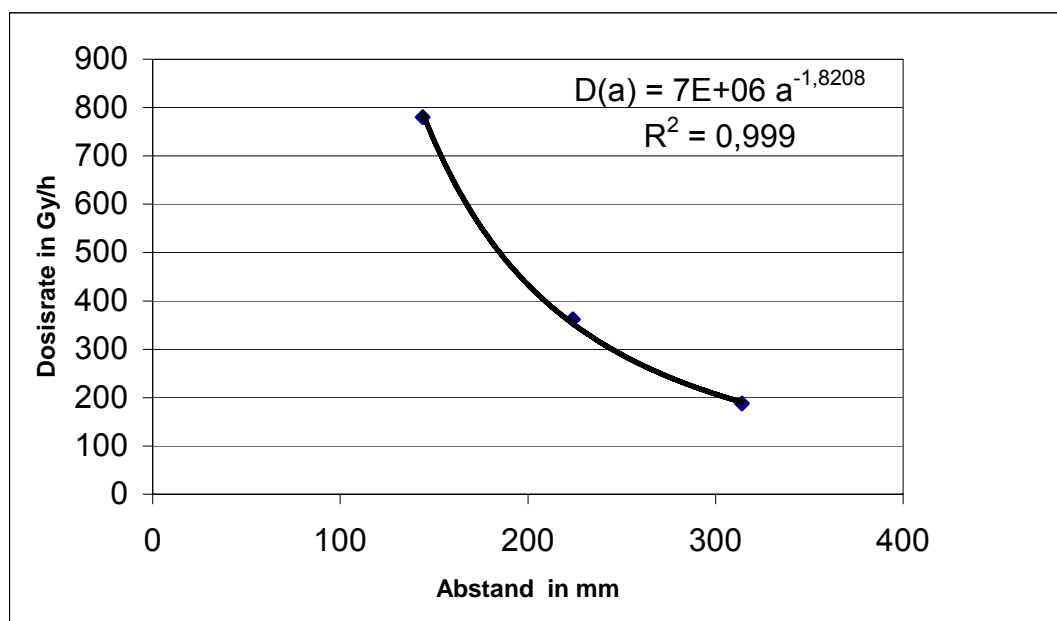


Abb. 2.11: Dosisraten in Abhängigkeit vom Abstand mit Ausgleichskurve.

Mit dieser Gleichung wurden dann die Dosisraten auf allen Positionen berechnet, die in Tab. 2.7 aufgeführt sind.

Tab. 2.7: Berechnete Dosisraten für die verwendeten Abstände zur Quelle.

Abstand in mm	Dosisrate in Gy h <sup>-1</sup>
314	199
299	218
224	368
215	395
144	823
148	780

Nach der Berechnung der Dosisraten und der Abschwächungen können nun die Gesamtdosen berechnet werden, die über die gesamte Bestrahlungszeit erzielt wurden. Die 250 kGy-Probe wurde 1320 h bestrahlt, die 4 MGy-Probe 5544 h, die anderen Proben 2762 h. Bei der 4 MGy Probe ist zu beachten, dass sie zuerst 763 h auf Position 4 stand und dann auf Position 1 umgestellt wurde, wo sie die restliche Zeit bestrahlt wurde. In Tab. 2.8 sind jeweils die unkorrigierte Dosis sowie die maximale und die minimale Dosis aufgeführt. Die unkorrigierte Dosis wurde aus den vom Betreiber

der Quelle ermittelten Dosisraten und der Bestrahlungszeit berechnet ohne Berücksichtigung von Abschirmungen und Geometrieeffekten.

Tab. 2.8: Unkorrigierte, minimale und maximale Gesamtdosis der Proben.

<b>unkorrigierte Dosis in kGy</b>	<b>Minimum in kGy</b>	<b>Maximum in kGy</b>
250	226	275
522	471	574
1009	955	1079
2170	2056	2170
3998	3783	4018

Als Unsicherheit für die Gesamtdosen wurden die Differenzen von minimal und maximal zu erwartender Dosis angenommen.

## 2.3 Batchversuch

In diesen Versuchen wurde die Sorptionsfähigkeit der Organotone für Iodid untersucht. Sorption bezeichnet die Anreicherung eines Stoffes in einem Phasengrenzgebiet, die über die Konzentration innerhalb der Phasen hinausgeht. Die Sorption findet an den Grenzflächen von fester Phase (Organoton) und flüssiger Phase (Lösung mit Iodid-Ionen) statt. Der sorbierende Feststoff wird als Sorbens bezeichnet, der noch nicht angelagerte Stoff als Sorptiv und der sorbierte Stoff als Sorbat. Die Ursachen für Sorption können verschiedene physikalische oder chemische Wechselwirkungen sein. Im vorliegenden Fall können die Organotone durch Ionenaustausch das Iodid aus den Lösungen sorbieren. Das dabei ausgetauschte Chlorid wird in die Lösungen abgegeben.

Als Maß für die Sorption wird meistens der Verteilungskoeffizient  $K_D$  verwendet. Er ist definiert als das Verhältnis zwischen der Stoffkonzentration am Feststoff ( $C_F$ ) und der Stoffkonzentration in der Lösung ( $C_L$ ) (Formel 2.11).

$$K_D = \frac{C_F}{C_L} \quad (2.11)$$

In dieser Arbeit wird jedoch die relative Sorption als Größe für die Sorptionsfähigkeit der Organotone verwendet. Relative Sorption ist der Anteil des Iodids, der bezogen auf die ursprünglich vorhandene Menge Iodid in der Lösung vom Organoton aufgenommen wurde. Diese Einheit ist praktischer bei der für Endlager relevanten Fragestellung, welche Mengen Iod vom Organoton aufgenommen werden können.

Die Sorptionsfähigkeit wurde mittels Batchversuchen bestimmt. Bei Batchversuchen wird allgemein eine definierte Menge eines festen Stoffes mit einer definierten Lösungsmenge so lange in Kontakt gebracht bis sich ein Gleichgewicht der Konzentrationen in fester und flüssiger Phase eingestellt hat. Der Teil der Lösung, der mit dem Sorbens in Kontakt ist, gibt Sorptiv an das Sorbens ab, dabei steigt die Konzentration im Sorbens während sie in

der Lösung abnimmt. Durch Schütteln wird die gesamte Lösung mit dem Sorbens in Kontakt gebracht. Wenn das Sorbens gesättigt ist und kein weiteres Sorptiv aufnehmen kann, ist ein Gleichgewicht erreicht, und die Konzentration des Sorptivs in der Lösung ist konstant. Diese Konzentration wird mit der ursprünglichen Konzentration des Sorptivs verglichen und lässt auf die vom Sorbens aufgenommene Menge Sorptiv schließen.

Bei den Batchversuchen wurde als Lösung eine Kaliumiodidlösung verwendet. Es wurden den Organotonen Lösungen mit 4 unterschiedlichen Konzentrationen an Kaliumiodid angeboten. Die Menge des sorbierten Iods wurde mit Hilfe des Tracers I-125 ermittelt, indem die Aktivitäten der zugegebenen Lösungen vor und nach der Sorption verglichen wurden. Dies ist möglich, da sich I-125 chemisch identisch zu dem nicht radioaktiven Iod in den Lösungen verhält.

Zunächst wurden Proben von jedem Organoton in 30 ml Zentrifugenröhrchen (Polypropylen-Copolymer, Fa. Nalgene) gegeben. Zum Tara der Röhrchen wurden jeweils 0,5 g Organoton auf 0,002 g genau eingewogen. (Waage: Sartorius LA220s). Anschließend wurden in alle Röhrchen 9 ml bidestilliertes Wasser gegeben. Zusätzlich wurden drei Röhrchen nur mit Bidest gefüllt, die als Referenzproben dienten. Die befüllten Röhrchen wurden in Rotationsschüttler (in 45°-Neigung rotierende Probenhalterungen) gestellt. Dadurch wurden die Organotone und das bidestillierte Wasser durchmischt und in innigen Kontakt gebracht. Nach 3 Tagen dieser Vorconditionierung bei Labortemperatur wurden die Röhrchen entnommen und die KI-Lösungen zugegeben. Es wurden 4 verschiedene Konzentrationen, und zwar  $1 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  und  $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ , verwendet. Durch Zugabe von jeweils 1 ml wurden zusammen mit den 9 ml bidestilliertem Wasser schließlich KI-Konzentrationen von  $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  und  $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  erreicht. Pro Lösung wurden jeweils 3 Parallelen erstellt, um Messunsicherheiten zu verringern und Fehler besser erkennen zu können. Nach Zugabe der KI-Lösungen wurde in jedes Röhrchen I-125 in Form von 100  $\mu\text{l}$  NaI-Lösung als Tracer gegeben. Zusätzlich wurden 100  $\mu\text{l}$  der radioaktiven NaI-Lösung in ein mit Aktivkohle ausgelegtes



Kunststoffpetrischälchen gegeben und die Aktivität mit einem NaI-Detektor bestimmt. Diese Probe diente als Referenz für die Sorptionsmessung. Da die Sorption über die Abnahme der Aktivität des Tracers I-125 ermittelt wird, dient diese Referenzprobe dazu, zwischen der Abnahme der Aktivität durch Sorption und Abnahme durch den radioaktiven Zerfall des I-125 unterscheiden zu können (siehe Kapitel 2.3.1).

Die Röhrchen wurden anschließend wieder in die Rotoren gestellt. Nach 7 Tagen Inkubationszeit wurden die Röhrchen für 30 Minuten bei 4500 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert (Zentrifuge: Hettich Rotixa 120R), um die feste und die flüssige Phase voneinander zu trennen.

Zur Aktivitätsbestimmung in der überstehenden Lösung wurde jeweils 1 ml davon in eine mit Aktivkohlefilter ausgelegte Petrischale pipettiert. Die Deckel der Schälchen wurden mit einem Kunststoffkleber fest verklebt. Die restlichen Überstände wurden in kleine Glasgefäße gefüllt, jeweils die Lösungen der 3 Parallelen in ein Gefäß, und für pH-Wert- und Redoxpotentialmessungen zurückgestellt. Die Aktivität der Lösungen wurde mit einem NaI-Gamma-Detektor mit automatischem Probenwechsler bestimmt. Dabei wurde zunächst die Aktivität der Referenzprobe ermittelt. Anschließend wurden nacheinander alle anderen Proben gemessen. Es wurde entweder so lange gemessen bis 3000 Zerfallsereignisse gezählt wurden oder 1000 Sekunden Messzeit erreicht waren, je nachdem was zuerst eintraf.

Als Letztes wurden für die aufbewahrten Lösungen Redoxpotential und pH-Werte bestimmt (Messgerät: inolab pH 730). Dies ist wichtig, da nur für bestimmte Bereiche von pH-Wert und Redoxpotential in der Lösung Iodidionen vorliegen (siehe Kapitel 3.3).

Zusätzlich zur Sorption wurde die Desorption bestimmt, das heißt die Menge Iodid, die nach Zugabe iodidfreier Lösung wieder vom Ton desorbiert wird. Zunächst wurde durch Wägung die Restlösung im Ton bestimmt und anschließend 10 ml trägerfreie Lösung auf den Ton in den Röhrchen gegeben. Die Röhrchen wurden geschüttelt, um den am Boden sitzenden Ton wieder zu lösen, und für 4 Tage in die Rotoren gestellt. Analog zur Sorpti-

onsmessung wurde danach die Aktivität von Teilmengen der Lösungen bestimmt.

### 2.3.1 Berechnung der Sorption und Desorption aus der Aktivität der Lösungen

Das als Tracer verwendete I-125 ist ein radioaktives Iod-Isotop mit einer Halbwertszeit von 59,41 Tagen. Um einen energetisch günstigeren Zustand zu erreichen, fängt der Atomkern ein Elektron aus der K-Schale ein. Dadurch wird ein Proton im Kern in ein Neutron umgewandelt. Die frei werdende Energie wird in Form von Gammastrahlung abgegeben, die beispielsweise mit einem NaI-Szintillationsdetektor gemessen werden kann. Er besteht aus einem Natriumiodid-Einkristall mit einer Thalliumdotierung, einem Photomultiplier und einer Messelektronik (Abb. 2.12).

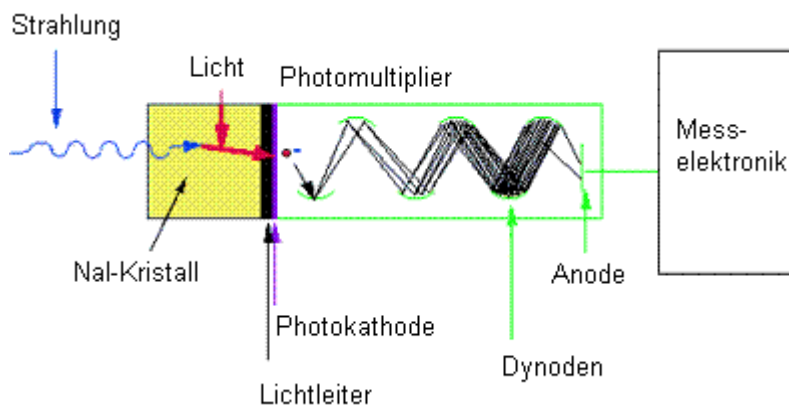


Abb. 2.12: Schematischer Aufbau eines Szintillationsdetektors. (nach <http://www.dehs.umn.edu/rpd/waste4.html>)

Gammastrahlen, die auf den NaI-Kristall treffen, erzeugen dort durch Photoeffekt oder Compton-Streuung schnelle Elektronen. Diese Elektronen regen auf ihren Bahnen das Thallium an, das dadurch Lichtblitze erzeugt. Diese Lichtblitze werden durch einen Photomultiplier verstärkt und in ein elektrisches Signal umgewandelt. Dies geschieht dadurch, dass beim Auftreffen der Photonen auf der Photokathode Elektronen emittiert werden. Diese Elektronen werden durch ein elektrisches Feld beschleunigt und tref-

fen auf die Dynoden. An den Dynoden werden für jedes auftreffende Elektron mehrere Elektronen emittiert. Dadurch entsteht der Verstärkungseffekt. Beim Auftreffen auf die Anode erzeugen die Elektronen einen elektrischen Impuls, dessen Intensität proportional zur einfallenden Gammaenergie ist. Wenn die Gammaquanten per Photoeffekt mit dem Kristall wechselwirken, übertragen sie ihre gesamte Energie auf ein Elektron. Dadurch entsteht im Energiespektrum ein diskreter Peak, aus dessen Fläche die Aktivität der gemessenen Probe ermittelt werden kann.

Die relative Sorption erhält man, indem man die Aktivitäten der Proben mit einer Referenzprobe vergleicht, in der keine Sorption stattgefunden hat. Folgende Formel stellt den Zusammenhang zwischen Aktivität und Sorption dar:

$$S = \frac{A_0 - \left( \frac{A_P}{V_P} \cdot V_{ges} \right)}{A_0} \quad (2.12)$$

$S$  : relative Sorption

$A_0$  : Aktivität der Referenzprobe in Impulse pro Sekunde

$A_P$  : Aktivität der Probe in Impulse pro Sekunde

$V_P$  : Probevolumen in ml (1 ml)

$V_{ges}$  : Gesamtvolumen in ml (10,1 ml) (Das Gesamtvolumen setzt sich aus den Volumina des bidestilliertem Wassers, der KI-Lösung und der Tracer-Lösung zusammen.)

Die Aktivität der Probe wird auf das Gesamtvolumen der Lösung hochgerechnet und dann in Bezug zur Referenzprobe gesetzt.

Die Desorption wird analog berechnet, wobei zu berücksichtigen ist, dass beim Abdekantieren der überstehenden Lösung ein Teil der Lösung im Röhrchen zurück bleibt. Das muss bei der Berechnung berücksichtigt werden. Berechnet wird die Desorption mit Gleichung 2.13.

$$D = \frac{\left( \frac{A_p}{V_p} \cdot (V_R + V_L) \right) - \left( V_R \cdot \left( \frac{A_p}{V_p} \cdot \right) \right)}{A_0 - V_{ges} \cdot \left( \frac{A_p}{V_p} \cdot \right)} \quad (2.13)$$

$D$  : relative Desorption

$V_L$  : 10 ml bidestilliertes Wasser in ml

$V_R$  : im Ton verbliebene KI-Lösung in ml

### 2.3.2 Unsicherheiten der Sorptionsmessung

Die Größen, mit denen Sorption und Desorption beschrieben werden, sind keine direkt messbaren physikalischen Größen; vielmehr werden sie aus mehreren Messwerten berechnet. Im Folgenden wird nun die maximale Unsicherheit abgeschätzt, die durch die Beiträge der verschiedenen Messungen entsteht. Für die relative Sorption gilt Gleichung 2.12:

$$S = \frac{A_0 - \left( \frac{A_p}{V_p} \cdot V_{ges} \right)}{A_0}$$

Aus dieser Formel ergibt sich unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung für die relative Unsicherheit  $\frac{\Delta S}{S}$  der Sorption:

$$\left( \frac{u(S)}{S} \right)^2 = 2 \left( \frac{u(A_0)}{A_0} \right)^2 + \left( \frac{u(A_p)}{A_p} \right)^2 + \left( \frac{u(V_p)}{V_p} \right)^2 + \left( \frac{u(V_{ges})}{V_{ges}} \right)^2 \quad (2.14)$$

Die Unsicherheit setzt sich also aus der Summe der relativen Unsicherheiten der zur Berechnung benötigten Größen zusammen, wobei die Unsicherheit der Referenzprobe keinen Einfluss auf die Vergleichbarkeit der einzelnen Proben hat, da diese für alle Messungen gleich ist. Die Unsicher-

heit in der Aktivität der Probe setzt sich dabei wieder aus mehreren Unsicherheiten zusammen:

$$\left(\frac{u(A_P)}{A_P}\right)^2 = \left(\frac{u(Z_D)}{Z_D}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{Tara})}{M_{Tara}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{Ton})}{M_{Ton}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_P)}{V_P}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{Tr})}{V_{Tr}}\right)^2 \quad (2.15)$$

$Z_D$  : Zählrate der Probe in Impulse pro Sekunde

$M_{Tara}$  : Tara der Zentrifugenröhrchen in g

$M_{Ton}$  : Masse des Tons in g

$V_P$  : Probenvolumen in ml

$V_{Tr}$  : Volumen der Tracer-Lösung in ml

Für alle diese Größen werden jeweils die Unsicherheiten bestimmt:

#### 1. Unsicherheit von $Z_D$

Die Genauigkeit des Detektors ist abhängig von der Aktivität der Probe. Je geringer die Zählrate ist, desto schlechter wird das Signal/Rausch-Verhältnis und umso größer wird die Unsicherheit. Eine Probe mit niedriger Aktivität (ca. 1 Impuls pro Sekunde) wurde 10mal im Detektor gemessen, und anschließend wurden Mittelwert und maximale Abweichung bestimmt.

Für den Detektor wurden folgende Werte ermittelt:

$$\bar{Z}_D = 1,06 \text{ cps}; u(Z_D) = 0,03 \text{ cps}.$$

Daraus ergibt sich für die relative Unsicherheit:

$$\frac{u(Z_D)}{Z_D} = \frac{0,03}{1,06} = 0,0283.$$

#### 2. Unsicherheit von $M_{Tara}$ und $M_{Ton}$

Beide Größen werden mit der gleichen Waage bestimmt und haben daher gleiche Unsicherheiten. Eine Probe wurde 10mal gewogen und Mittelwert und maximale Abweichung wurden bestimmt.

$$\bar{M} = 0,5513 \text{ g}; u(M) = 0,002 \text{ g};$$

$$\frac{u(M)}{M} = \frac{0,002}{0,5513} = 0,0036.$$

### 3. Unsicherheit von $V_P$

Mit einer Pipette wurde 10mal 1 ml bidestilliertes Wasser pipettiert und gewogen. Für Mittelwert und maximale Abweichung ergeben sich:

$$\bar{V}_P = 1,0103 \text{ ml}; u(V_P) = 0,0095 \text{ ml}.$$

Somit ergibt sich für die Unsicherheit:

$$\frac{u(V_P)}{V_P} = \frac{0,013}{1,0065} = 0,0049.$$

### 4. Unsicherheit von $V_{Tr}$

Mit einer Pipette wurde 10mal 0,1 ml bidestilliertes Wasser pipettiert und gewogen. Für Mittelwert und maximale Abweichung ergeben sich:

$$\bar{V}_{Tr} = 0,0989 \text{ ml}; u(V_{Tr}) = 0,0025 \text{ ml}.$$

Daraus ergibt sich folgende Unsicherheit:

$$\frac{u(V_{Tr})}{V_{TR}} = \frac{0,0025}{0,0989} = 0,0253.$$

Die Unsicherheit von  $A_P$  ergibt sich als Summe aus diesen einzelnen Unsicherheiten:

$$\begin{aligned} \frac{u(A_P)}{A_P} &= \sqrt{\left(\frac{u(Z_D)}{Z_D}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{Tara})}{M_{Tara}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{Ton})}{M_{Ton}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_P)}{V_P}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{Tr})}{V_{Tr}}\right)^2} \\ &= \sqrt{0,0283^2 + 0,0036^2 + 0,0036^2 + 0,0049^2 + 0,0253^2} = 0,0386 \end{aligned}$$

### 5. Unsicherheit von $V_{ges}$

Das Gesamtvolumen setzt sich aus dem Tracer-Volumen ( $V_{Tr} = 0,1 \text{ ml}$ ), dem Volumen der KI-Lösung ( $V_{KI} = 1 \text{ ml}$ ) und dem Volumen des bidestillier-

ten Wassers ( $V_{bi} = 9$  ml) zusammen. Die Unsicherheit des Tracer-Volumens wurde bereits bestimmt. Für die Unsicherheit von  $V_{ges}$  gilt:

$$\frac{u(V_{ges})}{V_{ges}} = \frac{\sqrt{(u(V_{Tr}))^2 + (u(V_{KI}))^2 + (u(V_{bi}))^2}}{\bar{V}_{Tr} + \bar{V}_{KI} + \bar{V}_{bi}}.$$

Um die Unsicherheit von  $V_{KI}$  zu ermitteln, werden 10mal 1 ml der KI-Lösung abgefüllt und gewogen.

$$\bar{V}_{KI} = 1,0065 \text{ ml}; u(V_{KI}) = 0,013 \text{ ml}.$$

Die Unsicherheit von  $V_{bi}$  wird analog bestimmt, 10mal werden 9 ml Wasser gewogen und Mittelwert und Abweichung bestimmt:

$$\bar{V}_{bi} = 9,0313 \text{ ml}; u(V_{bi}) = 0,0235 \text{ ml}.$$

Die gesamte Unsicherheit von  $V_{ges}$  ergibt sich dann aus:

$$\frac{u(V_{ges})}{V_{ges}} = \frac{\sqrt{(u(V_{Tr}))^2 + (u(V_{KI}))^2 + (u(V_{bi}))^2}}{\bar{V}_{Tr} + \bar{V}_{KI} + \bar{V}_{bi}} = \frac{\sqrt{0,0025^2 + 0,013^2 + 0,0235^2}}{0,0989 + 1,0065 + 9,0313} = 0,0027$$

Für die Unsicherheit der Sorptionsmessung ergibt sich insgesamt:

$$\begin{aligned} \frac{u(S)}{S} &= \sqrt{\left(\frac{u(A_P)}{A_P}\right)^2 + \left(\frac{u(V_P)}{V_P}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{ges})}{V_{ges}}\right)^2} \\ &= \sqrt{0,0386^2 + 0,0049^2 + 0,0027^2} = 0,0390 \end{aligned} \quad (2.16)$$

Um die Unsicherheit der Desorption zu berechnen, geht man analog vor. Die Gleichung für die relative Desorption (vgl. Gleichung 2.14) lautet:

$$D = \frac{\left(\frac{A_P}{V_P} \cdot (V_R + V_L)\right) - \left(V_R \cdot \left(\frac{A_P}{V_P}\right)\right)}{A_0 - V_{ges} \cdot \left(\frac{A_P}{V_P}\right)}.$$

Daraus ergibt sich für die relative Unsicherheit:

$$\left(\frac{u(D)}{D}\right)^2 = 3\left(\frac{u(A_P)}{A_P}\right)^2 + 3\left(\frac{u(V_P)}{V_P}\right)^2 + 2\left(\frac{u(V_R)}{V_R}\right)^2 + \left(\frac{u(V_L)}{V_L}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{ges})}{V_{ges}}\right)^2 \quad (2.17)$$

Außer  $\frac{u(V_L)}{V_L}$  und  $\frac{u(V_R)}{V_R}$  sind alle Unsicherheiten bekannt.  $V_R$  wurde durch

Wägung gemessen und hat somit die gleiche relative Unsicherheit wie  $M_{Ton}$ . Die Unsicherheit von  $V_L$  wurde bestimmt, indem 10mal 10 ml Lösung abgewogen wurden und Mittelwert und maximale Abweichung berechnet wurden:

$$\bar{V}_L = 10,0096 \text{ ml}; u(V_L) = 0,0235 \text{ ml}.$$

Damit ergibt sich:

$$\frac{u(V_L)}{V_L} = 0,0026.$$

Für die Desorption ergibt sich insgesamt eine Unsicherheit von:

$$\begin{aligned} \frac{u(D)}{D} &= \sqrt{3\left(\frac{u(A_P)}{A_P}\right)^2 + 3\left(\frac{u(V_P)}{V_P}\right)^2 + 2\left(\frac{u(V_R)}{V_R}\right)^2 + \left(\frac{u(V_L)}{V_L}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{ges})}{V_{ges}}\right)^2} \\ &= \sqrt{3 \cdot 0,0386^2 + 3 \cdot 0,0049^2 + 2 \cdot 0,0036^2 + 0,0026^2 + 0,0027^2} = 0,0677 \end{aligned} \quad (2.18)$$

Diese Berechnungen zeigen, dass die Messungen für die Sorption eine Unsicherheit von ca. 3,9 % haben, die aus den Einzelmessungen entsteht. Für die Desorptionmessungen ergibt sich eine Unsicherheit von ca. 6,8 %.



### 2.3.3 Bestimmung des Wassergehalts der Tone

Tone und Organotone, die der Raumluft ausgesetzt sind, enthalten immer etwas Wasser. Dieser Wassergehalt ist abhängig von der Luftfeuchtigkeit. Je feuchter die Luft ist, desto mehr Wasser wird an den Kristalloberflächen adsorbiert. Der Wassergehalt hat Einfluss auf die Genauigkeit der Messungen, da die Messwerte immer auf die Masse des trockenen Tons bezogen wurden. Um den hierdurch entstehenden Fehler einschätzen zu können, wurde der Zusammenhang zwischen Luftfeuchtigkeit und Wassergehalt genauer untersucht. Dazu wurden die Tone verschiedenen definierten Luftfeuchtigkeiten ausgesetzt und der Wassergehalt gravimetrisch bestimmt. Dabei wird die Gewichts-differenz zwischen dem feuchten und dem im Trockenschrank getrockneten Ton ermittelt. Die genau definierten Luftfeuchtigkeiten erhält man beispielsweise durch gesättigte Salzlösungen, so genannte hygrostatische Lösungen. In luftdicht verschlossenen Behältern stellt sich über solchen Lösungen eine materialabhängige konstante Luftfeuchtigkeit ein.

Die gesättigten Lösungen wurden hergestellt, indem zu den Salzen soviel bidestilliertes Wasser gegeben wurde, dass sich das Salz nicht vollständig löste und ein Bodensatz vorhanden war. Diese Lösungen wurden dann in Exsikkatoren gegeben. Die verwendeten Salze sind in Tab. 2.9 aufgeführt.

Tab. 2.9: Verwendete Salze, zugehörige Luftfeuchten über gesättigten Lösungen und Löslichkeiten in Wasser.

	relative Feuchte über gesättigter Lösung bei 20°C in % (Glatthor, 2003)	Löslichkeit bei 20°C in g pro 100 g Wasser
Kaliumhydroxid (KOH)	10	114
Kaliumacetat (KCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )	22	258
Calciumchlorid (CaCl <sub>2</sub> )	35	74
Kaliumcarbonat (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	43	111
Calciumnitrat (Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	54	127
Natriumnitrit (NaNO <sub>2</sub> )	66	82
Natriumchlorid (NaCl)	75	36

Die Organotone wurden in luftdicht verschließbare Glasschälchen gegeben und bei 105°C mindestens 16h lang im Trockenschrank getrocknet (Hartge, 1992). Diese erste Trocknung war notwendig, um für alle Proben den gleichen Ausgangszustand zu schaffen. Nach der Trocknung wurden die Schälchen verschlossen und nach dem Abkühlen gewogen. Anschließend wurden die Schälchen ohne Deckel in die Exsikkatoren mit den Salzlösungen gestellt und die Exsikkatoren verschlossen. Die Tone blieben nun solange in den Exsikkatoren, bis sie im Gleichgewicht mit der Luftfeuchtigkeit waren. Dazu wurden die Tone immer wieder in regelmäßigen Abständen gewogen, bis sich ihr Gewicht nicht mehr änderte. Zusätzlich wurde über die gesamte Versuchsdauer die Temperatur der Umgebungsluft protokolliert, da die Luftfeuchtigkeit über den Salzlösungen temperaturabhängig ist. Als die Tone im Gleichgewicht mit der Luftfeuchtigkeit in den Exsikkatoren waren, wurden sie noch einmal gewogen und anschließend wieder 16h bei 105°C im Trockenschrank getrocknet. Nach dem Trocknen und Abkühlen wurden die Proben ein letztes Mal gewogen. Aus der Differenz zwischen dem Gewicht vor dem Trocknen und dem Gewicht nach dem Trocknen wurde der Wassergehalt des Tons mit folgender Formel ermittelt:

$$W_g = \frac{T_n - T_{tr}}{T_{tr}} \cdot 100. \quad (2.18)$$

$W_g$  : Wassergehalt des Tons in Gewichtsprozent

$T_n$  : Gewicht des feuchten Tons in g

$T_{tr}$  : Gewicht des trockenen Tons in g

### 2.3.4 Ergebnisse der Wassergehaltsbestimmung

Untersucht wurden 2 Tone und 6 Organotone bei insgesamt 7 verschiedenen Luftfeuchtigkeiten. Zusätzlich zu den für die Bestrahlungsversuche hergestellten Organotonen, wurden ein Ton und 3 mit diesem hergestellte Organotone eines anderen Lieferanten (**American Colloid Company**) untersucht. Dieser Ton wird mit „MX-80(Amcol)“ bezeichnet und ist im Gegensatz zum „Volclay 200 SPV“ granuliert.

Pro Material wurden 2 parallele Proben gemessen, um die Messunsicherheit zu verringern. Die ermittelten Wassergehalte sind in Tab. 2.10 aufgeführt und in Abb. 2.13 graphisch dargestellt.

Tab. 2.10: Wassergehalt der Proben in Gew.-% abhängig von der relativen Luftfeuchtigkeit.

<b>Luftfeuchtigkeit in %</b>	<b>10</b>	<b>22</b>	<b>35</b>	<b>43</b>	<b>54</b>	<b>66</b>	<b>75</b>
Volclay 200 SPV	0,78	1,82	2,89	4,63	9,01	11,05	13,21
MX-80(Amcol)	0,81	1,86	2,85	4,55	9,18	13,65	13,42
Volclay 200 SPV HDPy-170	0,86	1,48	1,44	1,89	2,41	2,73	3,19
Volclay 200 SPV BE-170	0,71	1,03	1,04	1,36	1,75	2,26	2,59
Volclay 200 SPV TPP-170	1,21	1,74	1,88	2,31	2,99	3,33	4,00
MX-80(Amcol) HDPy-200	1,23	1,94	2,20	2,52	3,09	3,33	3,87
MX-80(Amcol) BE-200	0,86	0,96	1,12	1,26	1,78	2,42	2,88
MX-80(Amcol) TPP-150	1,10	1,68	1,77	2,37	2,83	3,16	4,03

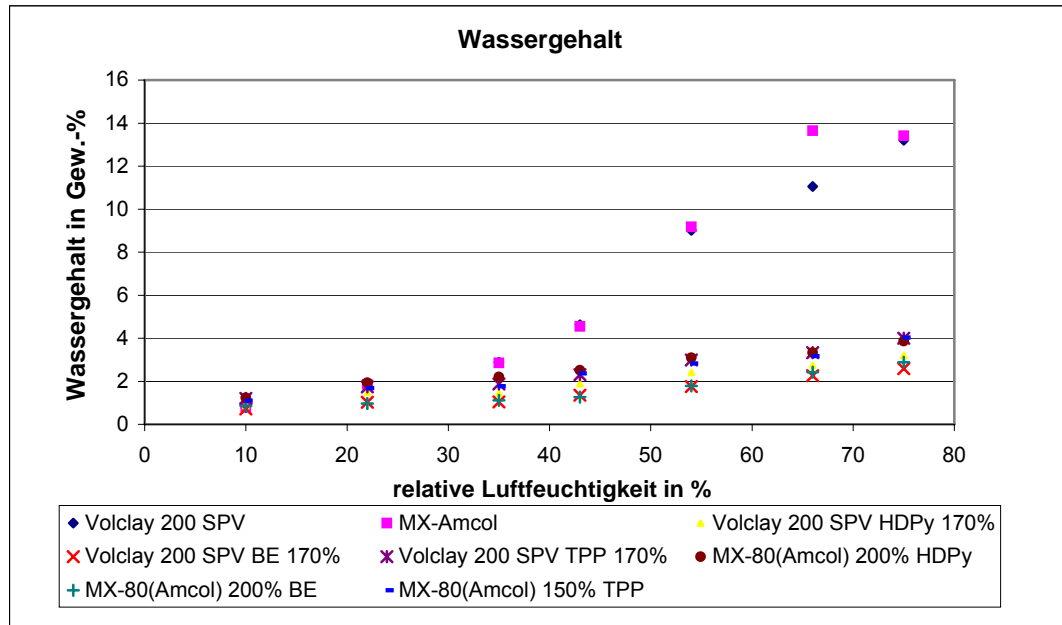


Abb. 2.13: Wassergehalt der Tone in Abhängigkeit von der eingestellten Luftfeuchtigkeit.

In der Grafik sind aus Gründen der besseren Lesbarkeit keine Fehlerbalken enthalten. Die Unsicherheit für die Luftfeuchtigkeit entsteht durch die Schwankungen der Raumtemperatur während der Versuchsdauer, die zwischen 17°C und 24°C lag. Daraus ergibt sich für die relative Luftfeuchtigkeit eine Unsicherheit von 2 %. Für die Unsicherheit des Wassergehalts werden die Mittelwerte der beiden Parallelen und die Abweichungen vom Mittelwert ermittelt. Die maximale Abweichung in allen Messungen beträgt 0,20 Gew.-% und die mittlere Abweichung 0,05 Gew.-%.

Es zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen unbehandeltem Ton, der bis zu 14 % Wasser enthalten kann, und den eher hydrophoben Organotonen, die maximal 4 % Wasser enthalten. Die Messergebnisse zeigen eine Abnahme des Wassergehalts bei MX-80(Amcol) bei Anstieg der relativen Luftfeuchtigkeit von 66 % auf 75 %. Bei dem gemessenen Wert von 13,7 Gew.-% bei 66 % relativer Luftfeuchtigkeit handelt es sich vermutlich um einen Messfehler, da die anschließende Abnahme des Wassergehalts bei weiter steigender relativer Luftfeuchtigkeit physikalisch nicht erklärbar ist. Besonders im Bereich zwischen 40 % und 70% relativer Luftfeuchte zeigen die unbelegten Tone eine starke Abhängigkeit des Wassergehalts

von der Luftfeuchtigkeit. Dies ist bei der Einwaage von Tonen problematisch, da die Luftfeuchtigkeit im Labor wetterabhängig schwankt. Um bei der Einwaage von Tonen Fehler zu vermeiden, sollte der Ton entweder vorher im Trockenschrank getrocknet oder dauerhaft bei einer konstanten Luftfeuchtigkeit gelagert werden.

Die Organotone enthalten dagegen nur zwischen 1 % und 4 % Wasser. Deshalb liegen Fehler, die durch den Wassergehalt der Organotone bei ihrer Einwaage für die Sorptionsmessung entstehen können, auch im Bereich von 1 % bis 4 %.

### **2.3.5 Zeitlicher Verlauf der Wasseraufnahme**

Bei der gravimetrischen Bestimmung des Wassergehalts müssen für jede Wägung die Exsikkatoren geöffnet und der Ton zur Waage transportiert werden. Während dieser Zeit ist der Ton nicht mehr der definierten Luftfeuchtigkeit über der Lösung ausgesetzt sondern den im Labor herrschenden Bedingungen. Dadurch kann sich der Wassergehalt des Tones ändern und das Messergebnis verfälschen. Daher wurde untersucht, wie schnell der im Trockenschrank getrocknete Ton an der Raumluft wieder Wasser aufnimmt. Dazu wurden 2 verschiedene Tone zunächst 16h bei 105°C im Trockenschrank getrocknet und nach dem Abkühlen gewogen. Jeweils eine Probe der beiden Tone wurde im verschlossenen Schälchen zum Abkühlen im Labor aufbewahrt, eine weitere Probe im Exsikkator über Kieselgel, um mögliche Unterschiede der beiden Verfahren zu bestimmen.

Nach dem Abkühlen und Wiegen wurden die Tone der Laborluft ausgesetzt und zu verschiedenen Zeitpunkten gewogen. In Tab. 2.11 ist dargestellt, wie viel Wasser die Tone zu den verschiedenen Zeiten enthielten. Unterschieden wird zwischen dem im Exsikkator getrockneten und den an der Laborluft getrockneten Tonen. Abbildung 2.14 stellt die relative Gewichtszunahme der Tone dar.

Tab. 2.11: Gewicht der Tone zu verschiedenen Zeitpunkten nach Trocknung bei 105°C.

Zeit in min	0	1	5	15	60
MX-80(Amcol) im Exsikkator in g	4,475	4,478	4,485	4,498	4,525
MX-80(Amcol) an Laborluft in g	4,451	4,469	4,480	4,485	4,494
VOLCLAY 200 SPV im Exsikkator in g	4,742	4,749	4,760	4,770	4,811
VOLCLAY 200 SPV ohne Exsikkator in g	4,705	4,708	4,719	4,735	4,778

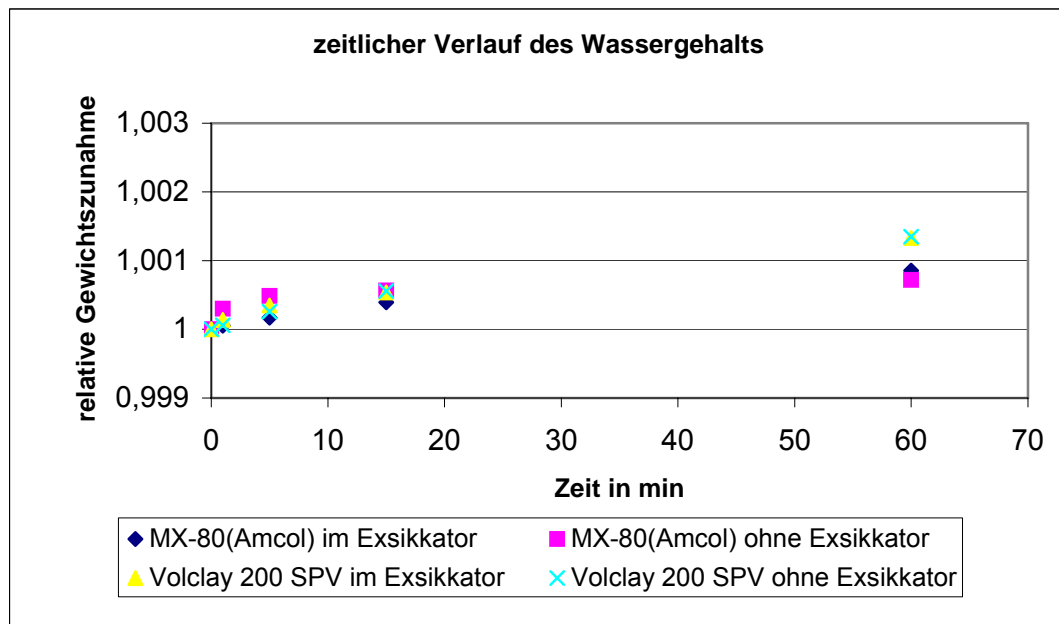


Abb. 2.14: Darstellung der Gewichtszunahme der Tone auf das Trockengewicht normiert (Skalierung der y-Achse beachten!).

In Abbildung 2.14 ist erkennbar, dass die Tone an der Laborluft nur sehr langsam Feuchtigkeit aufnehmen. Nach 1 Stunde liegt die Gewichtszunahme bei weniger als 0,2 %. Ein Unterschied zwischen dem im Exsikkator und dem an der Laborluft abgekühlten Ton lässt sich nicht feststellen. Dieses Ergebnis zeigt, dass Fehler, die durch kurzzeitige Handhabung der Tone unter Laborbedingungen entstehen, unter 0,2 % liegen.

## **2.4 Photometrie**

Der Belegungsgrad, das heißt die Aufnahme der organischen Kationen durch den Ton, wurde unter anderem durch photometrische Messungen bestimmt. Das Prinzip der Photometrie beruht darauf, dass die Intensität von elektromagnetischer Strahlung im UV/VIS-Bereich (ca. 200 bis 800 nm) beim Durchqueren einer flüssigen Probe in Abhängigkeit von deren Inhaltsstoffen geschwächt wird. Die Wellenlänge, bei der das Absorptionsmaximum des zu bestimmenden Stoffes liegt, muss bekannt sein oder aus dem Spektrum bestimmt werden. Die Abnahme der Intensität ist proportional zur Menge der absorbierenden Teilchen in der Lösung und lässt somit Rückschlüsse auf die Konzentration des Stoffes in der Lösung zu. Als Maß für die Abschwächung der Strahlung wird die Extinktion, der negative dekadische Logarithmus der Transmission, verwendet.

Die Versuche wurden mit einem computergesteuertem Zweistrahl-Photometer durchgeführt (U2000, Hitachi High-Technologies, Inc.). Bei einem Zweistrahl-Photometer wird die Probelösung immer gegen eine Referenzprobe gemessen, in der sich nur das Lösungsmittel befindet. Als Lösungsmittel kam in dieser Arbeit nur bidestilliertes Wasser zum Einsatz. Die Lösungen wurden in Glasküvetten mit einer Schichtdicke von 10 mm gemessen. Bei den Küvetten ist besonders auf Verunreinigungen zu achten, da diese die Extinktion verfälschen würden.

Die für die Messungen benötigten Absorptionsmaxima waren für alle in dieser Arbeit untersuchten Stoffe bekannt und wurden nicht neu ermittelt. Zusätzlich musste, um per Photometrie Konzentrationen bestimmen zu können, zunächst eine Kalibriergerade erstellt werden, mit der die zu untersuchenden Proben anschließend verglichen wurden. Die Kalibrierkurven wurden aus Probelösungen mit 5 verschiedenen bekannten Konzentrationen ermittelt. Bei der Messung der Extinktion ist darauf zu achten, dass diese den Wert 2 nicht überschreitet, da sie bei höheren Werten nicht mehr linear mit der Konzentration verläuft und man somit die Eichkurve nicht mit einer Geraden annähern kann. Sollte eine Probe eine größere Extinktion aufwei-

sen, so muss sie so weit definiert verdünnt werden, dass die Extinktion unter 2 liegt.

Nach Erstellung der Kalibriergeraden wurde die Extinktion der Probelösungen gemessen. Die Konzentration errechnete sich dann aus der Multiplikation der Extinktion mit einem Kalibrierfaktor, der dem Kehrwert der Steigung der Kalibriergeraden entspricht. Aus der Konzentration wurde dann die absolute Menge des organischen Kations, die in den Lösungen vorhanden war, berechnet und mit der angebotenen Menge verglichen.

Für die Bestimmung der Belegung wurden die Lösungen aus dem Belegungsvorgang und der Spülung untersucht. Aus der Menge der organischen Kationen in diesen Lösungen wurde berechnet, welcher Anteil der ursprünglich angebotenen Menge des organischen Kations nicht vom Ton aufgenommen wurde. Die Differenz zwischen angebotener und in den Lösungen verbleibender Menge ist die vom Ton aufgenommene Menge an organischen Kationen. Diese Menge in Prozent der KAK umgerechnet entspricht dem Belegungsgrad.

## ***2.5 Bestimmung des Kohlenstoffgehalts durch Veraschung***

Eine weitere Möglichkeit, den Belegungsgrad der Organotone zu bestimmen, bietet die Veraschungsanalyse (Verbrennung im Sauerstoffstrom) der Organotone, bei der der Gesamtkohlenstoffgehalt der Proben erfasst wird. Da der hier verwendete Bentonit im unbelegten Zustand nur eine sehr geringe Menge Kohlenstoff besitzt, kann der Kohlenstoffgehalt der belegten Tone (nach Abzug des Blindwertes) als Maß für die vom Ton aufgenommene Menge organischer Kationen verwendet werden. Zusätzlich wurde durch Messung der Proben nach Strahlenexposition und Vergleich mit den Ergebnissen der nicht exponierten Proben ermittelt, ob sich der Kohlenstoffgehalt der Organotone durch die Bestrahlung geändert hatte.

Bei der Veraschung wird eine Probe des zu untersuchenden Materials in einem Ofen bei ca. 1100 °C unter Zugabe von Sauerstoff verbrannt. Dabei wird der Kohlenstoff zu Kohlenstoffdioxid oxidiert und anschließend die



Menge des entstandenen  $\text{CO}_2$  gemessen. Daraus lässt sich die Menge des in der Probe enthaltenen Kohlenstoffs berechnen. Die Messungen in dieser Arbeit wurden an automatischen CHNS-Analysatoren der Fa. Elementar Analysesystem GmbH (Modelle „vario macro“ und „vario max“) durchgeführt, die nach dem selben Messprinzip arbeiten und sich nur in Bezug auf die erforderliche Probeneinwaage unterscheiden (Abb. 2.15).

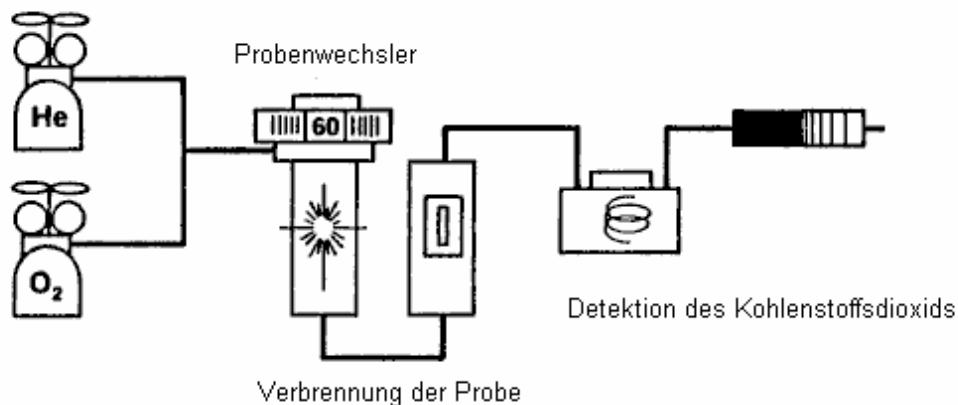


Abb. 2.15: Schematischer Aufbau eines Analysegeräts zur Kohlenstoffmessung. (nach <http://chemie.uni-paderborn.de/fachgebiete/zentrale-analytik/elementaranalyse/>).

Bei dem Modell „vario macro“ wurden ca. 10 mg Probenmaterial benötigt, dagegen arbeitete das Modell „vario max“ mit ca. 300 mg Material. Die Verwendung zweier verschiedener Geräte war notwendig, da das Modell „vario max“ für einen Teil der Messungen nicht mehr zur Verfügung stand. Der weitere Ablauf der Messungen wird hier anhand des Modells „vario macro“ erläutert.

Die nach der Belegung gefriergetrockneten Proben wurden zunächst homogenisiert und für die Messung zusammen mit einer geringen Menge, etwa ein Drittel der Probenmenge, Wolframoxid in Zinnschiffchen eingewogen. Das Wolframoxid diente als Sauerstofflieferant zur besseren Verbrennung. Die Zinnschiffchen wurden dann in einen Probenwechsler gegeben,

von wo aus sie in den Ofen gelangten, und dort bei 1100 °C unter Zugabe von Sauerstoff verbrannt. Die Menge des bei der Verbrennung entstehenden CO<sub>2</sub> wurde bestimmt und vom Messgerät in Gew.-% bezogen auf die Einwaage ausgegeben.

Um vom Kohlenstoffgehalt auf den Belegungsgrad schließen zu können, wurde zunächst der Kohlenstoffanteil der organischen Kationen aus deren Summenformeln berechnet. In Tabelle 2.12 sind die organischen Salze mit Summenformel aufgeführt. Die Menge des Kohlenstoffs wird nach folgender Formel berechnet:

$$M_C = n \cdot 12,011 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (2.19)$$

$M_C$  : Molekulargewicht des Kohlenstoffs pro organischem Kation

$n$  : Anzahl der Kohlenstoffatome im organischem Kation

Tab. 2.12: Summenformeln, Molekulargewichte und Kohlenstoffmengen der organischen Salze.

Name	Summenformel	Molekulargewicht in g mol <sup>-1</sup>	Kohlenstoffmenge in g mol <sup>-1</sup>
HDPyCl	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> CIN·H <sub>2</sub> O	358,01	252,230
BECl	C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> NO <sub>2</sub> Cl	448,09	324,297
TPPCI	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> PCI	374,84	288,264

Aus der Kohlenstoffmenge lässt sich über die Kationenaustauschkapazität des Tons der Kohlenstoffgehalt berechnen, der einer Belegung von 100 % der KAK entspricht:

$$F = M_C \cdot KAK \cdot 100 \quad (2.20)$$

$F$  : Kohlenstoffgehalt in %

$M_C$  : Molekulargewicht des organischen Salzes in g mol<sup>-1</sup>

$KAK$  : Kationenaustauschkapazität in mol<sub>c</sub> g<sup>-1</sup>

Der Belegungsgrad wird nun aus dem Verhältnis zwischen gemessenem Kohlenstoffgehalt der Organotone und dem Gehalt der 100% der KAK entsprechen würde berechnet. Der Kohlenstoffgehalt der Organotone wird um den Kohlenstoffgehalt des unbelegten Tons korrigiert, da dieser Anteil nicht zur Belegung beiträgt.

$$B = \frac{C - C_{Ton}}{F} \cdot 100 \quad (2.21)$$

$B$  : Belegungsgrad in %

$C$  : gemessener Kohlenstoffgehalt des Organotons in %

$C_{Ton}$  : Kohlenstoffgehalt des unbelegten Tons in %

Mit dieser Formel wurden die Belegungsgrade der unbestrahlten und bestrahlten Organotone berechnet. Die Ergebnisse sind in Kapitel 3.5 dargestellt.

## **2.6 Bestimmung der Zwischenschichtabstände der Organotone**

Bei der Belegung des Tons mit den organischen Kationen vergrößert sich der Zwischenschichtabstand (*siehe Kapitel 2.1*). Diese Aufweitung ist charakteristisch für das verwendete organische Kation und den Belegungsgrad. Bei der Bestrahlung von Organotonen wurde bereits in früheren Arbeiten eine Veränderung der Zwischenschichtabstände beobachtet (Gournis et al., 2000). Daher wurden auch in dieser Arbeit die Abstände der Zwischenschichten untersucht. Außerdem sollte eine mögliche Abhängigkeit von Bestrahlungsdosis und Zwischenschichtabstand untersucht werden.

Zur Messung dieses Abstands wird die Röntgendiffraktometrie eingesetzt, die auf dem Prinzip der Röntgenbeugung an Kristallgittern beruht. Wenn Röntgenstrahlen auf eine Kristallstruktur treffen, wird ein Teil der Strahlen von der ursprünglichen Richtung abgelenkt. Dies entsteht durch Reflexion der Strahlen an den Gitterebenen des Kristalls, wobei eine Reflexion nur zu beobachten ist, wenn der Gangunterschied  $\delta$  der reflektierten Wellen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt (Abb. 2.16). Dieser Sachverhalt wird durch die Bragg-Gleichung beschrieben:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta). \quad (2.22)$$

Die linke Seite der Gleichung bezeichnet das ganzzahlige Vielfache einer Wellenlänge. Die rechte Seite ist der Gangunterschied zwischen zwei an verschiedene Gitterebenen reflektierten Wellen. Dabei ist  $\lambda$  in nm die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung,  $d$  in nm bezeichnet den Abstand der Gitterebenen. Der Abstand der Gitterebenen entspricht dem Zwischenschichtabstand. Mit  $\theta$  wird der Winkel zwischen Röntgenstrahlung und Gitterebene bezeichnet. Im Gegensatz zur herkömmlichen Reflexion, zum Beispiel an Spiegeln, wo mit dem Winkel  $\alpha$  zwischen Strahl und dem Normalenvektor der Ebene gerechnet wird, wird in der Bragg-Gleichung der Winkel  $\theta$  zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene verwendet.  $n$  ist eine ganze Zahl und gibt die Beugungsordnung an.

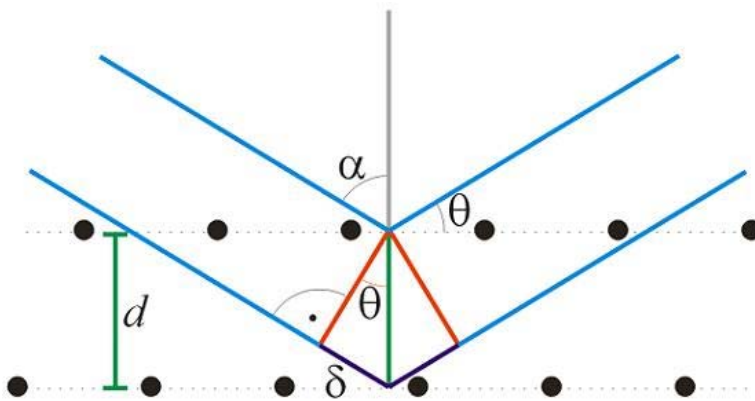


Abb. 2.16: Veranschaulichung der Bragg-Gleichung.

Die Bragg-Gleichung liefert also einen Zusammenhang zwischen dem Reflexionswinkel  $\theta$  und dem Zwischenschichtabstand. Umstellen der Gleichung nach  $d$  ergibt:

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin(\theta)}. \quad (2.23)$$

Mit dieser Gleichung lässt sich bei vorgegebener Wellenlänge aus dem Winkel der Zwischenschichtabstand der Organotone bestimmen.

Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 2.17 dargestellt. Der zu untersuchende Ton wurde feucht auf einen Objektträger gebracht und darauf einge-

trocknet. Beim Trocken auf dem Objektträger ordnet sich die Tonminerale so an, dass die Probe mit der Röntgendiffraktometrie untersucht werden kann. Die so präparierte Probe wird auf dem Goniometerkopf platziert. Der Detektor misst die Intensität der Röntgenstrahlung nach der Reflexion am Gitter abhängig von dem eingestellten Winkel und gibt diese auf einem Plotter aus. In den so erstellten Graphen ergeben sich bei bevorzugten Reflexionswinkeln Peaks, denen durch die Bragg-Gleichung Zwischenschichtabstände zugeordnet werden können.

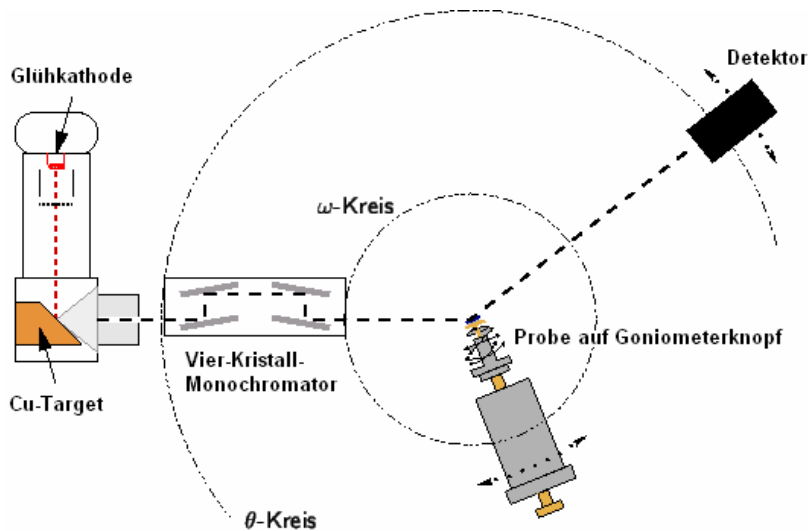


Abb. 2.17: Experimenteller Aufbau zur Bestimmung des Zwischenschichtabstandes. Der Winkel wird durch Drehung des Goniometers variiert. Der Detektor misst die Intensität der reflektierten Röntgenstrahlung und gibt diese auf einem Plotter aus (nach <http://www.physik.uni-freiburg.de/~steinke/da/node29.html>).

Abbildung 2.18 zeigt das Spektrum eines Organotons. Zur Auswertung wird die Strecke zwischen der  $1^\circ$  Markierung und dem Peak gemessen. Winkel unter  $1^\circ$  können nicht gemessen werden, da dabei der Detektor direkt in den Primärstrahl der Röntgenstrahlenquelle geraten und dadurch beschädigt würde.

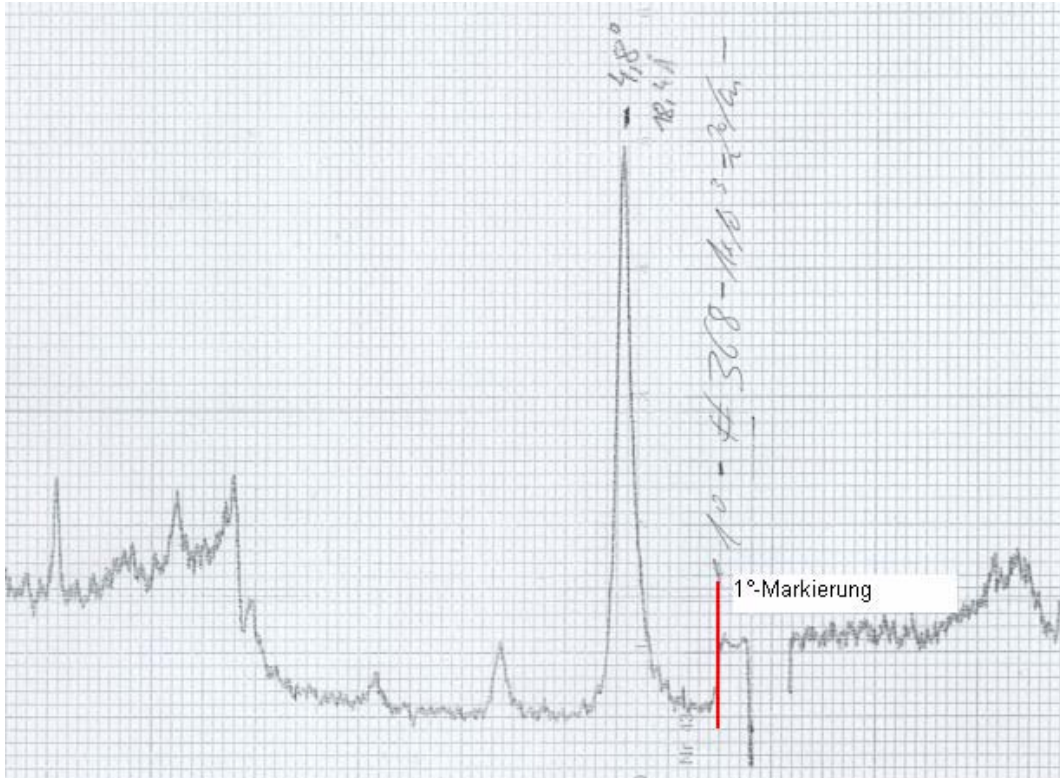


Abb. 2.18: Spektrum eines Organotons mit 1°-Markierung. Der mit 4,8° markierte Peak entspricht der Aufweitung der Zwischenschicht durch die Belegung. Die kleineren Peaks entstehen durch das Kristallgitter des Tonminerals.

## **3 Ergebnisse**

### ***3.1 Phänomenologische Beschreibung***

An den Organotonen konnten nach der Bestrahlung Farbveränderungen beobachtet werden. Die weiß-graue Farbe der unbestrahlten Tone änderte sich mit zunehmender Dosis zu hellen Brauntönen. Die mit 2 MGy und 4 MGy bestrahlten Proben des mit BE belegten Tons rochen außerdem intensiv bittermandelartig. Auch die mit diesen Dosen bestrahlten Proben von HDPy-170 wiesen einen Geruch auf, der allerdings nicht zu identifizieren war. Die bestrahlten Proben von TPP-170 zeigten dagegen keine Geruchsentwicklung.

### ***3.2 Ergebnisse der Sorptionsmessung***

Untersucht wurde das Sorptionsvermögen der mit HDPy, BE und TPP belegten Tone für Iodid, nachdem diese unterschiedlichen Bestrahlungsdosen ausgesetzt waren. Als Größe für das Sorptionsvermögen diente die relative Sorption, die angibt, wie viel der ursprünglich angebotenen Menge Iodid vom Organoton aufgenommen wurde. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.1-3.3 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf Unsicherheitsbalken in den Graphen verzichtet. Detaillierte Graphen mit Unsicherheitsbalken befinden sich im Anhang. Dargestellt ist der Mittelwert aus drei Messungen der relativen Sorption der Organotone in Prozent in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis.

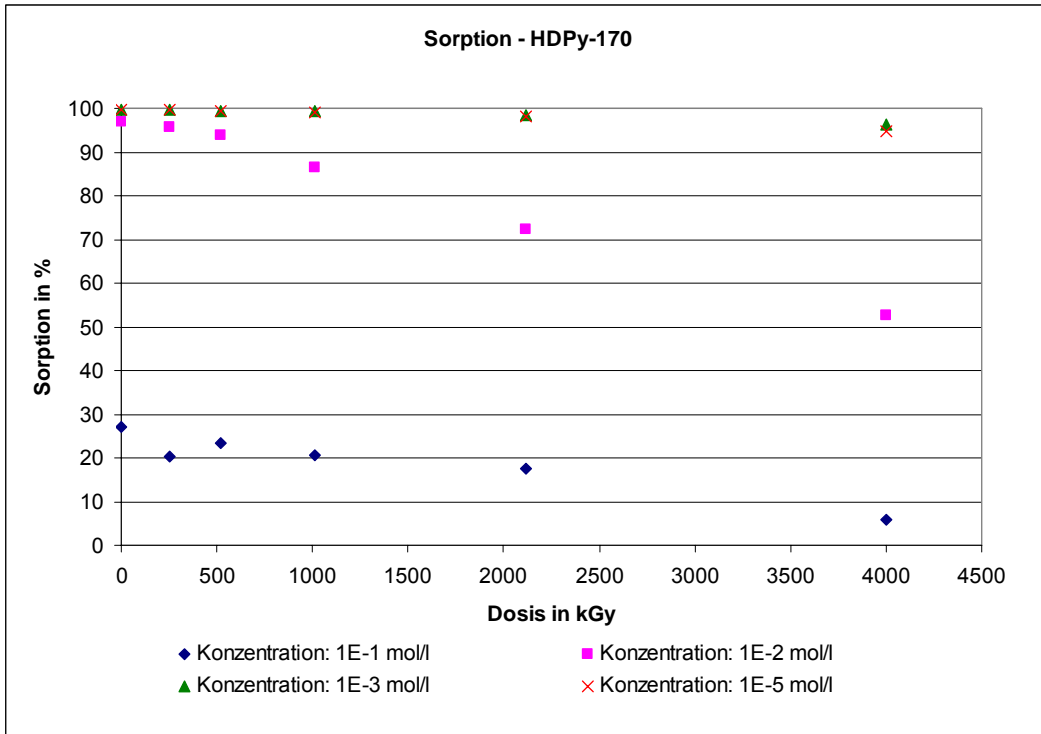


Abb. 3.1: Relative Sorption des mit HDPy belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für 4 verschiedene Iodidkonzentrationen in der Lösung.

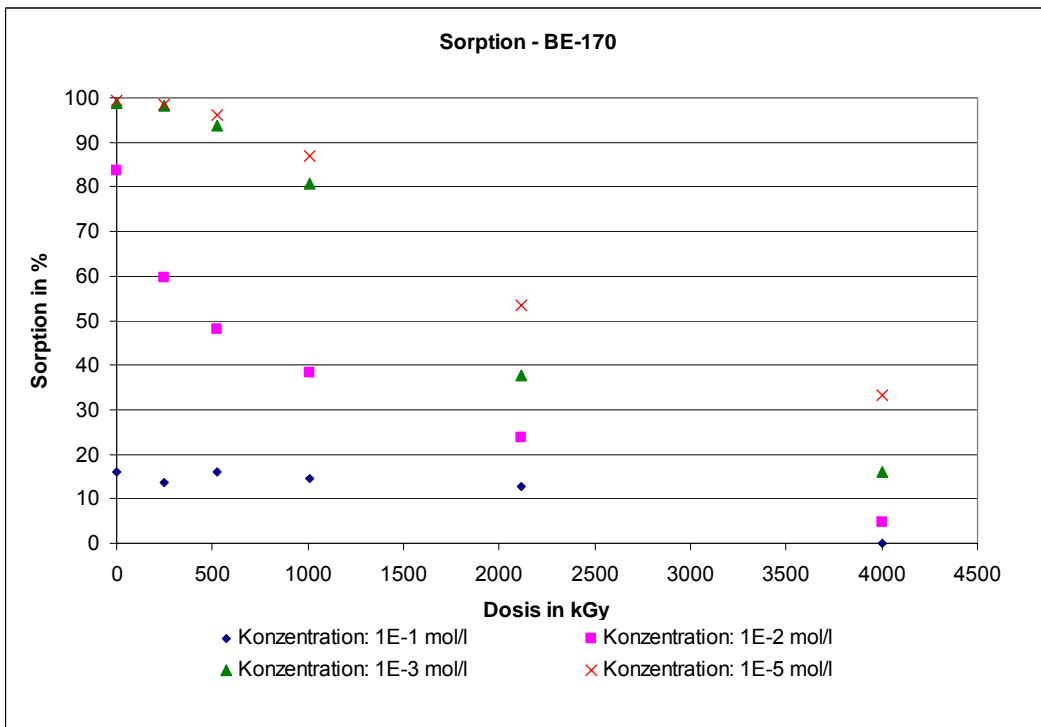


Abb. 3.2: Relative Sorption des mit BE belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für 4 verschiedene Iodidkonzentrationen in der Lösung.



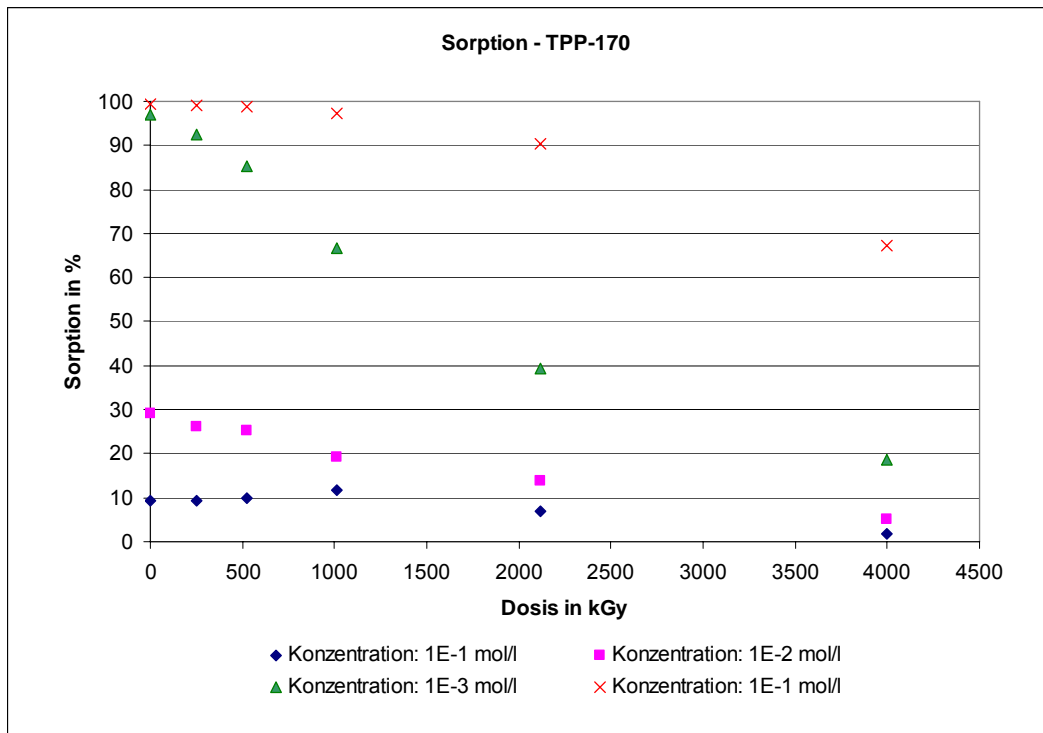


Abb. 3.3: Relative Sorption des mit TPP belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für 4 verschiedene Iodidkonzentrationen in der Lösung.

Bei allen 3 Organotonen ist eine Abnahme der Sorptionsfähigkeit für Iodid bei steigender Bestrahlungsdosis zu erkennen, wobei die Abnahme nicht bei allen 3 Organotonen gleich verläuft. Die Sorptionsfähigkeit von HDPy-170 nimmt mit steigender Dosis weniger ab als die von TPP-170 und BE-170 (Tab. 3.1).

Tab. 3.1: Relative Sorption und Abnahme der Sorption bei einer Iodidkonzentration von  $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ .

Material	0 MGy	0,25 kGy	0,5 kGy	1 MGy	2 MGy	4 MGy	Abnahme von 0 MGy auf 4 MGy in %
HDPy-170	96,97	95,64	93,86	86,54	72,38	52,73	-45,6
BE-170	83,82	59,63	48,08	38,36	23,73	4,86	-94,2
TPP-170	29,06	26,04	25,14	19,36	13,79	5,09	-82,5

Neben der Sorption wurde auch gemessen, wie viel Iodid vom Organoton bei Zugabe von bidestilliertem Wasser wieder desorbiert wird. Bei diesen Messungen waren die Unsicherheiten allerdings recht groß (über 20%). Außerdem gab es teilweise große Unterschiede innerhalb der gemessenen parallelen Proben. Insgesamt lag die Desorption bei allen Proben zwischen 0 % und 15 %. Eine Abhängigkeit zwischen Desorption und Bestrahlungsdosis ließ sich allerdings nicht erkennen. Einige Proben zeigten auch eine berechnete negative Desorption. Dies ist aber unphysikalisch und entsteht durch Fehlerfortpflanzung durch die recht aufwendige Berechnung. Die Messwerte sind im Anhang grafisch dargestellt.

### ***3.3 Ergebnisse der Messung von pH-Wert und Redoxpotential***

Im Rahmen von Batchversuchen zum Sorptionsverhalten von Organotonen werden routinemäßig pH-Werte und die Eh-Werte der Sorptionslösungen, dies sind die aus dem Batchversuch aufbewahrten Lösungen, ermittelt. Die Messungen werden mit einem elektronischen pH-Wert und Redoxpotential-Messgerät (inolab pH 730, Fa. WTW) durchgeführt. Dies dient dazu, einen Abgleich mit einem entsprechenden Stabilitätsdiagramm für Iodspezies in wässrigen Lösungen zu ermöglichen. Die pH-Werte der Sorptionslösungen von Organotonen, die keiner ionisierenden Strahlung ausgesetzt waren, liegen im Bereich von 7 bis 9. Die Eh-Werte derselben Lösungen liegen im Bereich von 50 bis 200 mV. Die Abbildungen 3.4 bis 3.6 zeigen die pH-Wert-Messungen für die untersuchten Organotone in Abhängigkeit von der erhaltenen Bestrahlungsdosis.

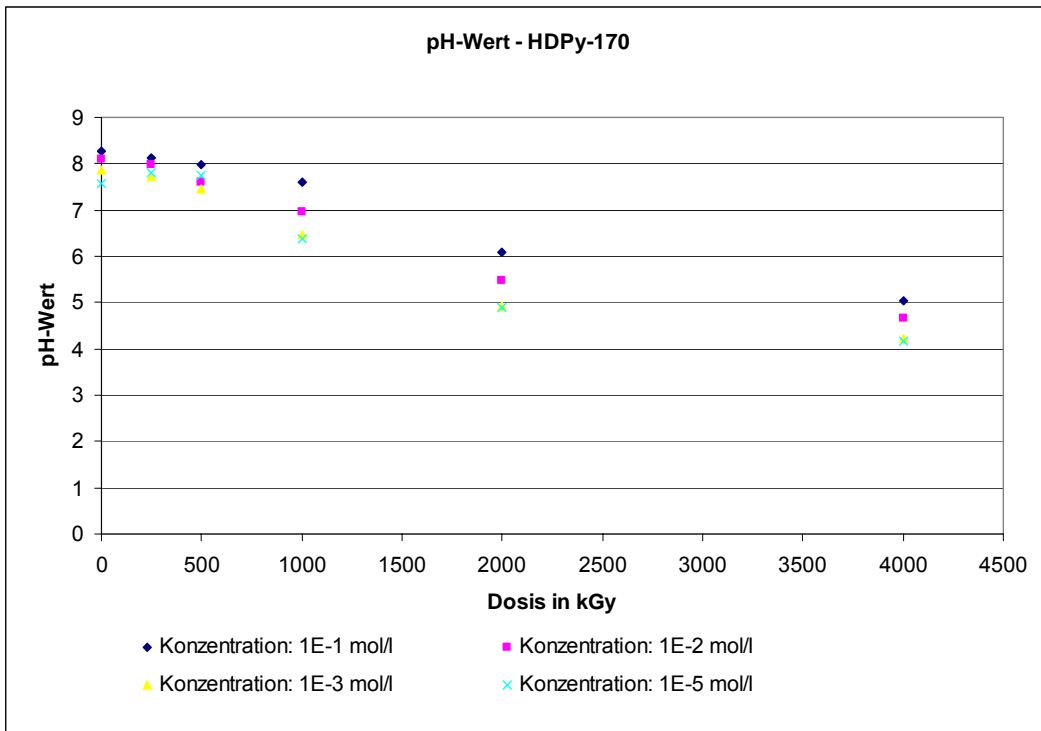


Abb. 3.4: pH-Werte der Lösungen mit HDPy-170.

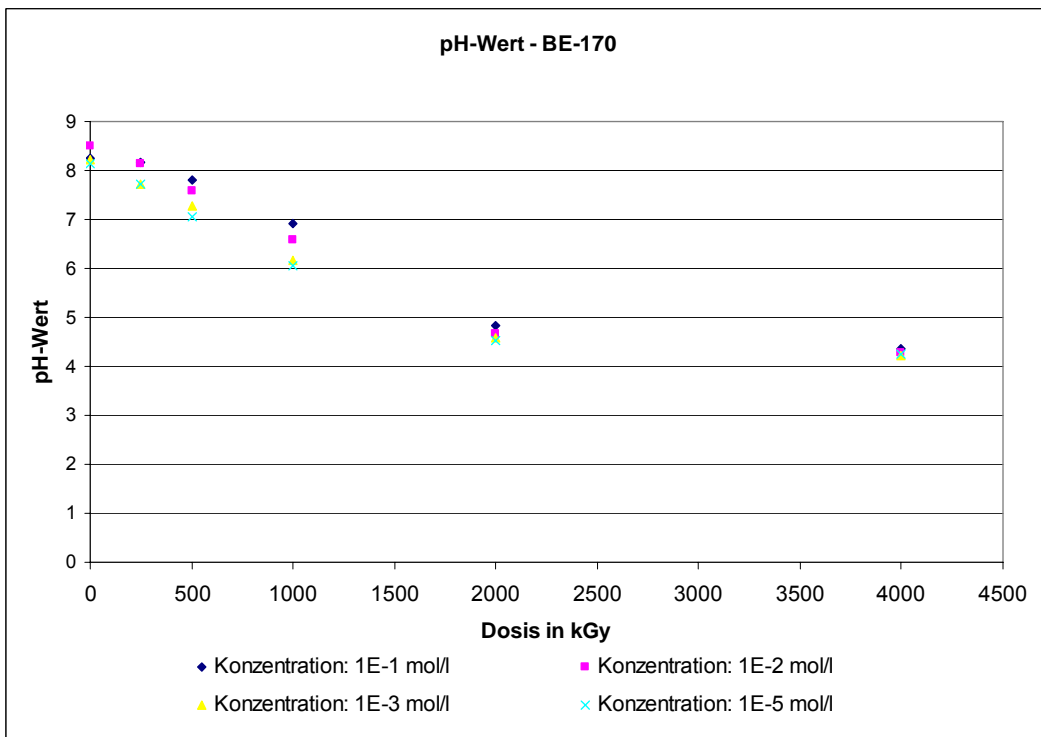


Abb. 3.5: pH-Werte der Lösungen mit BE-170.

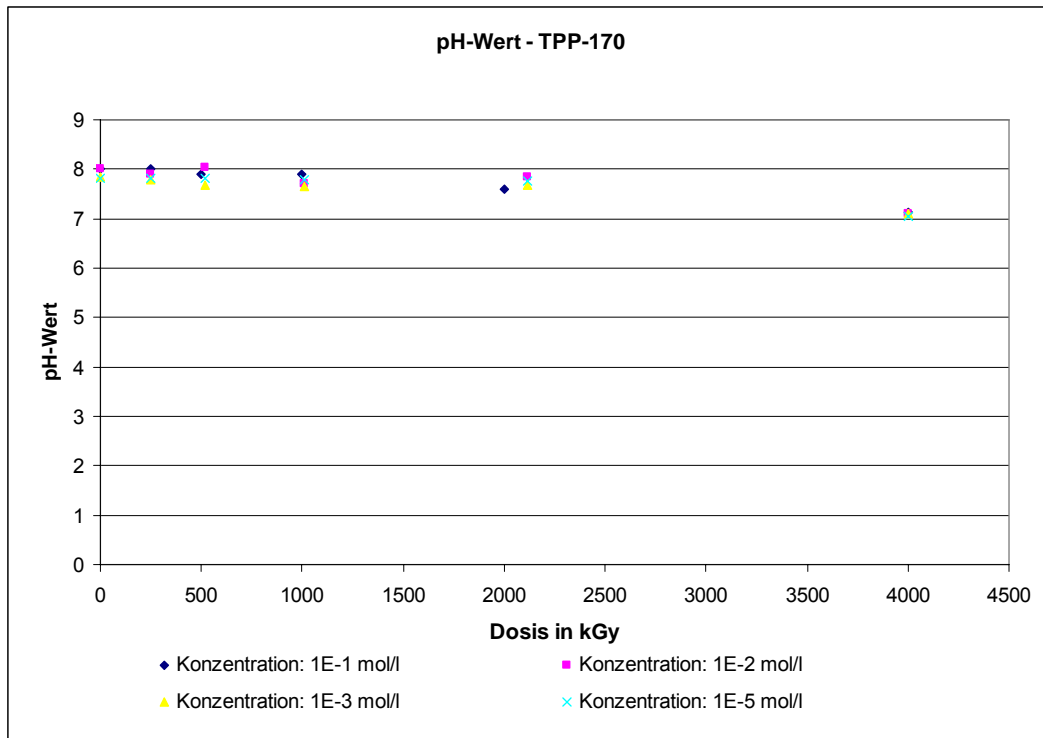


Abb. 3.6: pH-Werte der Lösungen mit TPP-170.

Bei HDPy-170 und BE-170 ist eine Abnahme des pH-Wertes in den Sorptionslösungen bei steigender Dosis von ursprünglich ca. 8 auf Werte zwischen 4 und 5 zu beobachten. Bei TPP-170 ist dagegen nur eine geringfügige Abnahme von pH 8 auf etwa pH 7 zu erkennen. Die Ergebnisse der Redoxpotentialmessung befinden sich im Anhang. Sie zeigen keine Abhängigkeit von der Dosis. Das Redoxpotential liegt bei allen 3 Organotonen für alle Dosen im Bereich zwischen 50 mV und 250 mV. Um aus diesen Messwerten auf die Iodspezies schließen zu können, dient ein Stabilitätsdiagramm für Iod (Lieser & Steinkopff, 1989) (Abb. 3.7).

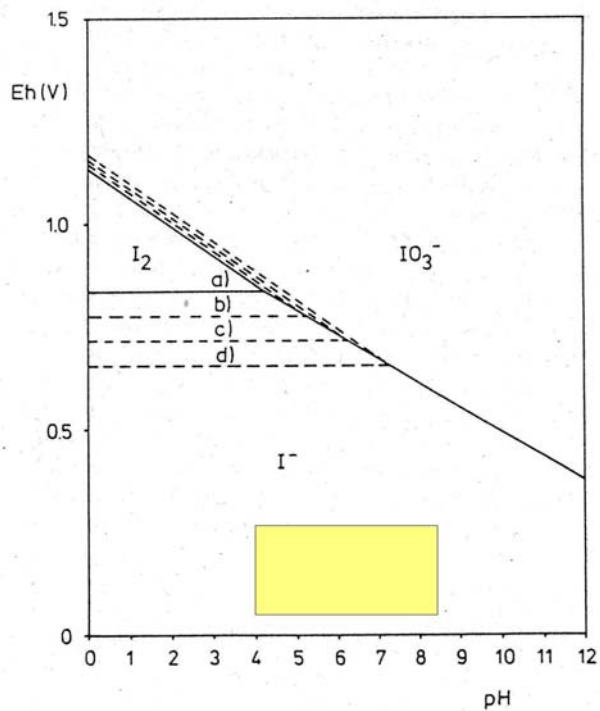


Abb.3.7: Stabilitätsdiagramm für verschiedene Iodkonzentrationen in wässriger Lösung (nach Lieser & Steinkopff, 1989):  
a)  $10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$ , b)  $10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ , c)  $10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ , d)  $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ .  
Der gelb eingefärbte Bereich markiert den Bereich in dem die Messwerte dieser Arbeit lagen.

Der Bereich, in dem die gemessenen Werte der Lösungen lagen, ist im Stabilitätsdiagramm gelb markiert. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass das Iod in allen untersuchten Lösungen als Iodid ( $I^-$ ) vorlag.

### 3.4 Ergebnisse der Photometrie

Zunächst wurden die Kalibriergeraden für die 3 verwendeten Materialien (HDPyCl, TPPCI, BECI) erstellt. Dazu benötigt man die Wellenlängen der Absorptionsmaxima, die in Tabelle 3.2 aufgeführt sind.

Tab. 3.2: Absorptionsmaxima der untersuchten Salze.

Material	Wellenlänge in nm
HDPyCl	259
BECI	270
TPPCI	268

Für die Kalibriergeraden wurden Lösungen mit Konzentrationen von 0,01 g/l bis 0,2 g/l des jeweiligen Materials gemessen. Zusätzlich wurde die Extinktion von bidestilliertem Wasser gemessen, um die Messungen um den Blindwert zu korrigieren. Die Daten der Kalibriermessungen befinden sich im Anhang.

Die Kalibrierung ergab folgende Kalibrierfaktoren:

$$k_{HDPy} = \frac{1}{13,814 \frac{l}{g}} \approx 0,072 \frac{g}{l}; \quad k_{BE} = \frac{1}{2,958 \frac{l}{g}} \approx 0,338 \frac{g}{l};$$
$$k_{TPP} = \frac{1}{11,441 \frac{l}{g}} \approx 0,087 \frac{g}{l}.$$

Nach Berechnung der Kalibriergeraden und -faktoren, konnten die Konzentrationen in den Ansatz- und Spüllösungen bestimmt werden. Die Tabelle 3.3 enthält die gemessenen Extinktionen und die daraus berechneten Konzentrationen. Die Verdünnung gibt den Faktor an, um den die Lösungen verdünnt werden mussten, damit die Messwerte im kalibrierten Messbereich des Photometers lagen.

Tab. 3.3: Gemessene Extinktionen und berechnete Konzentrationen der Lösungen für HDPy, BE und TPP.

Probe	Verdünnung	Extinktion gemessen	Extinktion korrigiert	Konzentration in g l <sup>-1</sup>
<b>HDPy</b>				
Spüllösung	10	0,97	9,82	0,71
Belegungslösung	100	0,33	33,90	2,45
<b>BE</b>				
Spüllösung	10	0,47	4,70	1,59
Belegungslösung	100	0,14	14,30	4,84
<b>TPP</b>				
Spüllösung	10	0,66	6,720	0,58
Belegungslösung	100	0,58	59,10	5,17

Aus den Konzentrationen wurden die absoluten Mengen der in den Lösungen vorhanden organischen Kationen berechnet, indem die Konzentrationen mit den Volumina der Lösungen multipliziert wurden (Formel 3.1). Aus der Differenz zwischen der bei der Belegung angebotenen Menge und der in den Lösungen nachgewiesenen Menge Salz wurde die vom Ton aufgenommene Menge berechnet (Formel 3.2). Die Tabelle 3.4 enthält die berechneten Mengen.

$$m_{OS} = V \cdot c \quad (3.1)$$

$m_{OS}$  : Masse des organischen Salzes in g

$V$  : Volumen der Spül- bzw. Belegungslösungen in l

$c$  : gemessene Konzentration in den Lösungen in g l<sup>-1</sup>

$$m_T = m_A - m_{OS} \quad (3.2)$$

$m_T$  : Vom Ton aufgenommene Menge Salz in g

$m_A$  : Angebotene Menge organisches Salz in g

Tab. 3.4: Berechnung der vom Ton aufgenommenen Menge des jeweiligen organischen Salzes.

	Konzentration in g l <sup>-1</sup>	Volumen in l	Masse in g
<b>HDPy</b>			
Spüllösung	0,71	4,66	3,31
Belegungslösung	2,45	7,22	17,74
Summe			21,05
Angebotene Menge			88,64
Differenz (vom Ton aufgenommene Menge)			67,59
<b>BE</b>			
Spüllösung	1,59	3,33	5,29
Belegungslösung	4,84	7,36	35,60
Summe			40,88
Angebotene Menge			110,88
Differenz (vom Ton aufgenommene Menge)			70,00
<b>TPP</b>			
Spüllösung	0,59	8,82	5,18
Belegungslösung	5,17	7,64	39,44
Summe			44,62
Angebotene Menge			92,80
Differenz (vom Ton aufgenommene Menge)			48,18

Aus den vom Ton aufgenommenen Mengen wurde auf die jeweilige Belegung geschlossen. Tabelle 3.5 zeigt die über Photometrie ermittelten Belegungsgrade der 3 hergestellten Organotone im Vergleich zur angebotenen Menge.

Tab. 3.5: Vergleich zwischen angebotener und gemessener Belegung.

Organoton	angebotene Menge in % der KAK	Belegung in % der KAK
HDPy-170	170	130
BE-170	170	107
TPP-170	170	88



Die Bestimmung der Belegung zeigt zum einen, dass nur ein Teil der angebotenen Menge vom Ton aufgenommen wurde und zum anderen, dass es deutliche Unterschiede in der Aufnahme der 3 angebotenen Salze gibt, obwohl bei allen Belegungen eine Menge Salz angeboten wurde, die 170 % der KAK entspricht. BE-170 und HDPy-170 weisen zudem eine Belegung von über 100 % der KAK auf. Die Tone haben somit mehr organische Kationen aufgenommen, als sie durch Austausch von Kationen aufnehmen können. Dieser Effekt entsteht durch die Aufnahme von Ionenpaaren und die Bildung von Mizellen (siehe Kapitel 2.1.2)

### 3.4.1 Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen

Die Erkennungs- und Nachweisgrenzen wurden, wie es am Institut wo die Photometriemessung durchgeführt wurde üblich ist, nach DIN 32645 berechnet. Es ist zu beachten, dass sich die Nomenklatur der DIN 32645 von der in der DIN 25482 verwendeten unterscheidet. Insbesondere haben die Begriffe Erkennungs- und Nachweisgrenze unterschiedliche Bedeutung. Die Erkennungs- und Nachweisgrenzen sind abhängig von der durchgeführten Kalibrierung und werden deshalb erst nach den Messungen ermittelt. Die Nachweisgrenze wird mit folgender Formel berechnet:

$$x_{NG} \approx \frac{1}{b} \cdot t_{\mu,\alpha} \cdot T \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}} \quad (3.3)$$

$n$  : Anzahl der zur Kalibrierung benutzten Proben ( $n = 5$ )

$$\mu = n - 2$$

$\alpha$  : gewünschtes Signifikanzniveau ( $\alpha = 0,05$ )

$t_{\mu,\alpha}$  : Faktor, der von  $\mu$  und  $\alpha$  abhängt und Tabellen entnommen werden kann ( $t_{\mu,\alpha} = 3,18$ ).

$\bar{x}$  : Mittelwert der Kalibrierungsmessung

$b$  : Steigung der Kalibriergeraden.

Der Faktor  $T$  wird aus der Kalibriergeraden mit folgender Formel berechnet

$$T = \sqrt{\frac{Q_y - \frac{R^2}{Q_x}}{\mu}} \quad \text{mit den Abkürzungen} \quad Q_x = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2; \quad Q_y = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2;$$

$$R = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}).$$

$Q_x$ ,  $Q_y$  und  $R$  werden aus den Messwerten der Kalibrierung berechnet.

Die Berechnung der Erkennungsgrenze erfolgt nach folgender Formel:

$$x_{EG} \approx x_{NG} + \frac{1}{b} \cdot t_{\mu,\beta} \cdot T \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}} \quad (3.4)$$

$\beta$  : Wahrscheinlichkeit für Fehler 2. Art.

$t_{\mu,\beta}$  : Faktor, der von  $\mu$  und  $\beta$  abhängt und Tabellen entnommen werden kann ( $t_{\mu,\beta} = 3,18$ ).

Mit diesen Gleichungen können dann die Erkennungs- und Nachweisgrenzen berechnet werden. Die Werte sind in der Tab. 3.6 aufgeführt.

Tab. 3.6: Nachweis- und Erkennungsgrenzen für die Konzentrationsbestimmung der organischen Salze.

	<b>HDPy in g l<sup>-1</sup></b>	<b>BE in g l<sup>-1</sup></b>	<b>TPP in g l<sup>-1</sup></b>
Nachweisgrenze	0,010	0,004	0,007
Erkennungsgrenze	0,021	0,009	0,014
Spüllösung	0,071	0,159	0,059
Belegungslösung	0,025	0,048	0,052

Für die Konzentrationen von Spül- und Belegungslösung sind die tatsächlich gemessenen Werte der verdünnten Lösungen angegeben, denn nur

diese kann man in Bezug zu den Nachweis- und Erkennungsgrenzen setzen. Alle Messwerte liegen oberhalb der Erkennungsgrenze.

### **3.5 Ergebnisse der Veraschungsanalyse**

Für die drei verwendeten Organotone wurden die Kohlenstoffgehalte sowohl für das unbestrahlte Material als auch für die unterschiedlich exponierten Proben bestimmt. Die Messwerte sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst. Es handelt sich dabei um die arithmetischen Mittelwerte aus jeweils zwei Messungen. Die maximale Abweichung bei allen Messungen betrug 0,06 %. Für unbelegten Ton stand keine mit 4 MGy bestrahlte Probe zur Verfügung.

Tab. 3.7: Kohlenstoffgehalte der Organotone und des unbelegten Tons in Prozent.

<b>Material</b>	<b>0 Gy</b>	<b>250 kGy</b>	<b>500 kGy</b>	<b>1 MGy</b>	<b>2 MGy</b>	<b>4 MGy</b>
HDPy-170	21,62	21,70	21,60	21,39	21,18	20,69
BE-170	21,67	21,48	21,18	20,77	20,04	19,87
TPP-170	17,68	17,89	17,74	17,68	17,85	(19,46)
Volclay 200 SPV	0,39	0,39	0,36	0,37	0,36	

Für HDPy-170 und BE-170 wie auch für den unbelegten Ton nehmen die Kohlenstoffgehalte mit steigender Bestrahlungsdosis leicht ab (ca. 0,9 % für HDPy-170 und ca. 1,8 % für BE-170). Die Werte für TPP-170 zeigen dagegen bis 2 MGy keine signifikante Veränderung, zwischen 2 und 4 MGy jedoch einen Anstieg um mehr als 1,5 %. Dieser Anstieg ist ungewöhnlich, da ein Anstieg des Kohlenstoffgehalts durch Bestrahlung unwahrscheinlich erscheint. Bei diesem Messwert handelt es jedoch um eine einzelne Messung, die aus Termingründen nicht wiederholt werden konnte. Dieser Wert ist daher für die Auswertung nicht belastbar.

### 3.6 Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie

Die Zwischenschichtabstände der Organotone wurden vor und nach der Bestrahlung gemessen. In Tabelle 3.8 sind die Ergebnisse abhängig von der Dosis aufgelistet. Die Abbildungen 3.8-3.10 zeigen im direkten Vergleich die Spektren der unbestrahlten und der mit der höchsten Dosis von 4 MGy bestrahlten Organotone.

Tab. 3.8: Gemessene Zwischenschichtabstände in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis.

Zwischen- schichtabstände in nm	Dosis					
	0 kGy	250 kGy	500 kGy	1000 kGy	2000 kGy	4000 kGy
HDPy-170	205	205	205	201	205	196
BE-170 1.Peak	276	285	285	268	268	276
BE-170 2.Peak	152	155	158	158	158	158
TPP-170	184	188	188	184	188	184

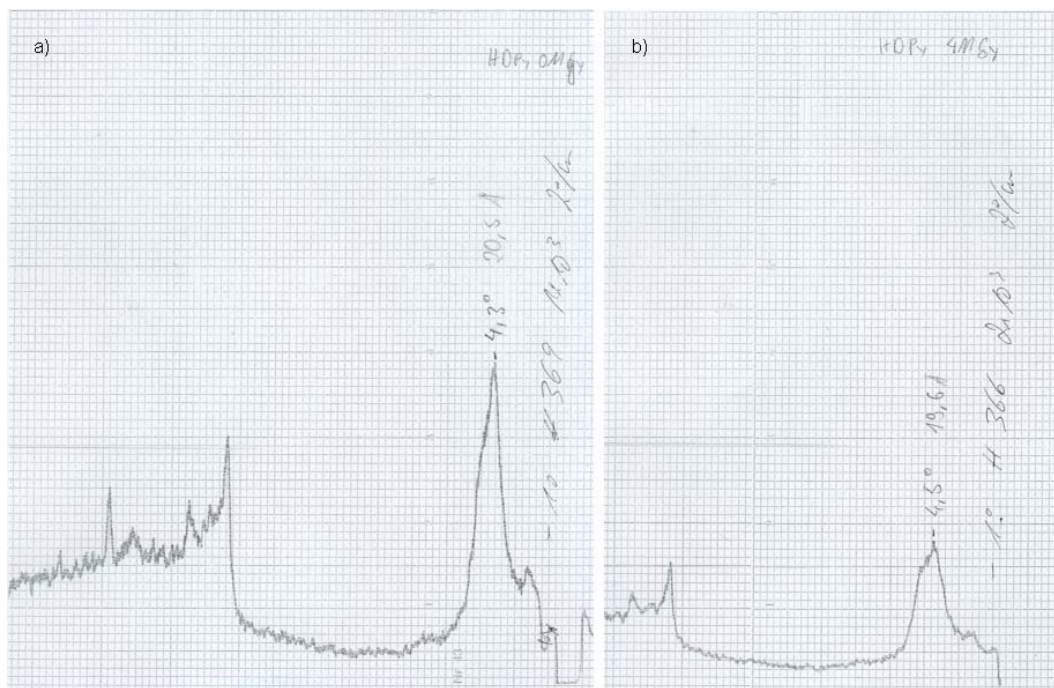


Abb. 3.8: Röntgenspektren für HDPy-170, a) unbestrahltes Material, b) mit 4 MGy bestrahltes Material.

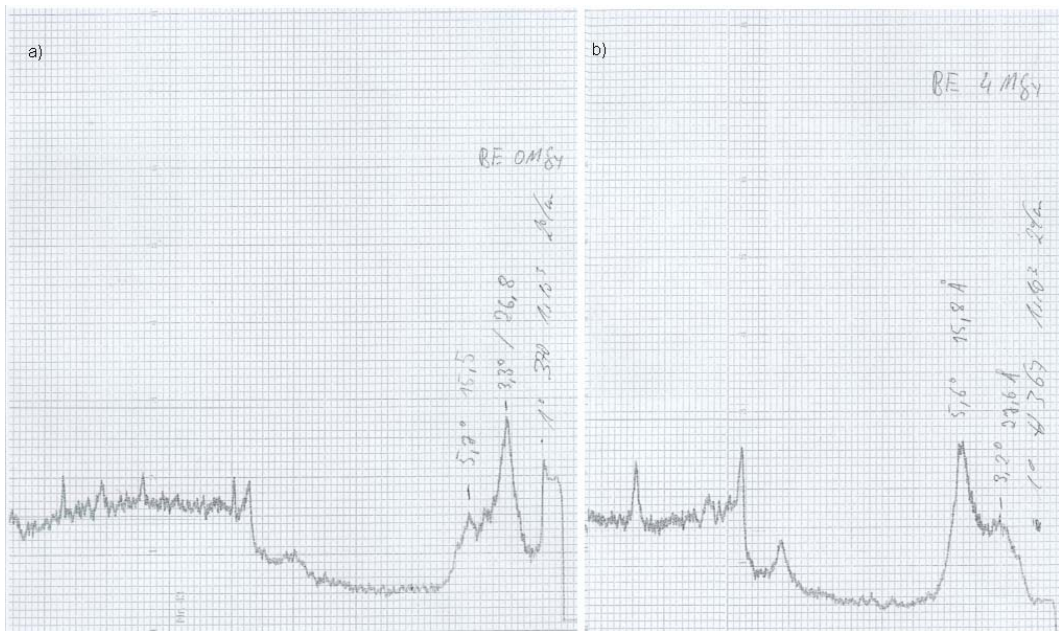


Abb. 3.9: Röntgenspektren für BE-170, a) unbestrahltes Material, b) mit 4 MGy bestrahltes Material.

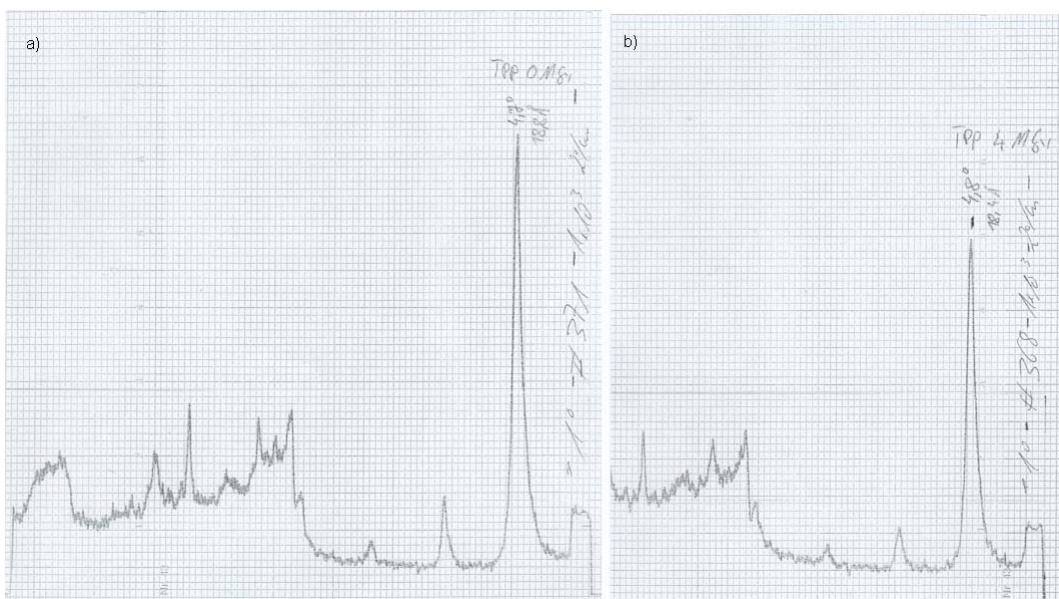


Abb. 3.10: Röntgenspektren für TPP-170, a) unbestrahltes Material, b) mit 4 MGy bestrahlt.

HDPy-170 und TPP-170 zeigen nur einen deutlichen Peak im Spektrum, das heißt, dass durch die Belegung ein bevorzugter Zwischenschichtab-

stand entsteht. Dagegen zeigt BE-170 zwei unterschiedliche Peaks. Bei der Belegung stellen sich somit zwei bevorzugte Zwischenschichtabstände ein. Die gemessenen Zwischenschichtabstände und die Spektren zeigen, dass sich durch die Bestrahlung mit Gammastrahlung die Zwischenschichtabstände nicht ändern. Daher sind auch nur die Spektren für unbestrahlten und mit der höchsten Dosis bestrahlten Ton hier dargestellt. Bei mit BE belegtem Ton kann man allerdings eine Veränderung der Peakhöhen in Abhängigkeit von der Bestrahlung feststellen (Abb. 3.10). Der Peak bei ca. 276 nm wird mit steigender Dosis niedriger, dagegen wächst der Peak bei 155 nm an. Die Häufigkeit eines Zwischenschichtabstands von 276 nm nimmt also ab, dagegen nimmt die Häufigkeit eines Abstands von 155 nm zu.

### 3.7 Nachweis von Aldehyden

Die Proben von BE-170, die mit 2 MGy und 4MGy Gesamtdosis bestrahlt wurden, wiesen einen intensiven bittermandelartigen Geruch auf. Dieser Geruch ist charakteristisch für Benzaldehyd. Daher wurde die mit 2 MGy bestrahlte Probe auf die Existenz von Aldehyden untersucht. Um Aldehyde im BE-170 nachzuweisen, wurde die so genannte Schiff'sche Probe verwendet. Dabei wurde die Aldehydgruppe mittels fuchsinschwefliger Säure nachgewiesen. Fuchsinschweflige Säure verfärbt sich bei Zugabe von Aldehyden von farblos nach violett. Die Färbung entsteht durch den violetten Farbstoff Fuchsin. Die Reaktion ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Aus wässriger Fuchsinlösung gewinnt man unter Zugabe von  $\text{NaHSO}_3$  und  $\text{HCl}$  das Schiff'sche Reagenz, das man anschließend mit Aktivkohle reinigt. Dadurch entsteht eine farblose Flüssigkeit, die bei Zugabe von Aldehyden kräftig violett wird.

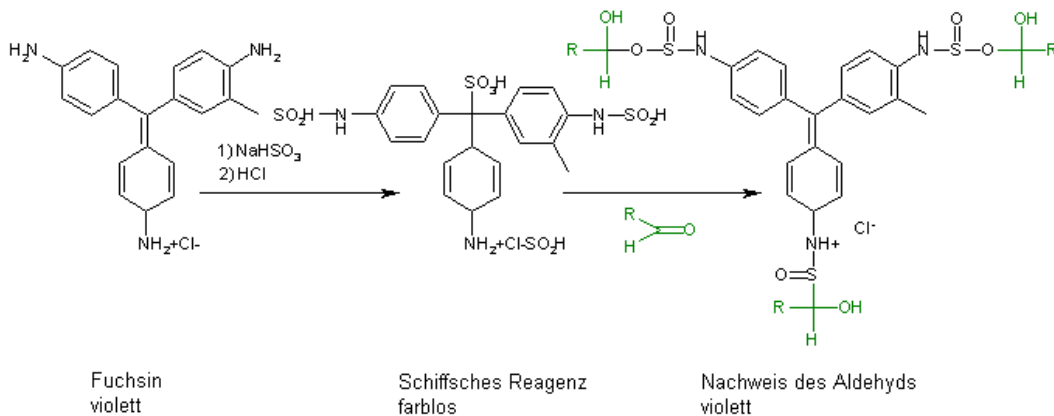


Abb. 3.11: Reaktion zum Nachweis von Aldehyden. Dargestellt ist links der Farbstoff Fuchsin, in der Mitte das Schiff'sche Reagenz und rechts das violette Reaktionsprodukt zum Nachweis der Aldehyde.

Untersucht wurden mit dieser Nachweisreaktion sowohl der mit 2 MGy bestrahlte Organoton als auch zum Vergleich das unbestrahlte Material. Dazu wurden jeweils 0,2 g Gramm der Organotone in Reagenzgläser gegeben und anschließend das Schiff'sche Reagenz zugegeben. Die Probe, die den

unbestrahlten Organoton enthielt, blieb farblos. Dagegen färbte sich die Probe mit dem 2 MGy bestrahlten Ton sofort violett (Abb. 3.12).



Abb. 3.12: Nachweis von Aldehyden mit dem Schiff'schen Reagenz. Links: unbestrahlter Ton; rechts: bestrahlter Ton mit Aldehyden.

Nur der Organoton färbte sich violett, die Lösung blieb dagegen fast farblos. Dies lässt sich durch die geringe Löslichkeit ( $4 \text{ g l}^{-1}$ ) von Benzaldehyd in Wasser erklären. Diese Reaktion weist aber nur ganz allgemein die Aldehydgruppe (CHO) nach und ist kein direkter Nachweis für das vermutete Benzaldehyd.



### 3.8 Unterschiede der Belegungsbestimmung

Die Belegung der Organotone wurde in Kapitel 3.4 durch photometrische Messungen an den bei der Herstellung benutzten Lösungen ermittelt. Alternativ kann der Belegungsgrad auch aus den gemessenen Kohlenstoffgehalten der Organotone berechnet werden. In Tabelle 3.9 sind die ermittelten Belegungsgrade gegenübergestellt.

Tab. 3.9: Unterschiede in den errechneten Belegungsgraden abhängig vom verwendeten Verfahren.

<b>Organoton</b>	<b>angebotene Menge in % KAK</b>	<b>durch Photometrie ermittelte Belegung in % KAK</b>	<b>durch Kohlenstoffmessung ermittelte Belegung in % KAK</b>
HDPy-170	170	130	94
BE-170	170	107	67
TPP-170	170	88	73

Bei der Bestimmung des Belegungsgrades ergeben sich signifikante Unterschiede zwischen den beiden verwendeten Methoden. Die durch Kohlenstoffmessung ermittelten Werte liegen immer deutlich niedriger als die mit Photometrie gemessenen. Dies lässt darauf schließen, dass bei einer der beiden Methoden ein systematischer Fehler vorliegt.

Um die Ursachen für diese Abweichung zu untersuchen, wurden jeweils 10 Proben mit HDPy, BE und TPP belegtem Ton hergestellt. Bei HDPy und BE wurde eine Salzmenge angeboten, die 200% der KAK des Tons entsprach. Bei TPP wurden 150% der KAK angeboten, da sich Ton mit TPP nicht so hoch belegen lässt wie mit HDPy oder BE. Die Belegungsgrade dieser Tone wurden sowohl durch die Kohlenstoffbestimmung als auch durch Photometrie bestimmt. Zusätzlich wurde als drittes Verfahren die TOC-Analyse eingesetzt. TOC bedeutet „Total Organic Carbon“ und ist ein Verfahren, das den organischen Kohlenstoffgehalt von Lösungen bestimmt. Die Mittelwerte der 10 Proben sind in Tabelle 3.10 dargestellt.

Tab. 3.10: Berechnete Belegungsgrade der 3 Organotone.

Organoton	durch TOC ermittelte Belegung in % KAK	durch Photometrie ermittelte Belegung in % KAK	durch Kohlenstoffmessung ermittelte Belegung in % KAK
HDPy-200	166	163	120
BE-200	146	124	87
TPP-150	101	88	73

Die durch die Kohlenstoffbestimmung ermittelten Werte liegen deutlich unter denen, die durch die beiden anderen Verfahren gemessen wurden. Bei TPP-150 und BE liefert die TOC-Messung höhere Werte als die Photometermessung, obwohl bei beiden Verfahren die gleichen Lösungen untersucht wurden. Bei HDPy-200 stimmen die Werte, die Photometrie und TOC-Messung liefern, überein.

Eine Ursache für die niedrigen Werte, die aus der Kohlenstoffbestimmung resultieren, liegt in der Umrechnung des Kohlenstoffgehalts der Organotone in den Belegungsgrad der Tone. Bei der Kohlenstoffmessung wird die ermittelte Menge des organischen Salzes direkt auf die bei der Kohlenstoffbestimmung eingewogene Menge Organoton bezogen. Dagegen wird sowohl bei der TOC-Messung als auch bei der Photometrie das Gewicht des reinen Tons bei der Herstellung der Organotone verwendet. Bei beiden Methoden werden also für die Bestimmung der Belegung unterschiedliche Bezugsgrößen verwendet. Um den Kohlenstoffgehalt auf den reinen Ton zu beziehen, muss die Masse des organischen Kations von der Masse des Organotons abgezogen werden.

$$C_T = \frac{C \cdot m_o}{m_o - m_o \cdot C \cdot \frac{M_o}{M_c}} = \frac{C}{1 - C \cdot \frac{M_o}{M_c}} \quad (3.7)$$

$C_T$  : Kohlenstoffgehalt bezogen auf Ton

$C$  : Aus der Messung ermittelter Kohlenstoffgehalt

$m_o$  : Einwaage des Organotons bei der Kohlenstoffmessung

$M_o$  : Molekulargewicht des organischen Kations

$M_c$  : Molekulargewicht des Kohlenstoffs, der in einem organischen Kation vorhanden ist.

In Tab. 3.11 sind die mit Formel (3.7) berechneten neuen Belegungsgrade aufgeführt.

Tab. 3.11: Mit der neuen Formel (3.7) berechnete Belegungsgrade.

<b>Organoton</b>	<b>durch TOC ermittelte Belegung in % KAK</b>	<b>durch Photometrie ermittelte Belegung in % KAK</b>	<b>durch Kohlenstoffmessung ermittelte Werte in % KAK</b>
HDPy-200	166	163	191
BE-200	146	124	134
TPP-150	101	88	99

Die neu berechneten Werte stimmen bei BE-200 und TPP-150 annähernd mit den aus der TOC-Messung ermittelten Werten überein. Bei HDPy liegen die so berechneten Werte über denen aus Photometrie und TOC-Messung. Eine Ursache für die niedrigen Werte aus der Photometermessung können Verunreinigungen in den Lösungen sein. Diese Verunreinigungen würden zu einer erhöhten Extinktion und damit zu einer Überschätzung der in der Lösung vorhandenen Menge organischen Salzes führen. Dadurch würde ein zu geringer Belegungsgrad angenommen. Verunreinigungen können zum Beispiel durch kleinste Tonpartikel entstehen, die vom Filter nicht zurückgehalten wurden.

Bei der TOC-Messung ist zu beachten, dass die Lösungen ein halbes Jahr gelagert wurden, bevor sie gemessen werden konnten, da das Messgerät nicht früher zur Verfügung stand. Es ist nicht bekannt, welche Veränderungen in den Lösungen in dieser Zeit stattgefunden haben, so dass die TOC-Messungen verfälscht sein könnten.

Auch die neue Berechnung der Belegungsgrade aus den Kohlenstoffgehalten ist nicht exakt, da die Menge des organischen Salzes einfach von der Masse des Organotons abgezogen wird. Dabei wird nicht berücksichtigt, dass die organischen Kationen zum Teil gegen das im Ton vorhandene Natrium ausgetauscht werden. Außerdem wird das organische Kation teil-

weise auch als Ionenpaar mit Chlorid aufgenommen. Diese Sachverhalte werden durch die Formel 3.6 nicht berücksichtigt. Berechnungen zeigen aber, dass die im Vergleich zu organischen Kationen kleineren Na- und Cl-Ionen nur einen geringen Einfluss auf den berechneten Belegungsgrad haben, der nicht ausreicht, um die Abweichung zu den durch die anderen Messungen ermittelten Werte zu erklären.

Um die Ursachen weiter eingrenzen zu können, müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden. So ist zu untersuchen, ob kleinste Tonpartikel den Filter passieren können und in wie weit dies Einfluss auf die Photometrie hat. Außerdem sind die Messungen durch Photometrie und TOC-Analyse zeitnah durchzuführen, um einen Einfluss durch die Lagerung der Lösungen auszuschließen.

## 4 Diskussion

### 4.1 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse des Batchversuchs zeigen eine signifikante Abnahme der Sorptionsfähigkeit mit steigender Dosis. Da sich die Organotone nur durch erhaltene Bestrahlungsdosis unterscheiden, muss die Abnahme durch die Bestrahlung hervorgerufen werden. Um die mathematische Abhängigkeit zwischen relativer Sorption und Bestrahlungsdosis besser erkennen zu können, werden die Messergebnisse hier halblogarithmisch dargestellt (Abbn. 4.1-4.3).

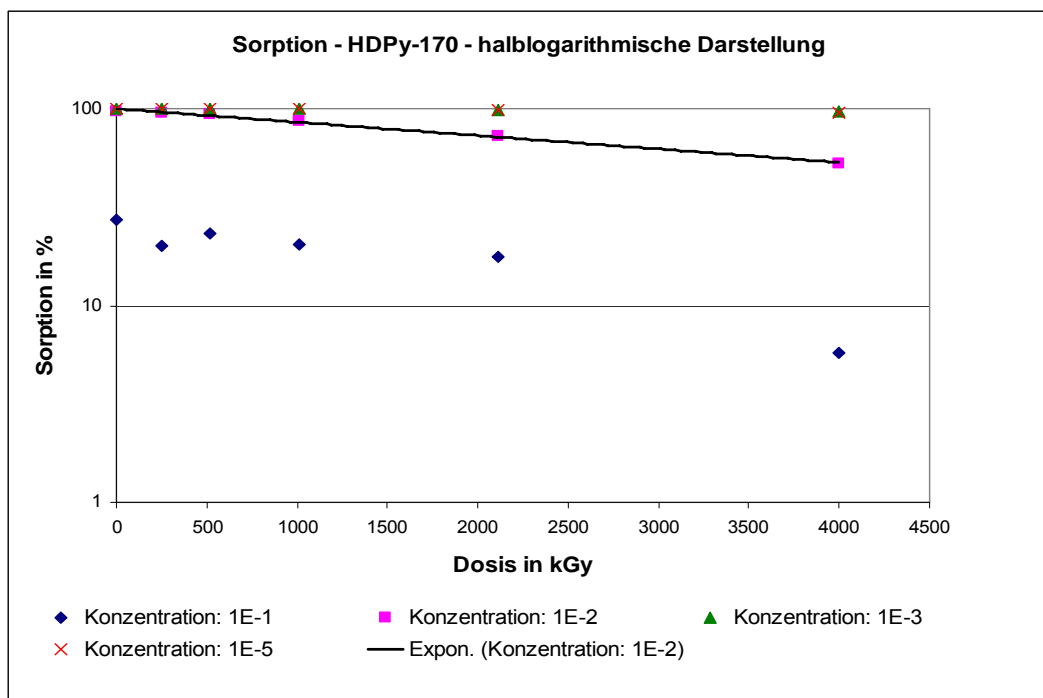


Abb. 4.1: Halblogarithmische Darstellung der relativen Sorption für HDPy-170 für unterschiedliche Iodkonzentrationen.

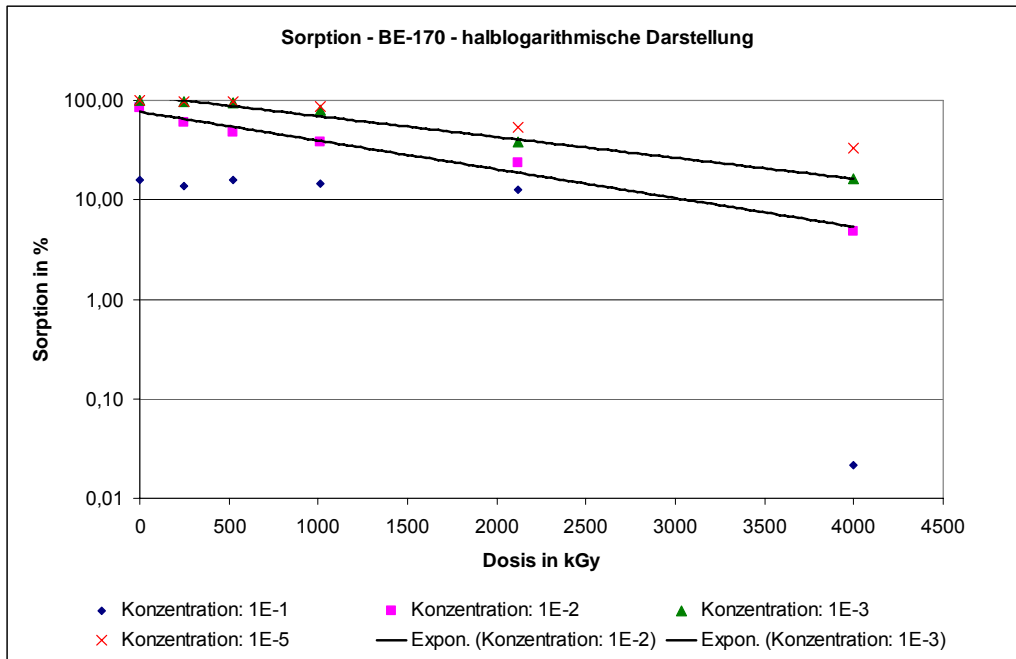


Abb. 4.2: Halblogarithmische Darstellung der relativen Sorption für BE-170.

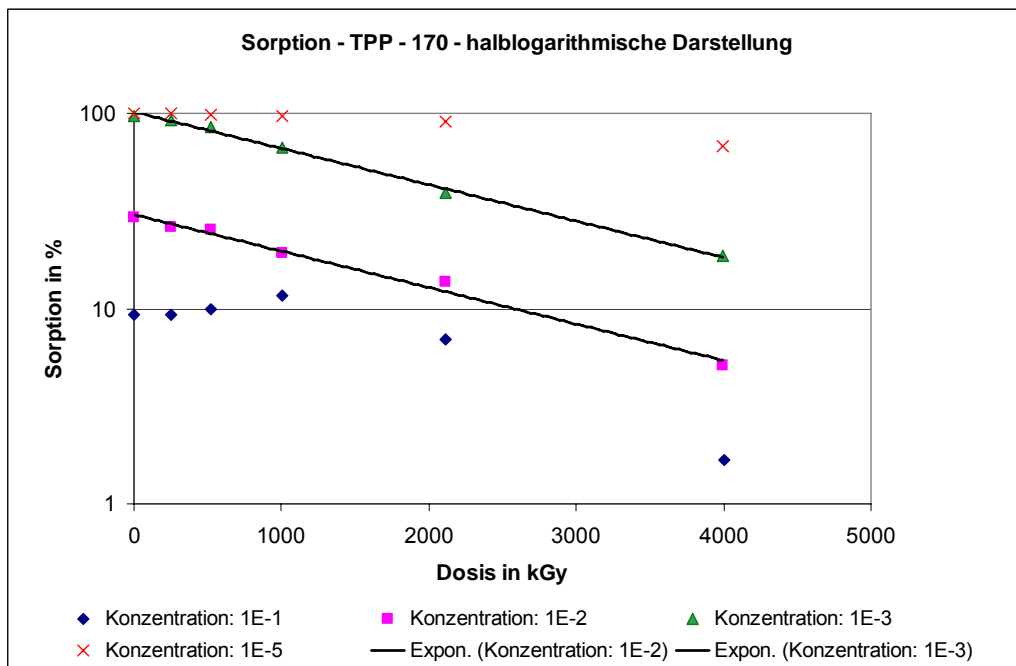


Abb. 4.3: Halblogarithmische Darstellung der relativen Sorption für TPP-170.

In der halblogarithmischen Darstellung liegen die Messwerte der mittleren und hohen Konzentrationen auf Geraden. Dies deutet auf einen exponen-

tiellen Zusammenhang zwischen Sorption und Bestrahlungsdosis hin. Bei niedrigen Konzentrationen besteht die Möglichkeit, dass die Sorptionsfähigkeit des Organotons noch weit unterschritten wird. Das heißt, es befindet sich so wenig Iod in der Lösung, dass der Ton selbst bei eingeschränkter Sorptionsfähigkeit dieses vollständig aus der Lösung entfernt und eine Veränderung der Sorption nicht erkannt wird. Dies trifft auf die Konzentration  $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  zu und bei HDPy auch auf die Konzentration  $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ .

Legt man einen exponentiellen Zusammenhang zugrunde, so lässt sich die Abnahme der Sorption mathematisch in folgende Formel fassen:

$$S(D) = S_0 \cdot e^{p \cdot \alpha \cdot D} \quad (4.1)$$

$S(D)$  : Sorption des bestrahlten Organotons

$S_0$  : Sorption des unbestrahlten Organotons

$p$  : Wahrscheinlichkeit dafür, dass eine Veränderung am Organoton auftritt

$\alpha$  : Wahrscheinlichkeit dafür, dass eine Veränderung Einfluss auf die Sorption hat

$D$  : Dosis in kGy

Der Faktor  $p$  ist ein Maß dafür, dass durch die Gammastrahlung überhaupt eine Veränderung im Organoton erzeugt wird. Ein Teil der Gammaquanten wird den Ton durchdringen, ohne Veränderungen zu verursachen. Der Faktor  $\alpha$  gibt dagegen an, welche Anteile der auftretenden Veränderungen sich auch auf die Sorptionsfähigkeit auswirken.

Die genannte Gleichung beschreibt den einfachen Fall, dass ein einzelnes Ereignis ausreicht, um die Sorptionsfähigkeit zu verringern. Sie berücksichtigt keine eventuellen Reparaturmechanismen oder die Möglichkeit, dass erst mehrere Schäden entstehen müssen, bevor dies Auswirkungen auf die Sorption hat. Da es sich um nicht lebende Materie handelt, sind allerdings auch keine Reparaturmechanismen zu erwarten gewesen. Dennoch reagieren die bei der Bestrahlung erzeugten Radikale zu energetisch günstigeren

Verbindungen weiter. Dabei ist es möglich, dass auch wieder aus Ausgangsmaterial entsteht.

Eine ähnliche Gleichung beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass CHO-Zellen (Zellen aus den Ovarien von Hamstern), nachdem sie ionisierender Strahlung ausgesetzt wurden, diese Behandlung überleben (Leenhouts et al., 1990). Die Überlebenswahrscheinlichkeit kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\ddot{U} = \exp(-\beta(aD + bD^2)) \quad (4.2)$$

$\ddot{U}$  : Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Zelle überlebt

$D$  : Dosis

$a$  : Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein DNS Doppelstrangbruch auftritt

$b$  : Wahrscheinlichkeit dafür, dass zwei unabhängige DNS Einzelstrangbrüche einen Doppelstrangbruch verursachen

$\beta$  : Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Doppelstrangbruch für die Zelle tödlich ist.

Streicht man den Term, der die zwei Einzelstrangbrüche beschreibt, so ergibt sich der gleiche Zusammenhang wie er in den Batchversuchen beobachtet wurde. Dies deutet darauf hin, dass die Veränderungen im Organoton durch einzelne Schädigungen an bestimmten Stellen des Organotons entstehen.

Die Ergebnisse der Batchversuche zeigen zwar die Abhängigkeit zwischen Sorptionsvermögen und Bestrahlungsdosis, sie geben aber keinen Aufschluss darüber, an welchen Stellen im Organoton der Schaden auftritt, welche Moleküle beschädigt werden und wie diese beschädigt werden. Die Farbveränderung der Organotone durch die Bestrahlung weist darauf hin, dass durch die Bestrahlung Veränderungen in der Struktur der Organotone stattgefunden haben, da es von der Struktur eines Stoffes abhängt, welche Wellenlängen des Lichts reflektiert werden.

Um weitere Hinweise auf Veränderungen der Organotone zu erhalten, wurden die Röntgendiffraktometrie und die Kohlenstoffbestimmung eingesetzt.



Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie zeigten keine Veränderungen der Zwischenschichtabstände der Organotone. Daraus lassen sich allerdings keine Rückschlüsse auf mögliche Veränderungen im Organoton ziehen. Die Belegung des Tons mit organischen Kationen führt zwar zu einer charakteristischen Aufweitung der Zwischenschicht, aber die Aufweitung selbst ist kein hinreichendes Kriterium, um auf eine Belegung mit organischen Kationen schließen zu können. Es können sich auch andere Stoffe in der Zwischenschicht befinden, die zu dieser Aufweitung führen. Die Konstanz des Zwischenschichtabstands gibt lediglich einen Hinweis darauf, dass die Abnahme der Sorption nicht dadurch begründet ist, dass in den Zwischenschichten kein Platz mehr ist, um das Iodid zu sorbieren.

Die Ergebnisse der Kohlenstoffbestimmung zeigen für BE-170 und HDPy-170 eine leichte Abnahme des Kohlenstoffgehalts mit steigender Dosis. Daraus lässt sich schließen, dass durch die Bestrahlung Kohlenstoff aus dem Organoton entwichen ist. Da der Kohlenstoff nur gasförmig aus dem Organoton entweichen und nur vom organischen Kation stammen kann, hat eine Veränderung des organischen Kations unter Bildung von gasförmigen bzw. leicht flüchtigen Stoffen stattgefunden. Mit der Bildung flüchtiger Stoffe lässt sich auch der Geruch der mit hohen Gesamtdosen bestrahlten Proben von HDPy-170 und BE-170 erklären. Bei TPP-170 zeigen die Kohlenstoffgehalte dagegen keine Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis. Dies deutet darauf hin, dass sich bei einer Veränderung des TPP-170 keine flüchtigen Stoffe bilden. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, dass die bestrahlten Proben von TPP-170 keinen Geruch entwickeln.

Weitere Hinweise auf mögliche Veränderungen am Organoton liefert die pH-Wert-Messung. Bei HDPy-170 und BE-170 nahm der pH-Wert der Sorptionslösungen mit zunehmender Bestrahlungsdosis ab. Dies ist ein Hinweis darauf, dass durch die Bestrahlung Stoffe entstehen, die in wässriger Lösung eine Säure bilden. Bei TPP-170 dagegen bleibt der pH-Wert bei allen Bestrahlungsdosen im neutralen Bereich, somit entstehen bei der Bestrahlung von TPP-170 keine Stoffe, die eine Säure bilden.

Bei Veränderungen der Organotone durch Bestrahlung entstehen möglicherweise auch neue chemische Bindungen, die im unbestrahlten Material nicht vorhanden sind. Chemische Bindungen lassen sich mit IR-Spektroskopie nachweisen. Wenn neue Bindungen entstehen, unterscheiden sich die Spektren der unbestrahlten und bestrahlten Organotone voneinander. Daher wurden für alle untersuchten Organotone die IR-Spektren bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass bei HDPy-170 und BE-170 bei den bestrahlten Proben ein lokales Maximum (Peak) im Spektrum bei einer Energie entsteht, die einer C=O-Doppelbindung zuzuordnen ist. In den Spektren der unbestrahlten Proben ist dieser Peak nicht vorhanden. Bei TPP-170 lassen sich dagegen keine Unterschiede in den Spektren der bestrahlten und unbestrahlten Organotone feststellen (Meleshyn, 2006). Dies bedeutet allerdings nicht, dass keine Veränderungen am TPP-170 stattgefunden haben. Bei der Bildung neuer chemischer Verbindungen müssen nicht zwängläufig neue Bindungen entstehen, da einige Bindungen schon im Ausgangsmaterial vorhanden sind, wie zum Beispiel C-C- oder C-H-Bindungen und die Bindungen im Kristallgitter des Tonminerals. Selbst wenn neue Bindungen entstanden sind, können die entsprechenden Peaks im IR-Spektrum durch andere Peaks überlagert sein. Mit diesen Erkenntnissen lassen sich Vermutungen darüber anstellen, welche neuen Stoffe in den Organotonen durch Bestrahlung gebildet wurden. Bei HDPy-170 sind Verbindungen entstanden, die eine C=O-Doppelbindung enthalten, leicht flüchtig sind und in wässriger Lösung eine Säure bilden. Einfache Carbonsäuren der Form R-COOH erfüllen diese Kriterien. Carbonsäuren können durch Abspalten von Teilen der C-Kette des HDPy-Moleküls und anschließender Oxidation der Bruchstücke zu einer Säure entstehen (Abb. 4.4) Die Länge der abgetrennten C-Kette kann variieren, so dass eine Vielzahl verschiedener Carbonsäuren entstehen kann.

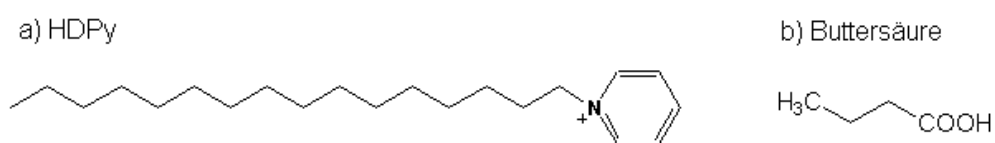


Abb. 4.4: a) Strukturformel des HDPy, b) Strukturformel von Buttersäure als Beispiel einer einfachen Carbonsäure.

Bei BE-170 wurden wie beim HDPy-170 eine C=O-Doppelbindung und die Bildung einer Säure nachgewiesen. Außerdem zeigte die Schiff'sche Probe die Bildung eines Aldehyds. Zusammen mit dem typischen bittermandelartigen Geruch, deutet dies auf die Bildung von Benzaldehyd hin. Benzaldehyd ist leicht flüchtig und enthält eine C=O-Doppelbindung. Außerdem oxidiert Benzaldehyd an der Luft selbstständig weiter zu Benzoesäure durch so genannte Autooxidation, wodurch sich der niedrige pH-Wert erklären lässt. Die Entstehung von Benzaldehyd aus Benzethoniumchlorid ist durch Abspalten des Benzolrings und anschließender Oxidation möglich (Abb. 4.5).

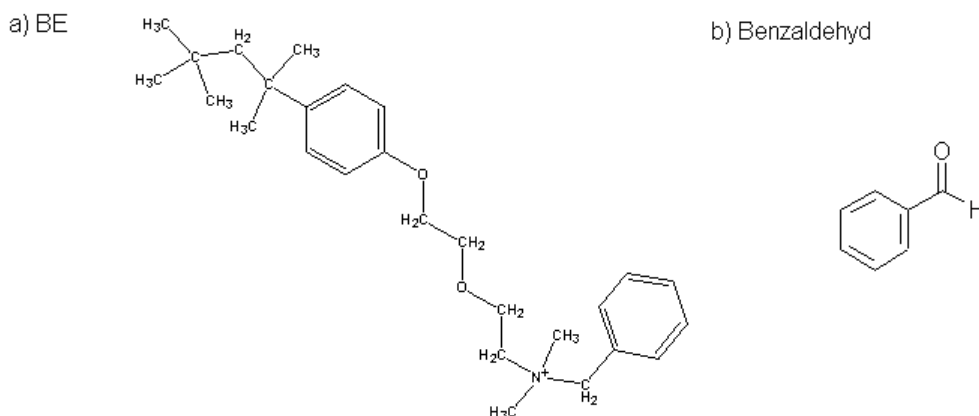


Abb. 4.5: a) Strukturformel von BE, b) Strukturformel von Benzaldehyd.

Bei TPP-170 gibt es außer der Farbveränderung in den bräunlichen Bereich keine weiteren Hinweise auf Veränderungen am Organoton. Deshalb lässt sich keine Aussage darüber treffen, welche Stoffe entstanden sind.

Bei allen Organotonen sind Veränderungen zu beobachten, allerdings nimmt die Sorptionsfähigkeit nicht bei allen Organotonen gleichermaßen ab. HDPy-170 zeigt in den Messungen eine geringere Abnahme der Sorptionsfähigkeit als BE-170 und TPP-170. Ein Grund dafür könnten die unterschiedlichen Molekülstrukturen sein. HDPy-170 besteht aus einer Kohlenstoffkette mit der funktionalen Gruppe an einem Ende. Es ist möglich, dass

das Abspalten eines kurzen Bruchstücks nur geringe Auswirkungen auf die Sorptionsfähigkeit hat, da es auch Organotone gibt, die mit organischen Kationen belegt wurden, die sich vom HDPy nur durch die Länge der Kohlenstoffkette unterscheiden. Ein solches Kation ist zum Beispiel Dodecypyridium (DDPy). Mit diesem Kation belegte Tone können ebenfalls Anionen sorbieren (Riebe, 2005). TPP und BE haben dagegen eine komplexere Struktur, so dass Veränderungen an diesen Molekülen mit einer höheren Wahrscheinlichkeit zur Abnahme der Sorptionsfähigkeit führen können. Zusätzlich zu den beobachteten sind weitere Veränderungen durch die Bestrahlung möglich, die aber mit den durchgeführten Messungen nicht nachgewiesen werden können. Daher bleibt der Mechanismus, der für die Abnahme der Sorptionsfähigkeit verantwortlich ist, noch unklar.

## **4.2 Schlussfolgerungen**

Die Eignung von Organotonen als Versatzmaterial in Endlagern für radioaktiven Abfall ist noch nicht abschließend zu beurteilen, da das Inventar der Abfallbehälter noch nicht festgelegt ist. Vom Inventar hängt aber sowohl die zu erwartende Dosis aus Gammastrahlung als auch die Menge der Anionen ab, die im Fall von Leckagen vom Organoton zurückgehalten werden müssen. Als Anhaltspunkt kann die für das US-amerikanische Konzept angenommene anfängliche Dosisrate an der Oberfläche der Behälter von  $2,5 \text{ Gy h}^{-1}$  dienen. Daraus resultiert eine geschätzte Dosis von  $660 \text{ kGy}$  in den ersten 1000 Jahren. Bei dieser Dosis liegt die Abnahme der Sorptionsfähigkeit je nach Konzentration des Iodids zwischen 5 % bei HDPy-170, 15% bei TPP-170 und 43 % bei BE-170. Bei Verwendung des stabilsten Organotons kann die Abnahme des Sorptionsvermögens leicht durch den Einsatz einer entsprechend größeren Menge ausgeglichen werden.

Planungen der „National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste“ (nagra) in der Schweiz sehen dagegen im Vergleich zum US-amerikanischen Konzept eine um zwei Größenordnungen geringere Dosisrate von nur  $35 \text{ mGy h}^{-1}$  vor. Daraus würde eine entsprechend niedrigere Gesamtdosis resultieren, der der Organoton ausgesetzt ist, und es wären kaum Schädigungen am Organoton zu erwarten.

Bei der Wahl des Materials sind aber auch weitere Faktoren, die Einfluss auf die Sorptionsfähigkeit haben können, wie zum Beispiel erhöhte Temperaturen und ein erhöhter Druck, zu berücksichtigen.

Da der Mechanismus, der für die Abnahme der Sorptionsfähigkeit verantwortlich ist, noch nicht bekannt ist, bieten sich weitere Untersuchungen an. So könnte die Dosisrate, der der Organoton ausgesetzt ist, Einfluss auf die Abnahme der Sorptionsfähigkeit haben. Die in dieser Arbeit verwendeten Dosisraten waren ca. 100mal größer als die im Endlager erwarteten Dosisraten. Daher ist zu untersuchen, ob die Dosisrate einen Einfluss auf entstehende Beschädigungen am Organoton hat.

Im Endlager tritt nach der Korrosion der Abfallbehälter zusätzlich zu der Gammastrahlung auch Alphastrahlung auf. Die für das US-amerikanische Konzept erwartete Dosis aus Alphastrahlung von 140 MGy ist ca. 200mal größer als die durch Gammastrahlung. Die Reichweite der Alpha-Teilchen im Organoton ist allerdings sehr gering, so dass nur die Teile bestrahlt werden, die in unmittelbarem Kontakt mit den ausgetretenen Nukliden sind. Inwiefern dies die Sorptionsfähigkeit beeinflusst, bleibt zu untersuchen.

## 5 Literaturverzeichnis

- AkEnd (2002): Auswahlverfahren für Endlagerstandorte : Empfehlungen des AkEnd – Arbeitskreis Auswahlverfahren Endlagerstandorte. Köln, 260 S.
- Beall, Gary W. (2003): The use of organo-clay in water treatment. *Applied Clay Science* 24, 11-20.
- BGR (2006): Endlagerung radioaktiver Abfälle in Deutschland : Untersuchung und Bewertung von Regionen mit potenziell geeigneten Wirtsgesteinsformationen. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, Berlin. 17 S.
- BMI (1983): Sicherheit kerntechnischer Anlagen. Rdschr. D. BMI v. 20.4.1983 - RS – AGK3 – 515790/2. 9 S.
- Bors, J.; Dultz, S.; Riebe, B. (2000): Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides. *Applied Clay Science* 16, 1-13.
- Brydson, J. A. (1999): *Plastics materials*. Butterworth-Heinemann, Oxford, Boston. 920 S.
- Buscher, F.; Müller-Vonmoos, M.(1988): Bentonit als technische Barriere bei der Endlagerung hochradioaktiver Abfälle. In: M. Müller-Vonmoos (Hrsg.) *Tonmineralogie und Bodenmechanik*, (Mitteilungen des Instituts für Grundbau und Bodenmechanik, ETH Zürich, Band 133), 51-64.
- Czurda, K. (1996): Die Funktionen eines Multibarrierensystems für die Basis und die Oberfläche von Deponieabdichtungen. In: K. Czurda und I. Szabó (Hrsg): *Das Multibarrierensystem in der Deponiebautechnik*. Schriftenreihe Angewandte Geologie Karlsruhe, 44, 7.1-7.28.
- Dultz, S. (2006): persönliche Mitteilung. Institut für Bodenkunde, Leibniz Universität Hannover.
- Dultz, S.; Bors, J. (2000): Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides. *Applied Clay Science* 16, 15-29.
- Glatthor, Andrea (2003): Herstellung definierter Klimabedingungen (Luftfeuchte). URL: [http://www.d-r-h.de/hilfstabellen/klima\\_def\\_luftfeuchte.html](http://www.d-r-h.de/hilfstabellen/klima_def_luftfeuchte.html) (Stand: 25.01.07).

- Gournis, D.; Mantaka-Marketou, A.E.; Karakassides, M.A.; Petridis, D. (2000): Effect of  $\gamma$ -irradiation on clays an organoclays: a Mössbauer and XRD study. *Phys Chem Minerals* 27, 514-521.
- Gournis, D.; Mantaka-Marketou, A.E.; Karakassides, M.A.; Petridis, D. (2001): Ionizing radiation-induced defects in smectite clays. *Phys Chem Minerals* 28, 285-290.
- Hartge, K.H.; Horn, R. (1989): Die physikalische Untersuchung von Böden. 2., völlig neu bearb. Aufl., Enke, Stuttgart, 175 S.
- Hubbell, J. H.; Seltzer, S. M. (1995): Tables of X-ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients 1 keV to 20 MeV for Elements Z=1 to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest. NTIS, Springfield, Va., 116 S.
- Jasmund, K.; Lagaly, G. (1993): Tonminerale und Tone. Steinkopff, Darmstadt, 490 S.
- Kienzler, B.; Bosbach, D.; Bauer, A.; Niemann, L.; Smailos, E.; Zimmer, P. (2003): Sicherheitstechnische Einzelfragen: Einfluss geologischer und geochemischer Prozesse auf die Kritikalitätssicherung in der Nachbetriebsphase eines Endlagers für ausgediente Brennelemente und radioaktive Abfälle in einem nicht-salinaren Wirtsgestein. Forschungszentrum Karlsruhe, Abschlussbericht FZK-INE 010/03.
- Krishna, B.S.; Murty, D.S.R.; Jai Prakash, B.S. (2001): Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. *Applied Clay Science* 20, 65-71.
- Leenhouts, H. P.; Chadwick, K. H.; Sijmsma, M. J. (1990): Comparison of the Dose-Effect Relationship for UV Radiation and Ionizing Radiation. NTIS, Springfield, Va., 17 S.
- Lieser, K.H.; Steinkopff, Th. (1989): Chemistry of Radioactive Iodine in the Hydrosphere and in the Geosphere. *Radiochimica Acta* 46, 49-55.
- Madsen, F.T. (1998): Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Minerals* 33, 109-129.
- Meleshyn, A. (2006): persönliche Mitteilung. Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie, Leibniz Universität Hannover.



- Nagra (2003): Canister Options for the Disposal of Spent Fuel. Technical Report 02-11, Wettingen/Schweiz.
- Negron, A.; Ramos, S.; Blumenfeld, A. L.; Pacheco, G.; Fripiat, J. J. (2002): On the structural stability of Montmorillonite submitted to heavy  $\gamma$ -radiation. *Clay and Clay Minerals* 50, 35-37.
- Plötze, M.; Kahr, G. (2001): Alteration von Tonmineralien - Einfluss ionisierender Strahlung. In: K. Czurda, A. Wefer-Roehl (Hrsg.), *Tone in der industriellen Anwendung, Beiträge zur Jahrestagung, Limburg, 8. bis 10. Oktober 2001* (Berichte der Deutschen Ton und Tonmineralgruppe e.V., Band 8), 170-177.
- Plötze, M.; Kahr, G.; Hermanns Stengele, R. (2002): Alteration of clay minerals in long-term nuclear waste repositories - influence on physicochemical properties. In: Di Maio, Hückel und Loret (Hrsg.), *Chemo-Mechanical Coupling in Clays - From Nano-Scale to Engineering Applications*. Swets & Zeitlinger, Lisse, 325-337.
- Plötze, M.; Kahr, G.; Hermanns Stengele, R. (2003): Alteration of clay minerals - gamma-irradiation effects on physicochemical properties. *Applied Clay Science* 23, 195-202.
- Reed, D. T.; Bonar, S. D.; Weiner, M. F. (1985): *Gamma and Alpha Radiation Levels in a Basalt High-Level Waste Repository: Potential Impact on Container Corrosion and Packing Properties*. NTIS, Springfield, Va., 26 S.
- Riebe, B.; Dultz, S.; Bunnenberg, C. (2005): Temperature effects on iodine adsorption on organo-clay minerals. *Applied Clay Science* 28, 9-16.
- Ritzel, S.S. (2002): *Gegenüberstellung und Optimierung von Verfahren zur gammaspektroskopischen Bestimmung von Pb-210 in Umweltproben*. Diplomarbeit, Philipps-Universität, Fachbereich Chemie, Marburg/Lahn.
- Scheffer, F.; Schachtschabel, P. (2002): *Lehrbuch der Bodenkunde*, 15. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag. Heidelberg, 593 S.
- Shadyro, O. I.; Sosnovskaya, A. A.; Vrublevskaya, O. N. (2003): C-N bond cleavage reactions of amino-containing organic compounds and their derivatives in aqueous solution. *Int. J. Radiat. Biol* 79(4), 269-279.

- Smailos, E.; Schild D.; Gompper K.; Gompper K. (1997): Gamma Irradiation-Corrosion Studies and Surface Analytical Investigations of the HLW Container Material Ti99.8-Pd. Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Wissenschaftliche Berichte FZKA 5869, 36 S.
- Vogt, H.; Schultz, H. (1992): Grundzüge des praktischen Strahlenschutzes. Carl Hanser Verlag, München, Wien, 428 S.
- Wiedemann, H.U. (1995): Organo-Tone in der Abfalltechnik. Erich Schmidt Verlag, Berlin, 197 S.
- Wilski H. (1973): Das Verhalten von Niederdruck-Polyäthylen bei der Einwirkung ionisierender Strahlen. Kolloid-Z. u. Z. Polymere 251, 703-709.

## Anhang

### A Diagramme der Sorptionsmessung mit Unsicherheiten

Im Folgenden sind die gemessenen Werte der Sorptionsmessung für alle untersuchten Organotone und Konzentrationen inklusive der Unsicherheitsbalken grafisch dargestellt (Abb. A.1 bis A.12). Es sind die berechneten unkorrigierten Werte der Dosen und die minimalen und maximalen Abweichungen davon dargestellt (Kapitel 2.2.5). Die Gesamtdosen von 2 MGy und 4 MGy haben nur eine Unsicherheit nach unten. Durch die Geometrie der Bestrahlungsquelle und des Aufbaus der Probenständer war es nicht möglich, dass die Proben höhere Dosen als die berechneten erhielten. Um die Vergleichbarkeit der Graphen zu erleichtern, haben alle Diagramme die gleiche Skalierung der y-Achse.

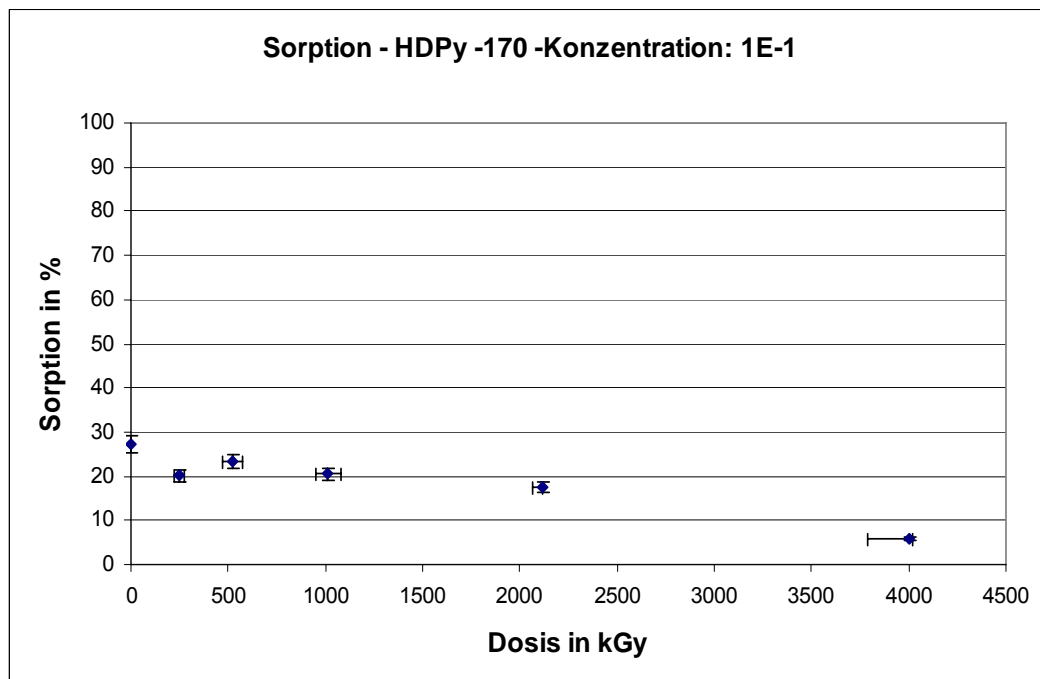


Abb. A.1: Relative Sorption des mit HDPy belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für eine Iodidkonzentration von  $1\text{E-}1$  mol  $\text{l}^{-1}$ .

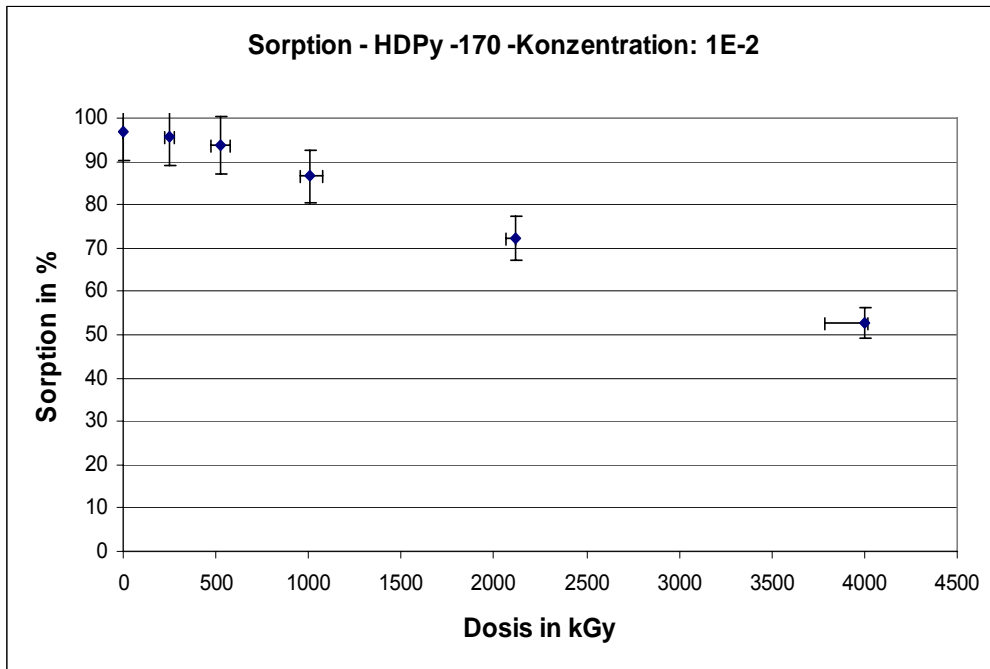


Abb. A.2: Relative Sorption des mit HDPy belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für eine Iodidkonzentration von  $1\text{E-}2 \text{ mol l}^{-1}$ .

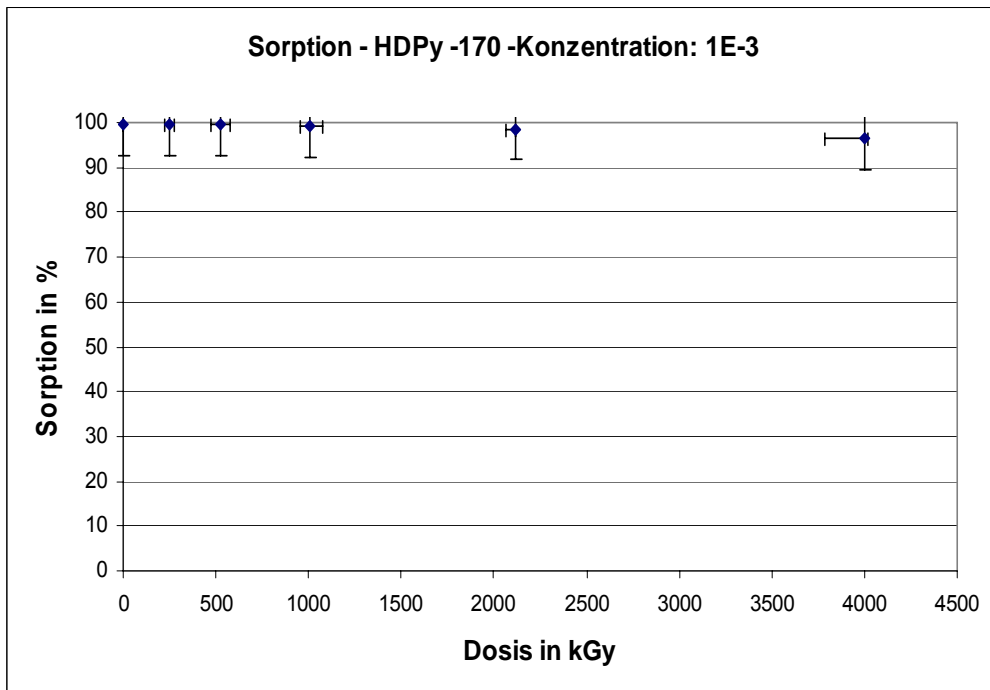


Abb. A.3: Relative Sorption des mit HDPy belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für eine Iodidkonzentration von  $1\text{E-}3 \text{ mol l}^{-1}$ .

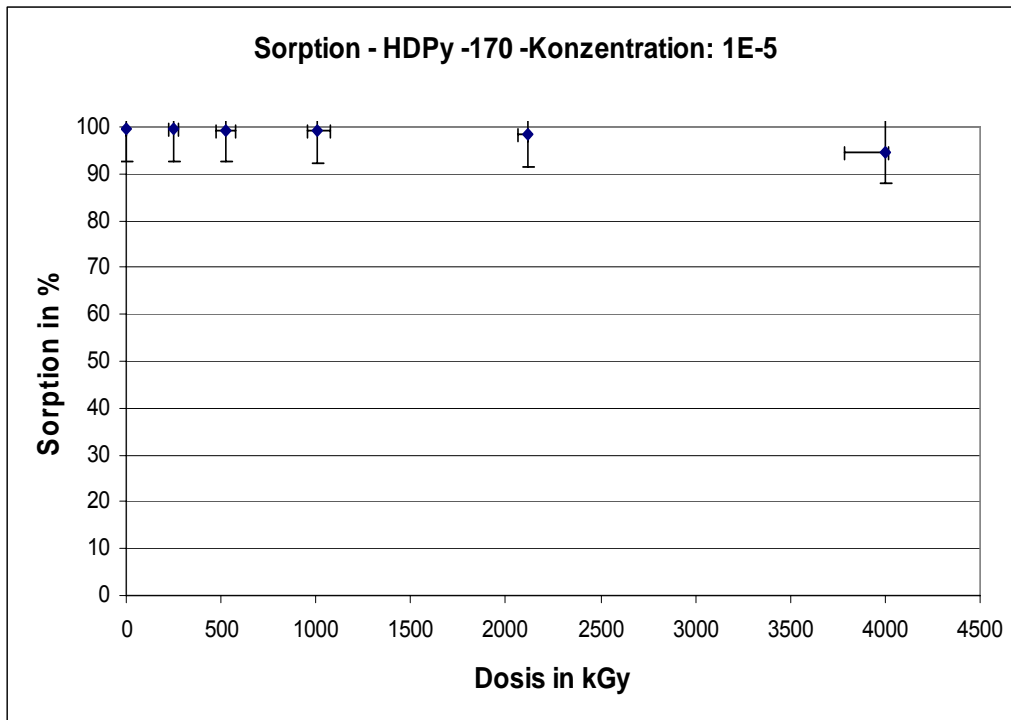


Abb. A.4: Relative Sorption des mit HDPy belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für eine Iodidkonzentration von  $1E-5 \text{ mol l}^{-1}$ .

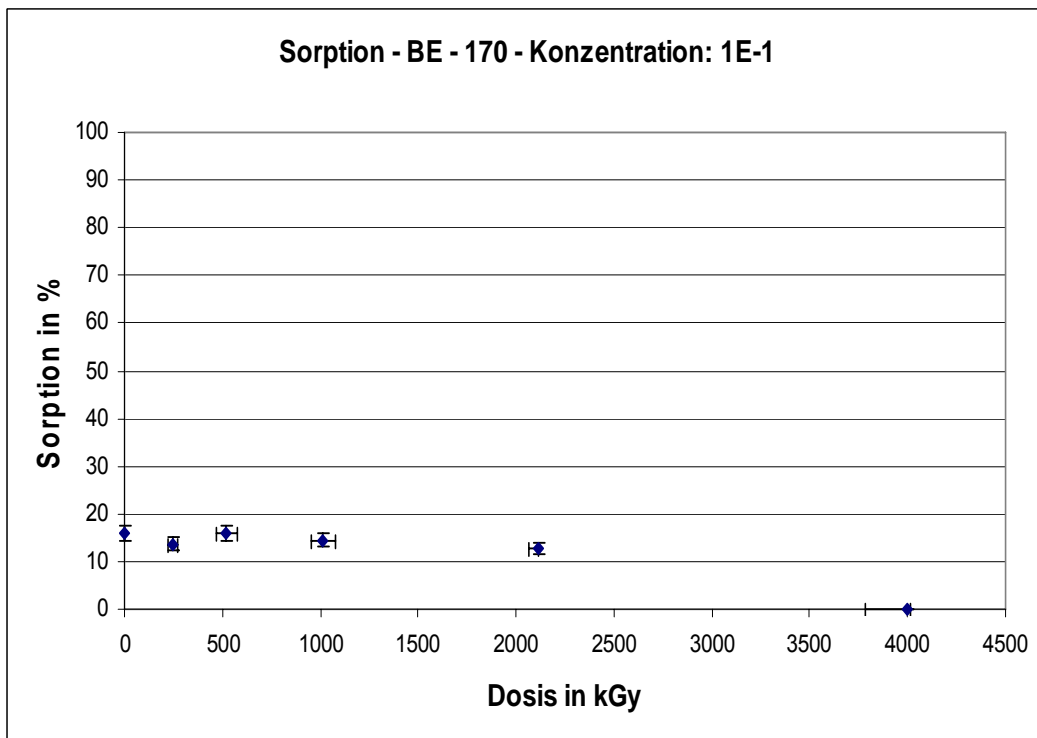


Abb. A.5: Relative Sorption des mit BE belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für eine Iodidkonzentration von  $1E-1 \text{ mol l}^{-1}$ .

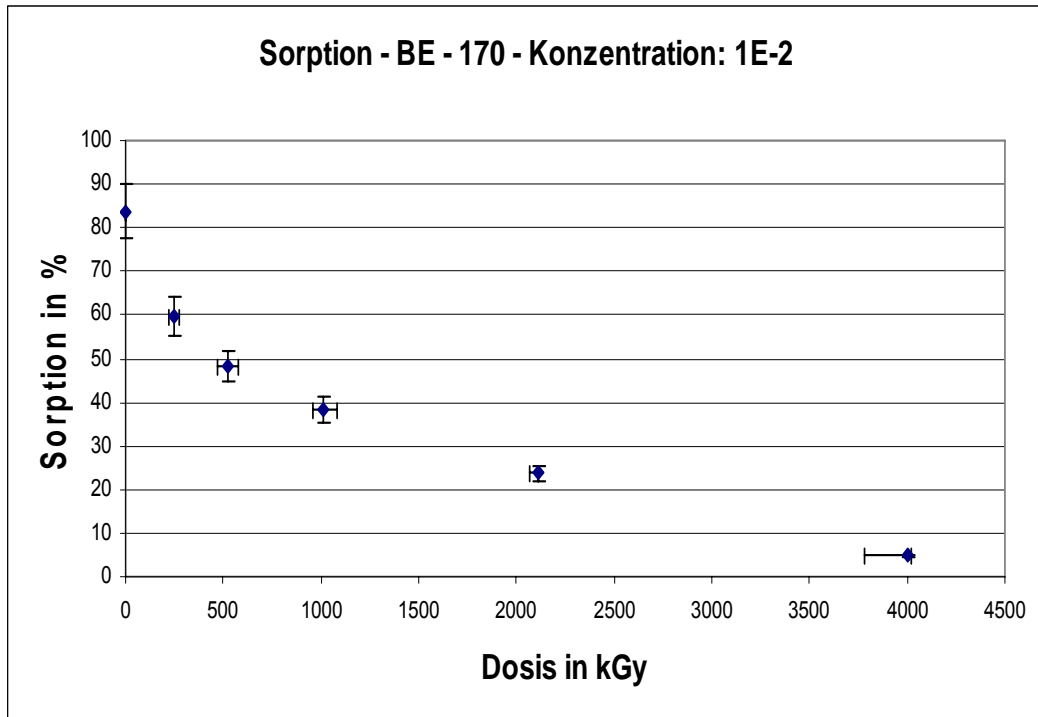


Abb. A.6: Relative Sorption des mit HDPy belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für eine Iodidkonzentration von  $1E-2 \text{ mol l}^{-1}$ .

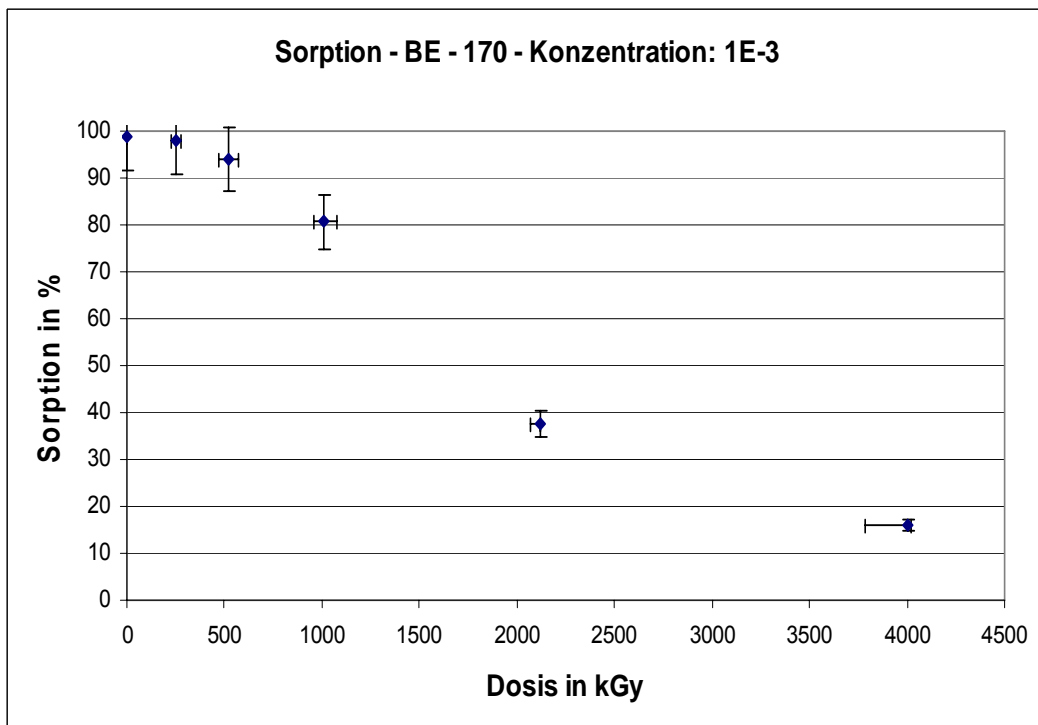


Abb. A.7: Relative Sorption des mit HDPy belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für eine Iodidkonzentration von  $1E-3 \text{ mol l}^{-1}$ .

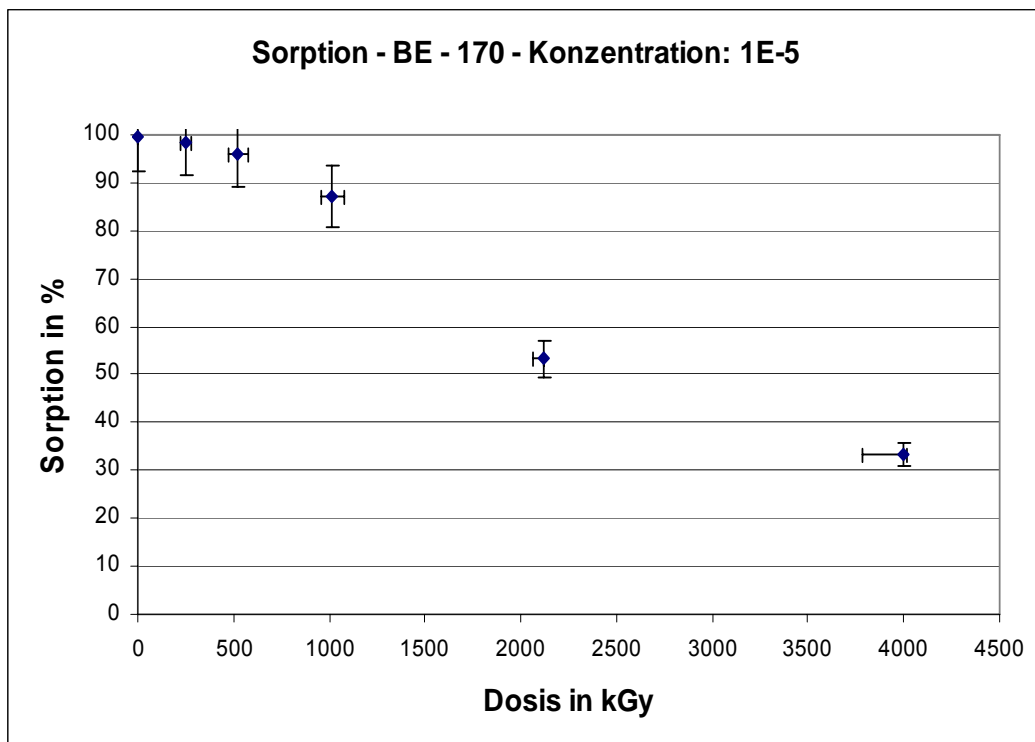


Abb. A.8: Relative Sorption des mit HDPy belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für eine Iodidkonzentration von  $1E-5 \text{ mol l}^{-1}$ .

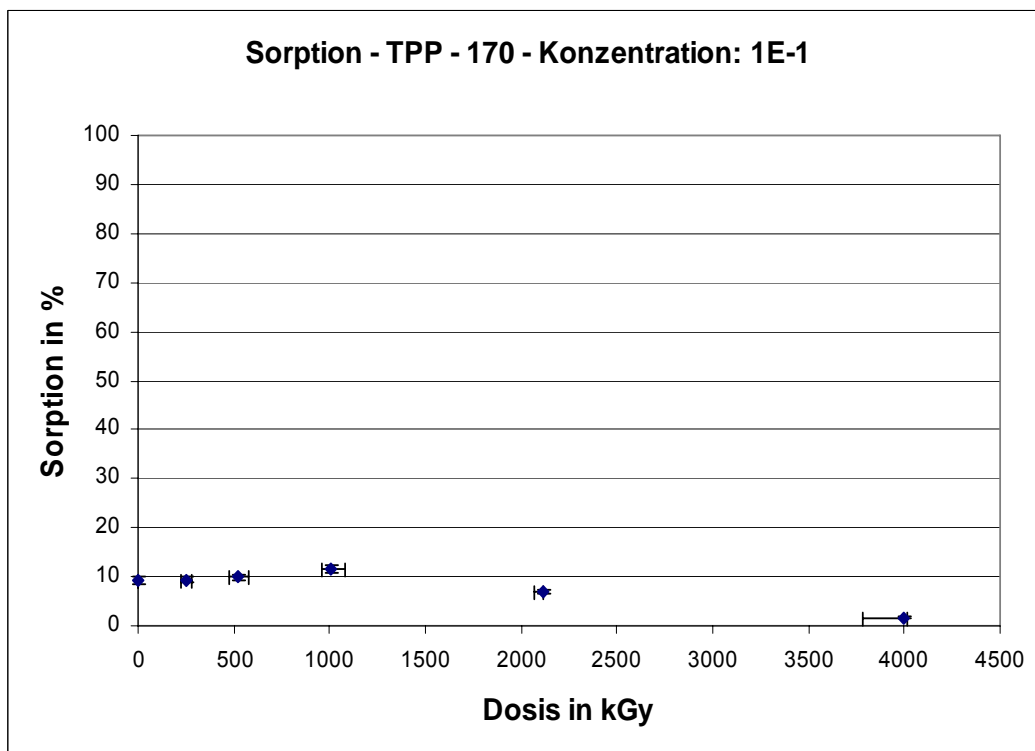


Abb. A.9: Relative Sorption des mit TPP belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für eine Iodidkonzentration von  $1E-1 \text{ mol l}^{-1}$ .

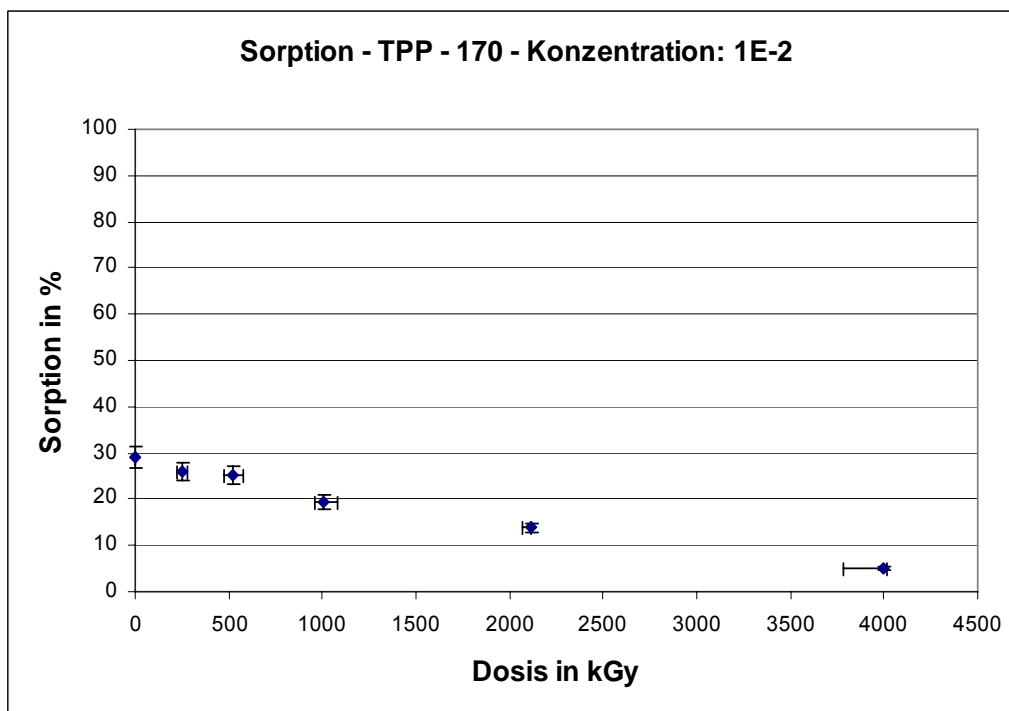


Abb. A.10: Relative Sorption des mit TPP belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für eine Iodidkonzentration von  $1\text{E-}2 \text{ mol l}^{-1}$ .

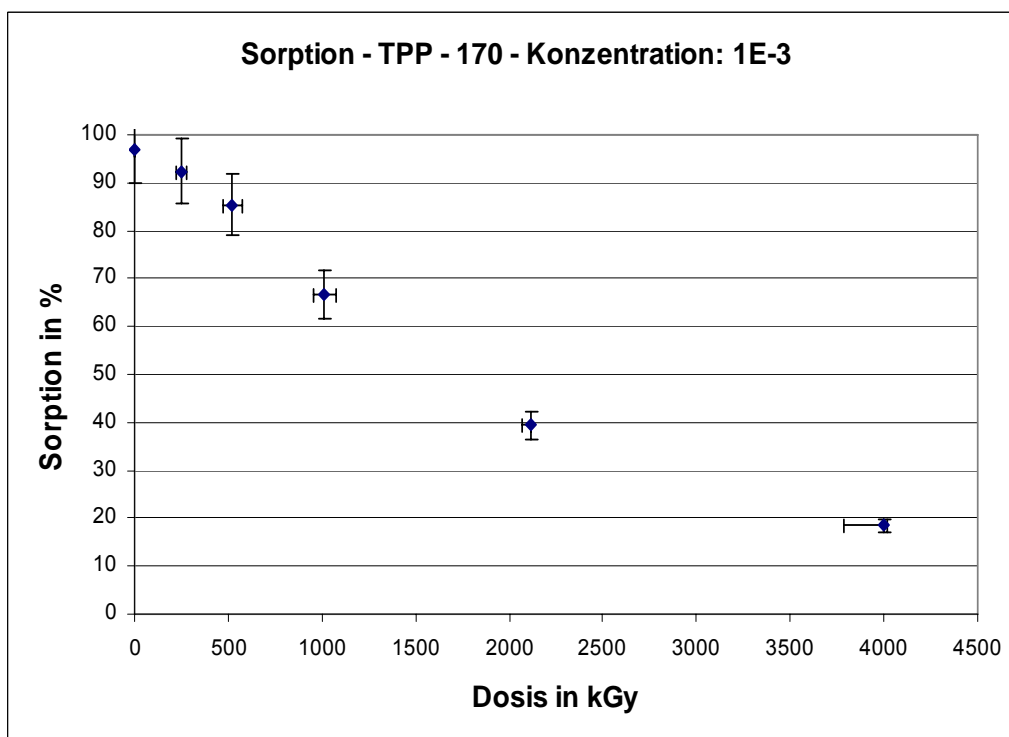


Abb. A.11: Relative Sorption des mit TPP belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für eine Iodidkonzentration von  $1\text{E-}3 \text{ mol l}^{-1}$ .



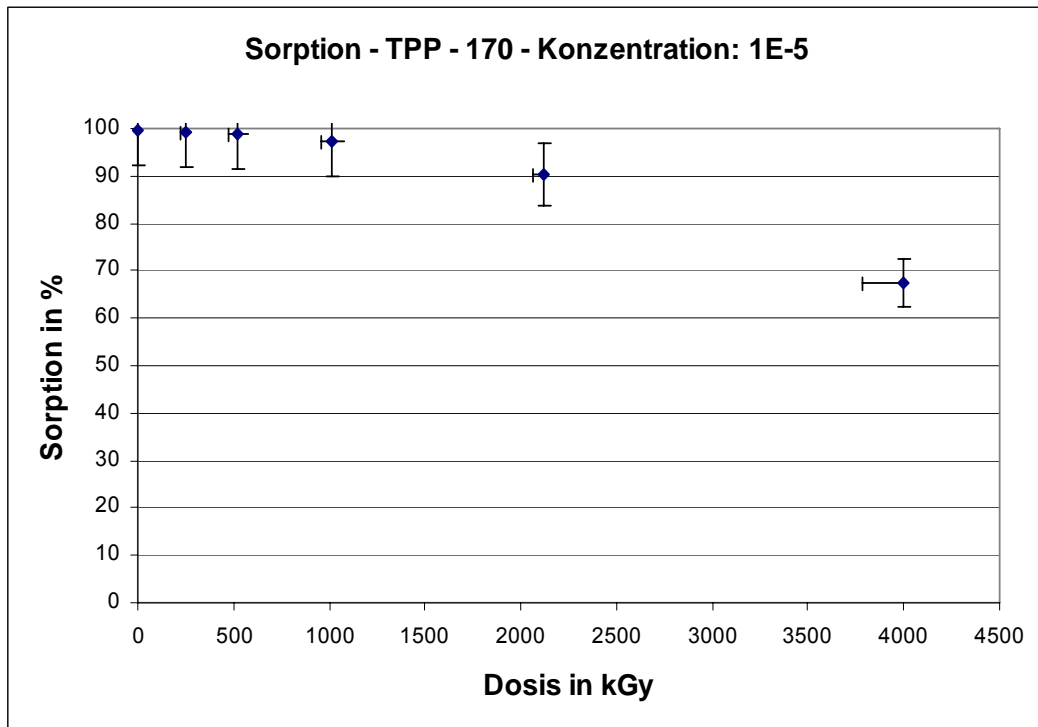


Abb. A.12: Relative Sorption des mit TPP belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für eine Iodidkonzentration von  $1\text{E-}5 \text{ mol l}^{-1}$ .

## B Diagramme zur Desorption

Die Abbildungen B.1 bis B.12 stellen die gemessenen Desorptionswerte dar. Es lässt sich keine Abhängigkeit der Desorption von der Bestrahlungsdosis erkennen. Auch hier haben alle y-Achsen die gleiche Skalierung um den Vergleich der Diagramme zu erleichtern.

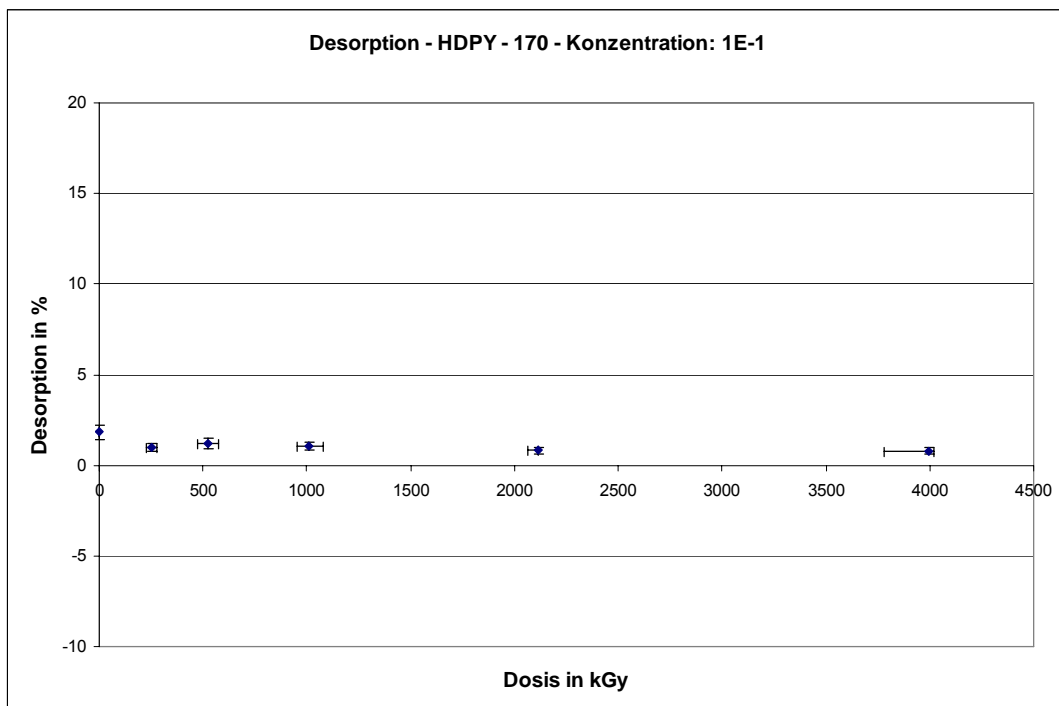


Abb. B.1: Relative Desorption des mit HDPy belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für eine Iodidkonzentration von  $1\text{E-}1 \text{ mol l}^{-1}$ .

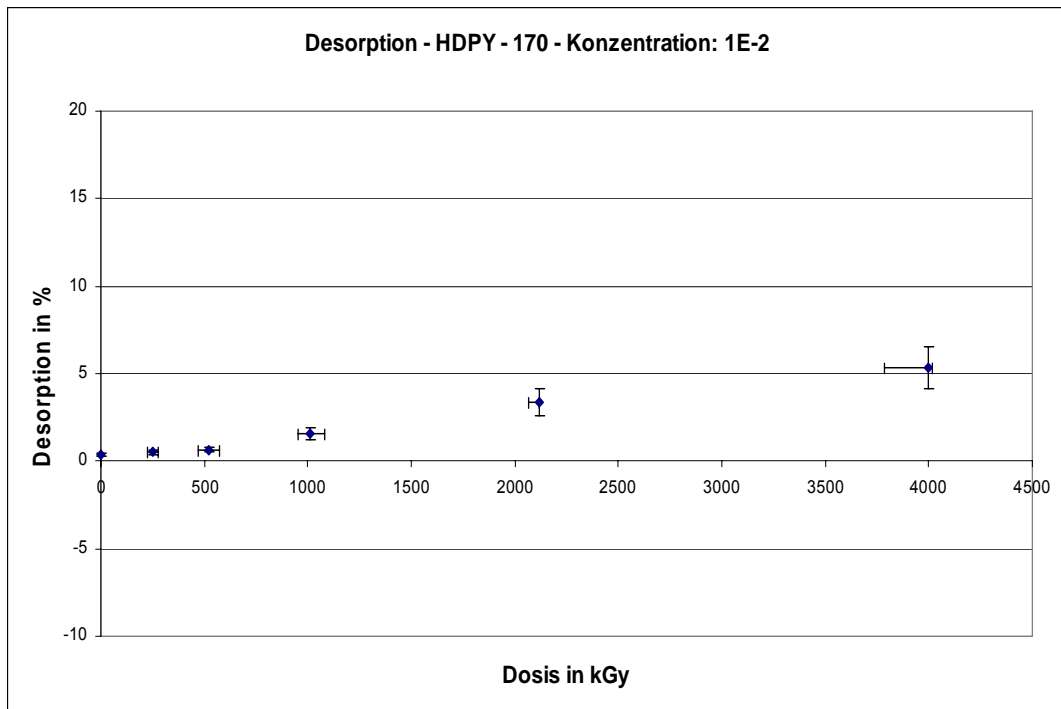


Abb. B.2: Relative Desorption des mit HDPy belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für eine Iodidkonzentration von  $1\text{E-}2 \text{ mol l}^{-1}$ .

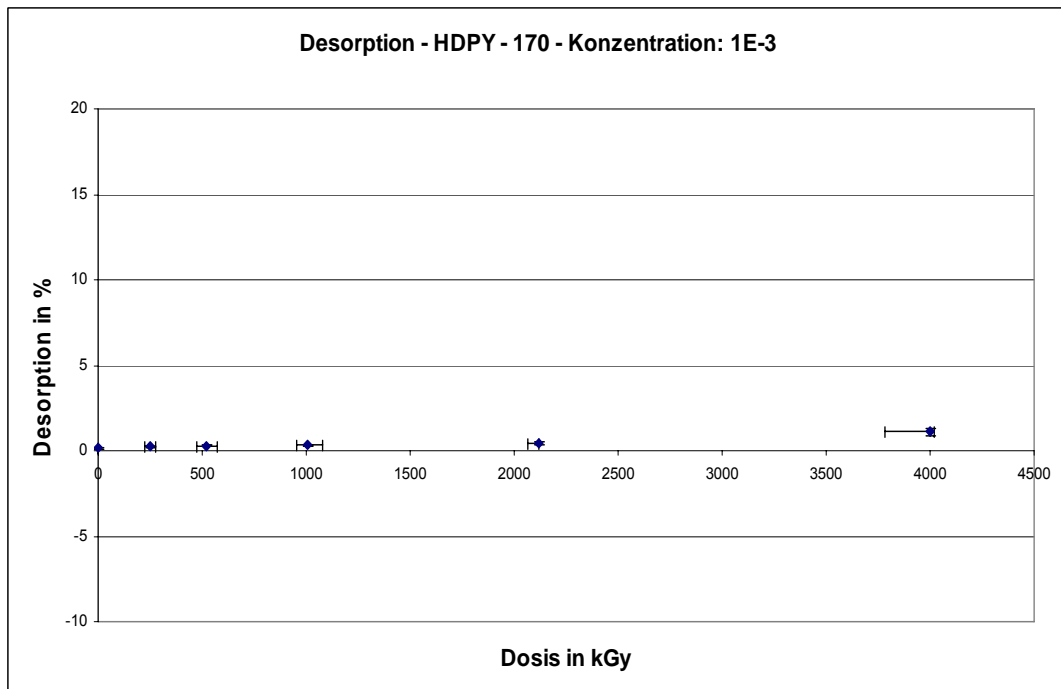


Abb. B.3: Relative Desorption des mit HDPy belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für eine Iodidkonzentration von  $1\text{E-}3 \text{ mol l}^{-1}$ .

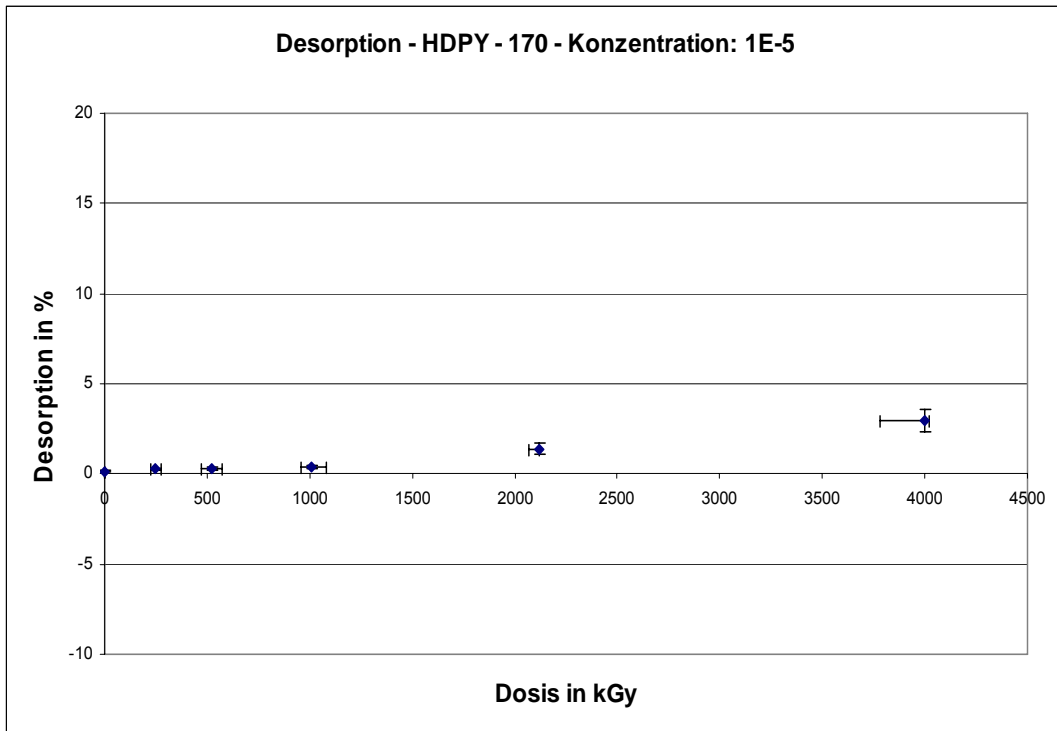


Abb. B.4: Relative Desorption des mit HDPy belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für eine Iodidkonzentration von  $1E-4 \text{ mol l}^{-1}$ .

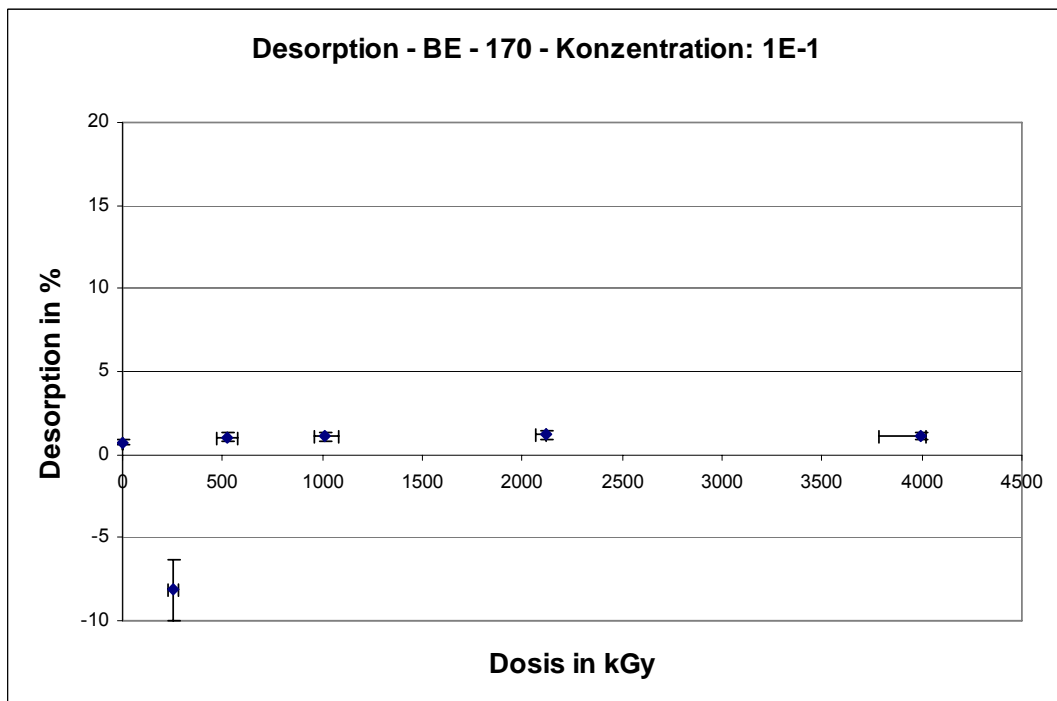


Abb. B.5: Relative Desorption des mit BE belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für eine Iodidkonzentration von  $1E-1 \text{ mol l}^{-1}$ .

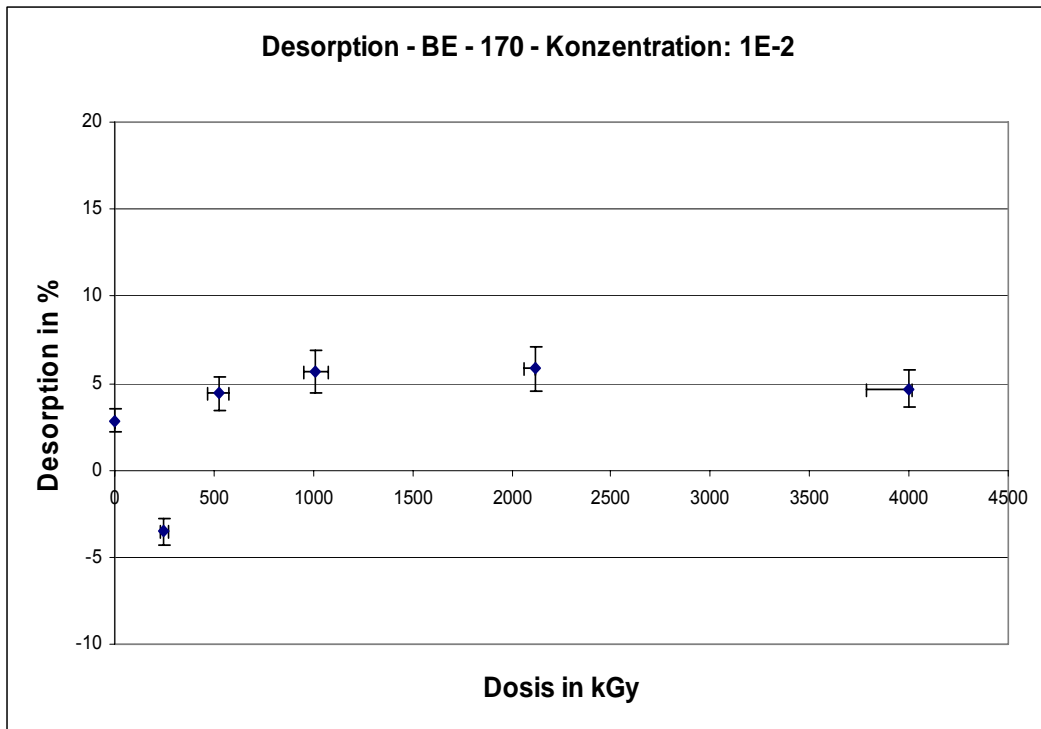


Abb. B.6: Relative Desorption des mit BE belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für eine Iodidkonzentration von  $1E-2 \text{ mol l}^{-1}$ .

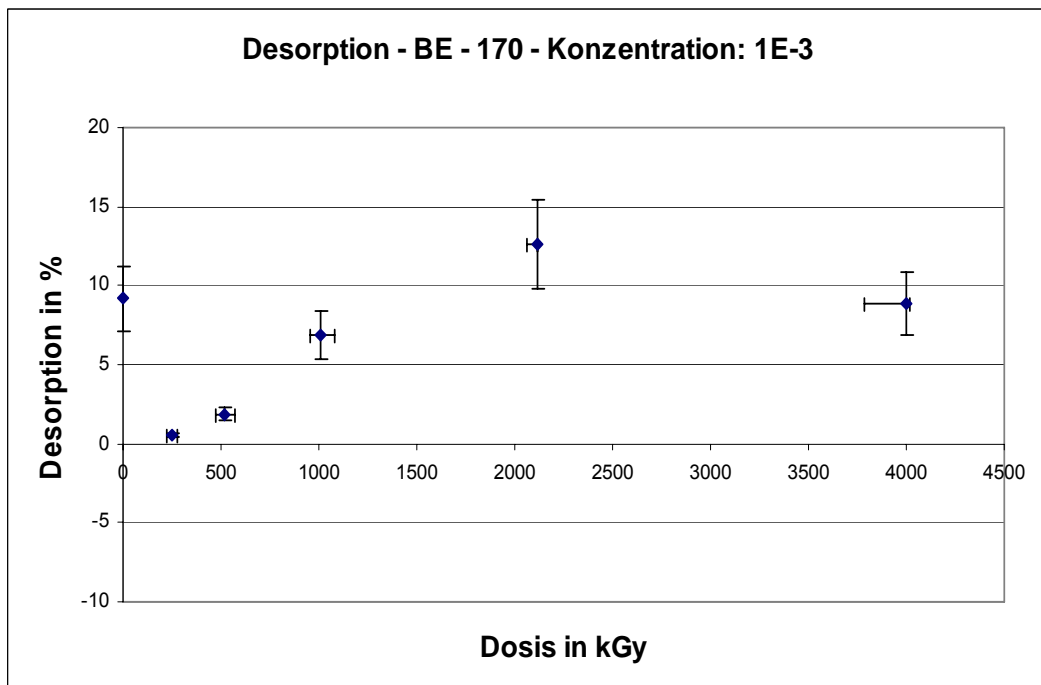


Abb. B.7: Relative Desorption des mit BE belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für eine Iodidkonzentration von  $1E-3 \text{ mol l}^{-1}$ .

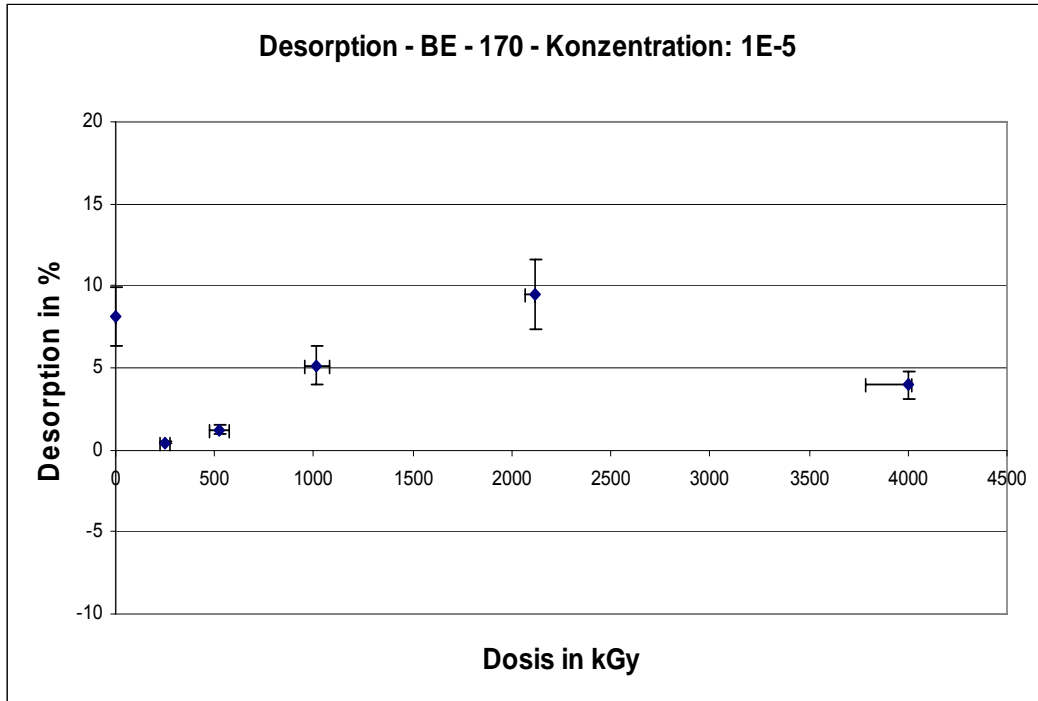


Abb. B.8: Relative Desorption des mit BE belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für eine Iodidkonzentration von  $1\text{E-}5 \text{ mol l}^{-1}$ .

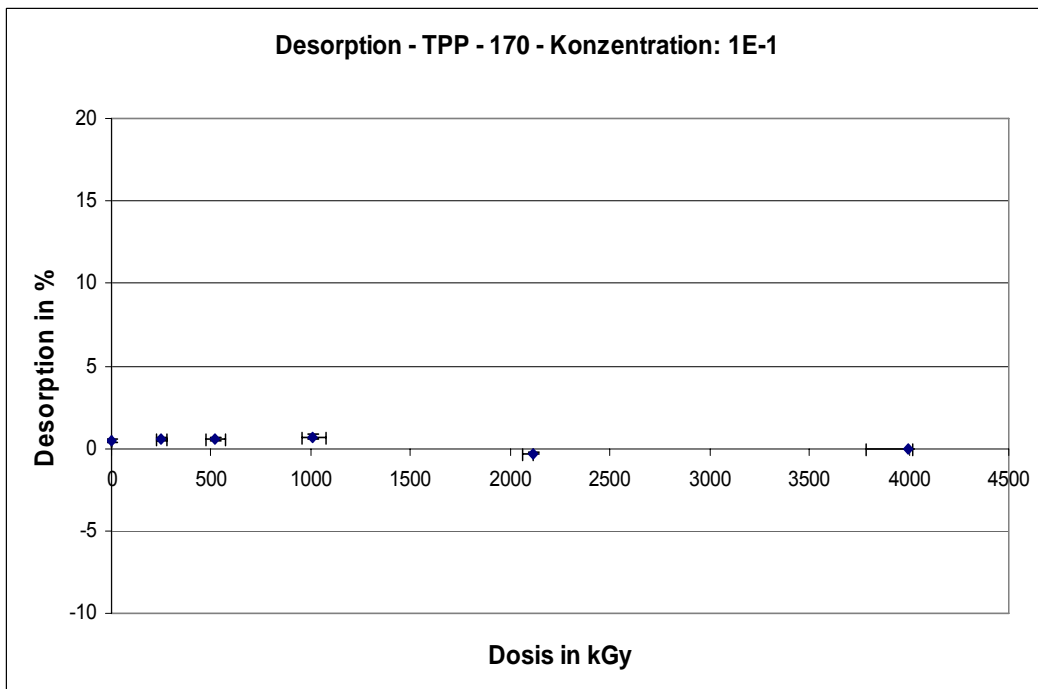


Abb. B.9: Relative Desorption des mit TPP belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für eine Iodidkonzentration von  $1\text{E-}1 \text{ mol l}^{-1}$ .

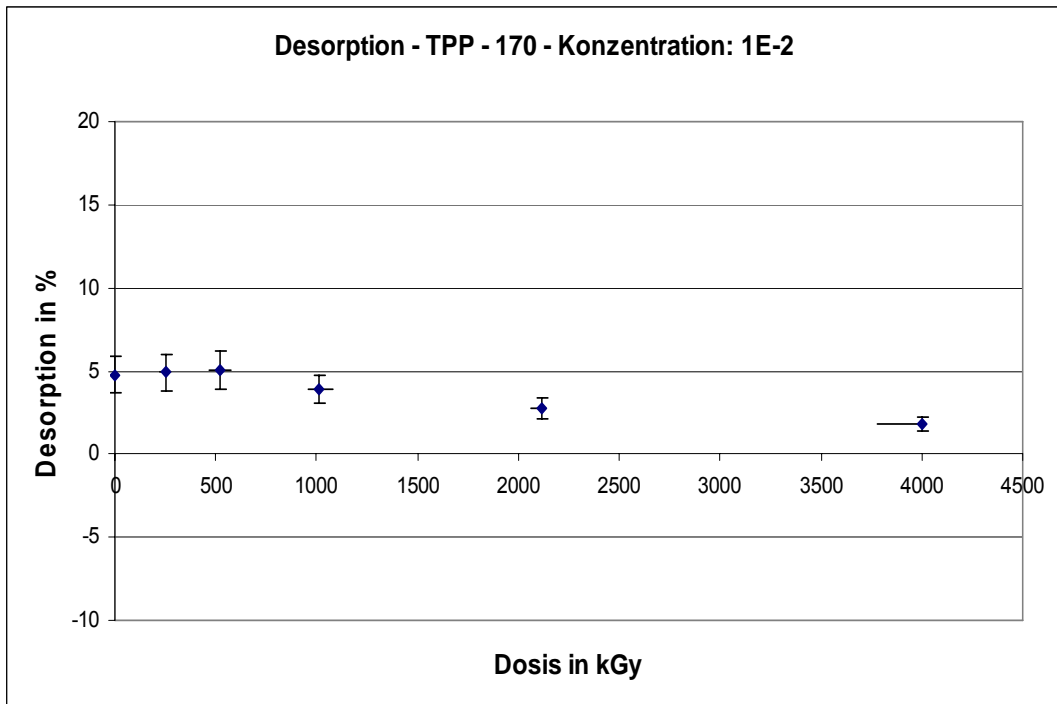


Abb. B.10: Relative Desorption des mit TPP belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für eine Iodidkonzentration von  $1E-2 \text{ mol l}^{-1}$ .

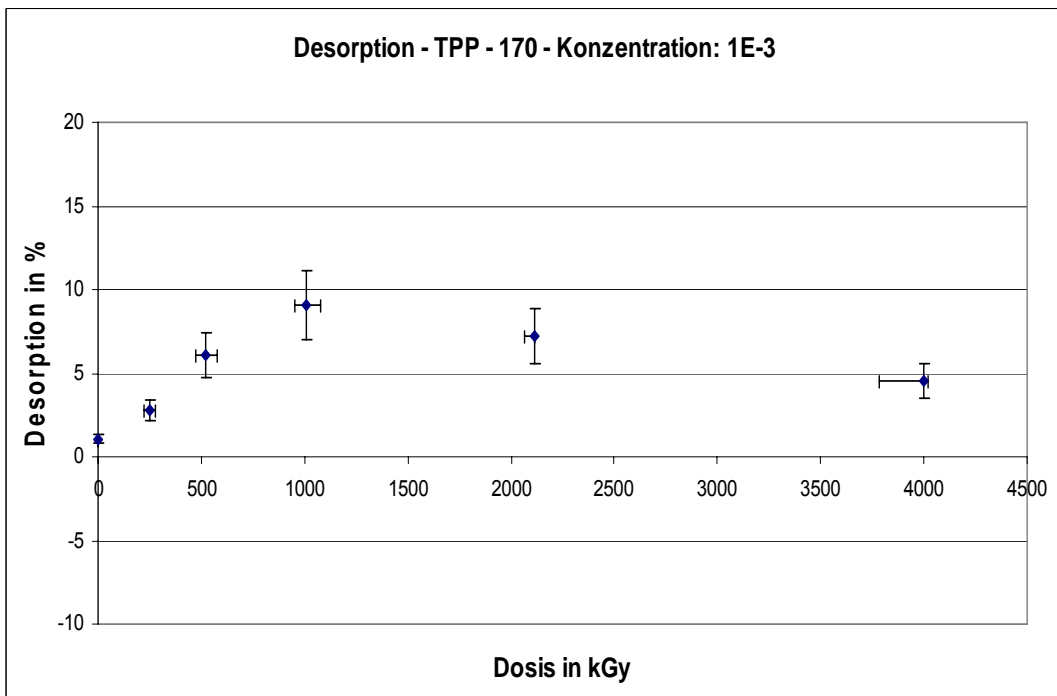


Abb. B.11: Relative Desorption des mit TPP belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für eine Iodidkonzentration von  $1E-3 \text{ mol l}^{-1}$ .

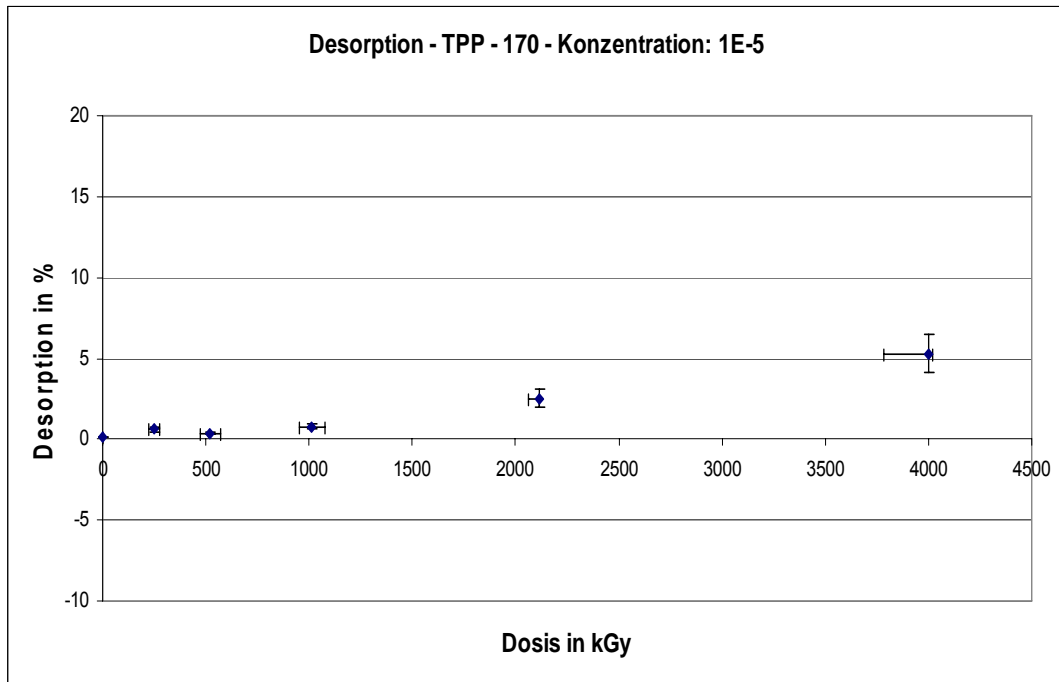


Abb. B.12: Relative Desorption des mit TPP belegten Tons in Abhängigkeit von der Dosis für eine Iodidkonzentration von  $1\text{E-}5 \text{ mol l}^{-1}$ .



## C Ergebnisse der Redoxpotentialmessung

In den Abbildungen C.1 bis C.3 sind die für die Sorptionslösungen ermittelten Redoxpotentiale dargestellt. Die Redoxpotentiale zeigen keine Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis.

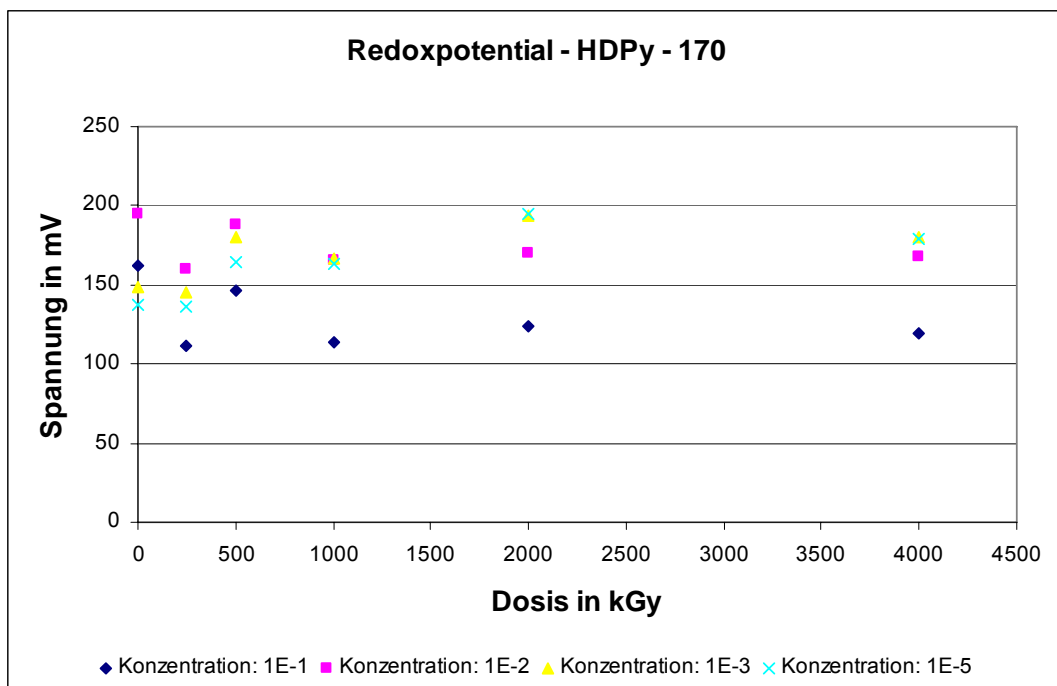


Abb. C.1: Redoxpotentiale der Lösungen mit HDPy-170.

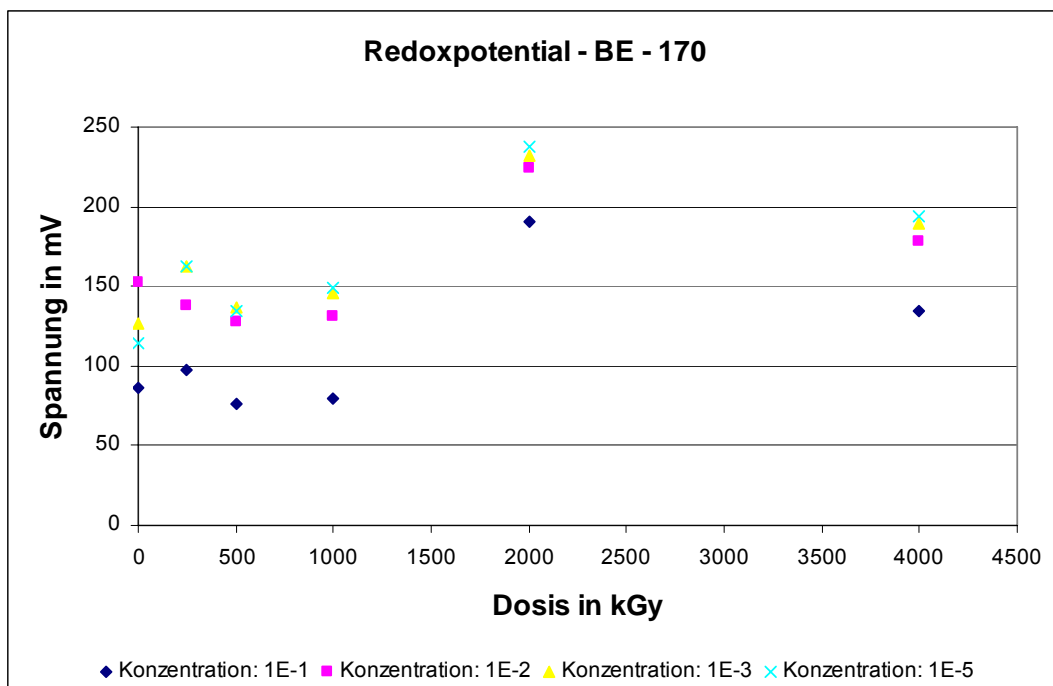


Abb. C.2: Redoxpotentiale der Lösungen mit BE-170.

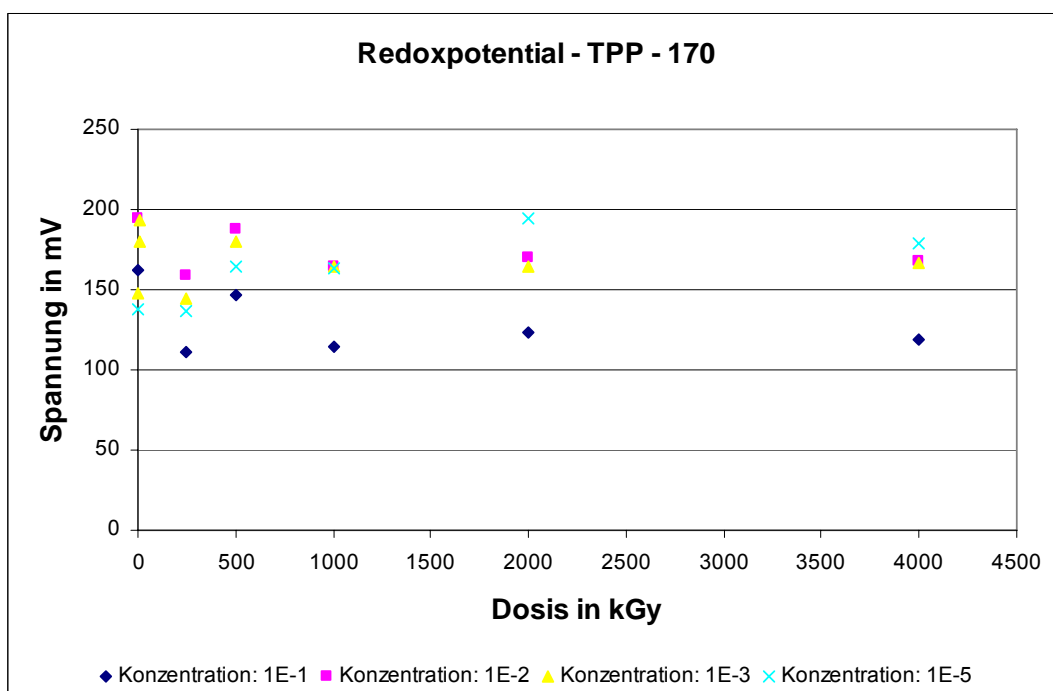


Abb. C.3: Redoxpotentiale der Lösungen mit TPP-170.

## D Kalibriermessungen für die Photometrie

Im Folgenden sind die bei der Kalibrierung des Photometers gemessenen Werte und die daraus berechneten Regressionsgeraden aufgeführt. Die Regressionsgeraden sind außerdem zur Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen erforderlich.

Tab. D.1: Extinktionen der Kalibrierlösungen für HDPy.

<b>HDPy</b>				
<b>Probe</b>	<b>Konzentration in g l<sup>-1</sup></b>	<b>Verdünnung</b>	<b>Extinktion gemessen</b>	<b>Extinktion korrigiert</b>
Bidest		1	-0,013	
1:2000	0,01	1	0,114	0,127
1:1000	0,02	1	0,224	0,237
1:500	0,04	1	0,511	0,524
1:200	0,10	1	1,284	1,297
1:100	0,20	10	0,262	2,750

Tab. D.2: Extinktionen der Kalibrierlösungen für BE.

<b>BE</b>				
<b>Probe</b>	<b>Konzentration in g l<sup>-1</sup></b>	<b>Verdünnung</b>	<b>Extinktion gemessen</b>	<b>Extinktion korrigiert</b>
Bidest		1	-0,013	
1:2000	0,01	1	0,015	0,028
1:1000	0,02	1	0,048	0,061
1:500	0,04	1	0,111	0,124
1:200	0,10	1	0,283	0,296
1:100	0,20	1	0,580	0,593

Tab. D.3: Extinktionen der Kalibrierlösungen für TPP.

TPP				
Probe	Konzentration in g l <sup>-1</sup>	Verdünnung	Extinktion gemessen	Extinktion korrigiert
bidest		1	-0,013	
1:2000	0,01	1	0,102	0,115
1:1000	0,02	1	0,209	0,222
1:500	0,04	1	0,432	0,445
1:200	0,10	1	1,093	1,106
1:100	0,20	10	0,216	2,290

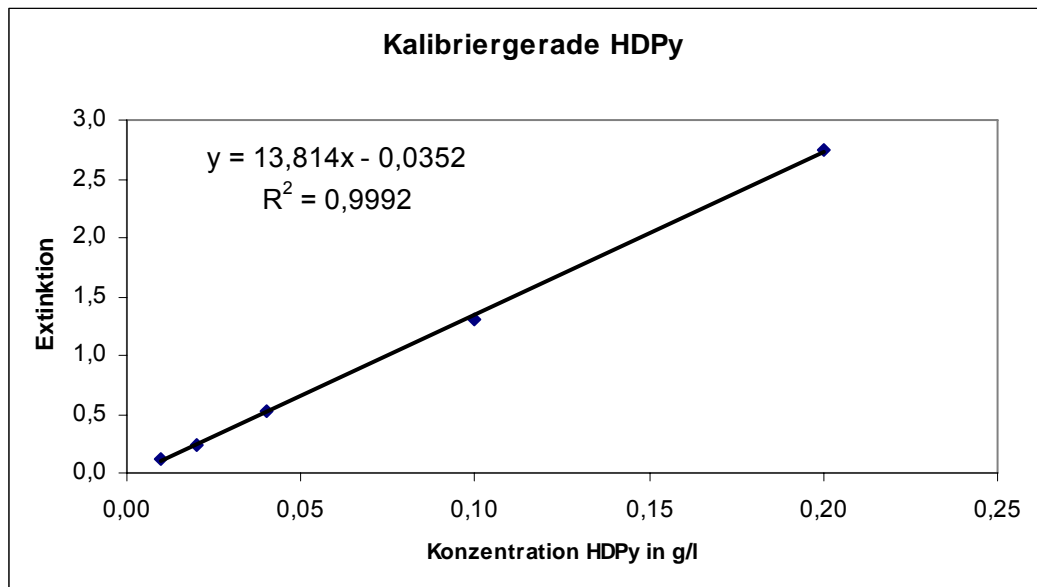


Abb. D.1: Regressionsgerade durch die Messwerte der Kalibrierung für HDPy.

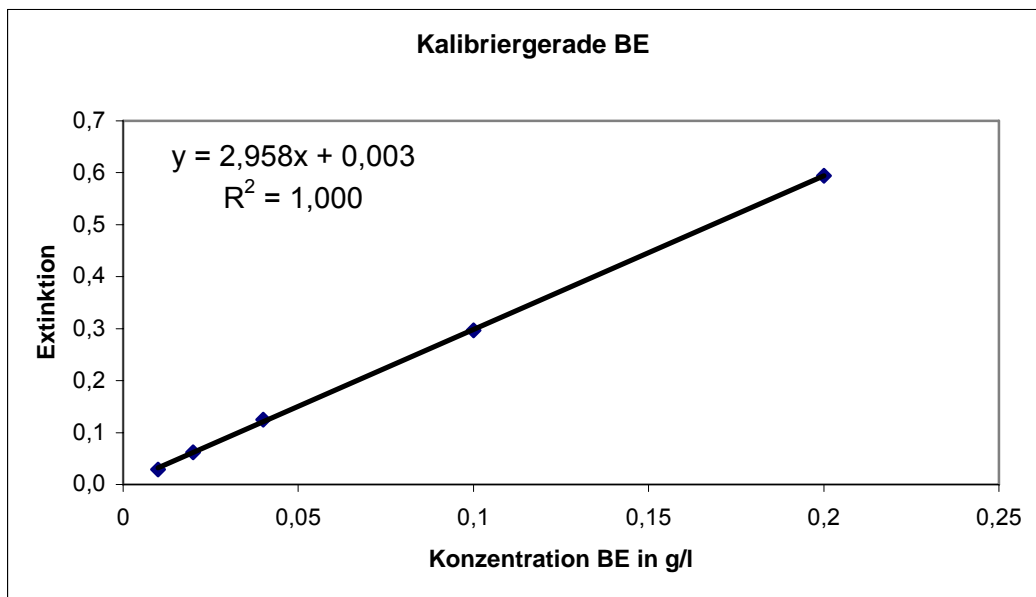


Abb. D.2: Regressionsgerade durch die Messwerte der Kalibrierung für BE.

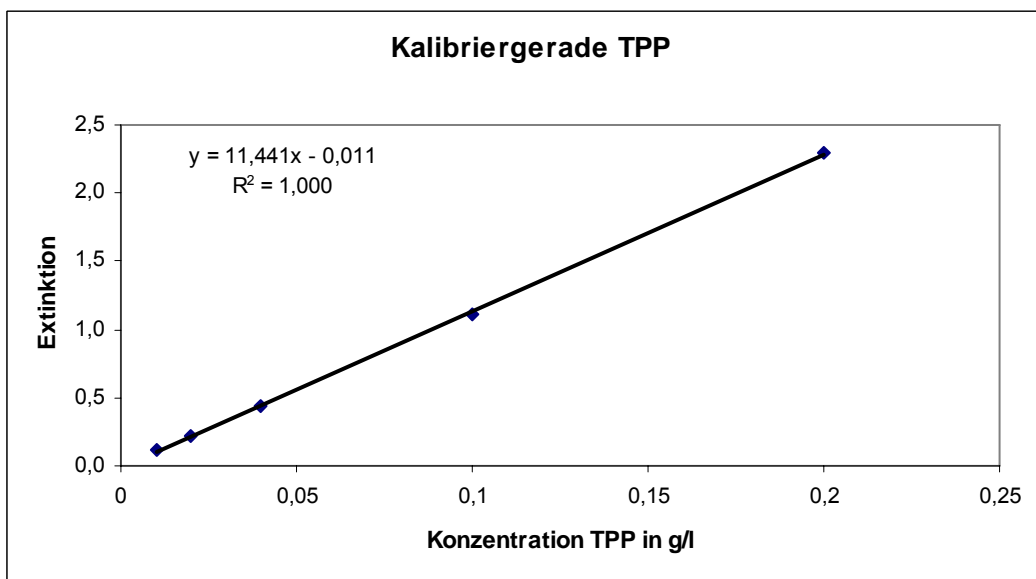


Abb. D.3: Regressionsgerade durch die Messwerte der Kalibrierung für TPP.

## Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. R. Michel für die Themenstellung der Diplomarbeit und die Möglichkeit, die Arbeit am Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie durchführen zu können.

Herrn Dr. C. Bunnenberg und Frau Dr. B. Riebe danke ich für die großartige Betreuung und Unterstützung bei der Anfertigung der Arbeit.

Für die Unterstützung bei der Durchführung der Experimente danke ich Frau Erb-Bunnenberg.

Herrn Dr. E. Janata danke ich für die Bestrahlung der Proben am Hahn-Meitner-Institut in Berlin.

Für die Möglichkeit die Röntgendiffraktometrie und Kohlenstoffbestimmung am Institut für Bodenkunde durchzuführen, danke ich Herrn Dr. S Dultz.

Herrn Dr. A. Meleshyn und Herrn H. Wicke danke ich für die Unterstützung bei der Interpretation der IR-Spektren.

Für die angenehme Arbeitsatmosphäre und Unterstützung bei der Anfertigung meiner Diplomarbeit bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des ZSR.

## **Eigenständigkeitserklärung**

Hiermit versichere ich, vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben.

Hannover, 28. Januar 2007