

## **Anlage 2**

**Zur Adsorption von Radionukliden an  
Gefäßwänden im Rahmen der  
Bestimmung von Kd-Werten**

# 1 Veranlassung

Bei Experimenten zur Ermittlung von Kd-Werten für Radionuklide in Batchversuchen wird regelmäßig über das Auftreten von sogenannten Wandeffekten berichtet. Hierbei handelt es sich um die teilweise Adsorption von Radionukliden an den Wänden des Gefäßes in dem der Versuch durchgeführt wird.

In der Regel werden Batchversuche so durchgeführt, dass zunächst die zu untersuchende Lösung mit dem zu untersuchenden Feststoff versetzt und evtl. ein definierter pH-Wert eingestellt wird. Anschließend wird das Radionuklid zugegeben und der pH-Wert wird ggf. nachreguliert. Nach einer definierten Kontaktzeit wird die Aktivität in der Lösung und im Feststoff ermittelt. Zusätzlich wird untersucht, wieviel Aktivität adsorptiv an den Gefäßwänden gebunden wird. Dieser Anteil hängt oft vom pH-Wert der Lösung und von den chemischen Eigenschaften des untersuchten Radionuklids ab.

Buda untersuchte das System Pu(III) und Kaolinit und stellte Wandadsorptionen zwischen 1 % und 18 % fest, welche vom pH-Wert abhingen (Buda, R. A., 2006). Křepelová (2007) fand Wandabsorptionen in Abhängigkeit vom pH bis 5 % im System U(VI) bzw. Am(III)/Huminsäure/Kaolinit (pH 3 bis 7). Banik et al. (2007) haben bei der Untersuchung des Systems Pu(IV)/Huminsäure/Kaolinit Wandeffekte < 10 % beobachtet in Abhängigkeit vom pH (pH 0 bis 11). Richter (2015) stellte ebenfalls Wandadsorption bei der Untersuchung der Sorption von Np(V) und U(VI) an Feldspat und Glimmer fest, ohne diese jedoch zu quantifizieren.

Bei den im vorliegenden Projekt durchgeführten Versuchen (Einstau- und Beregnungsversuche) war es im Gegensatz zu den oben beschriebenen Batchversuchen erforderlich, dass radionuklidhaltige Lösungen für einen längeren Zeitraum bei pH-Wert 5,0 in Vorratsgefäßen aufbewahrt werden müssen. Hierbei könnte es zu deutlich stärkeren Aktivitätsverlusten in der Lösung durch Wandadsorption kommen. Des Weiteren war nicht auszuschließen, dass es zu Fällungsreaktionen und zur Kolloidbildung (z. B. bei Plutonium) kommt.

Das Ausmaß der Radionuklidverluste im Rahmen der Einstau- und Beregnungsversuche wurde empirisch überprüft.

## 2 Experimente

### 2.1 Vorbemerkung

In Versuchen vor Beginn der eigentlichen Säulenexperimente wurde das Verhalten der Radionuklide separat betrachtet, um so erste Hinweise auf das Ausmaß von möglichen Radionuklidverlusten zu erhalten (siehe Kapitel 2.2).

Es war weiterhin geplant, die Radionuklidverluste zu jedem Versuch im Detail zu ermitteln. In der Praxis stellte sich dieses Vorgehen jedoch als nicht durchführbar dar. Es kam in der dotierten synthetischen Grundwasserlösung im Laufe der Zeit zu sichtbaren Ausfällungen, die es erforderlich machten, die Vorratsflaschen periodisch zu reinigen und die Radionuklidlösung zu erneuern. Bei den Einstauversuchen bildete sich zudem in der Einstauzone unter den Säulen eine schlammige Suspension durch aus der Säule ausgetretene Bodenbestandteile, so dass eine Erfassung der lediglich durch Adsorption verlorenen gegangenen Aktivität nicht möglich war. Bei den Beregnungsversuchen hingegen kam es zu sichtbaren Ausfällungen in den Schlauchverbindungen der Beregnungsmimik, welche einer Analyse nicht zugänglich waren.

Damit dennoch eine Aussage zu den Radionuklidverlusten vor dem Eintritt in die Säulen getroffen werden konnte, wurden neben den Vorversuchen folgende weitere Untersuchungen durchgeführt:

- Ein Aliquot der dotierten synthetischen Grundwasserlösung wurde abgenommen und eine einige Wochen stehen gelassen. Es bildeten sich auch hier sichtbare Ausfällungen. Die Lösung wurde filtriert. Das Vorratsgefäß wurde mit verdünnter Salzsäure ausgespült, um an der Wand haftende Aktivität abzulösen. Filtrat, Rückstand und Spüllösung wurden analysiert (Versuch A).
- In einer seit einigen Wochen in Gebrauch befindlichen Vorratsflasche mit synthetischer Grundwasserlösung aus dem Berieselungsversuch waren nach mehrfachem wöchentlichem Nachfüllen deutlich sichtbaren Ausfällungen zu sehen. Die Lösung wurde daraufhin nicht weiter für den Berieselungsversuch verwendet und eine frische Lösung hergestellt. Die verworfene Lösung wurde wie oben filtriert und die Flasche, in der die Lösung aufbewahrt wurde, wurde mit Säure gespült. Die drei Fraktionen (Filtrat, Rückstand, Spüllösung) wurden analysiert (Versuch B).
- Die gereinigte Vorratsflasche wurde bis zum Versuchsende des Berieselungsversuchs verwendet, wobei verbrauchte Grundwasserlösung wöchentlich nachgefüllt wurde. Nach Abschluss des Versuchs wurden aus der nicht verbrauchten Restlösung Filtrat, Rückstand und Spüllösung wie zuvor gewonnen und analysiert (Versuch C).

## 2.2 Vorversuche

Für jedes Radionuklid wurde eine definierte Aktivität der Standardlösung mit 20 ml synthetischer Grundwasserlösung versetzt und in ein Glasvial überführt. Der pH-Wert wurde geprüft und durch Zugabe von kleinen Volumina Salzsäure oder Natronlauge erforderlichenfalls wieder auf pH 5,0 nachgeregelt. Nach einer Standzeit von 2 Wochen wurde die Lösung komplett aus dem Vial ausgeschüttet. Zurückbleibende Tropfen wurden dabei mit einer Glaspipette restlos entfernt. Die Lösung wurde über einen Membranfilter der Porenweite 0,45 µm filtriert.

Die Membranfilter wurden mittels gamma- und alphaspektrometrischer Direktmessung analysiert, für Ni-63 erfolgte die Messung mittels LSC. Die an den Wänden der leeren Glasvials anhaftende Aktivität wurde nach Ausspülen mit Salzsäure mittels Gamma- oder Alphaspektrometrie bzw. im Falle von Ni-63 mittels LSC analysiert.

In Tabelle 1 ist die Verteilung der Aktivität in Filtrat, im abfiltrierten Rückstand und der Spüllösung (an der Gefäßwand adsorbierte Aktivität) aufgeführt und in Abbildung 1 grafisch dargestellt.

Tabelle 1: Aktivitätsverteilung in Filtrat, Rückstand und Spüllösung (an der Gefäßwand anhaftende Aktivität) in den Vorversuchen mit synthetischer Grundwasserlösung bei pH-Wert 5,0, Standzeit 2 Wochen

Nuklid	Filtrat	Rückstand	Spüllösung
Ni-63	99 %	0,5 %	0,1 %
Se-75	98 %	0,2 %	1,7 %
I-129	105 %	< 2,3 %	< 2,3 %
Cs-134	99 %	< 0,3 %	1,6 %
Ra-226	68 %	27 %	5,4 %
Np-237	100 %	< 0,3 %	< 0,3 %
U-238	100 %	< 0,2 %	< 0,2 %
Pu-238	71 %	10 %	19 %
Am-241	79 %	18 %	3,7 %

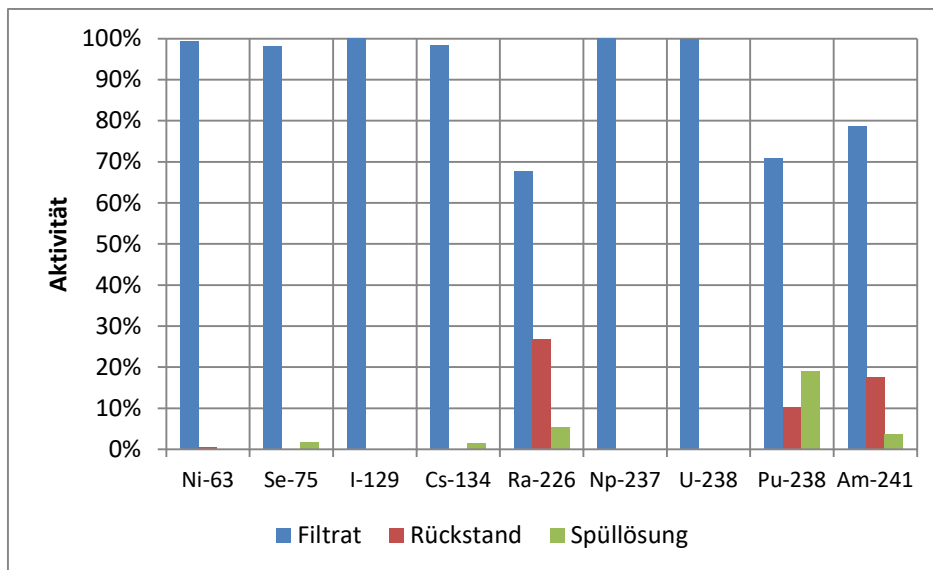


Abbildung 1: Aktivitätsverteilung in Filtrat, Rückstand und Spüllösung (an der Gefäßwand anhaftende Aktivität) in den Vorversuchen mit synthetischer Grundwasserlösung bei pH-Wert 5,0, Standzeit 2 Wochen

In den Vorversuchen wurde gezeigt, dass bei allen Radionukliden die Hauptaktivität im Filtrat vorliegt. Bei Ra-226, Pu-238 und Am-241 kommt es jedoch zu einem gewissen Radionuklidverlust durch Ausfällungen oder Wandanhaftungen, der in der Größenordnung von 20 – 30 % liegt. Dieser Befund wurde zum Anlass genommen, die Aktivitätskonzentration dieser Nuklide für die Säulenversuche entsprechend zu erhöhen.

## 2.3 Versuche

### 2.3.1 Versuch A

Ein Aliquot der für die Berieselungsversuche hergestellten dotierten synthetischen Grundwasserlösung wurde abgenommen und in einem PE-Gefäß für einige Wochen aufbewahrt. Es bildeten sich mit der Zeit sichtbare bräunliche Ausfällungen, die auf langsame chemische Reaktionen in der Lösung enthaltenen Fulvinsäure zurückzuführen sind.

Die Lösung wurde filtriert. Das Vorratsgefäß wurde mit verdünnter Salzsäure ausgespült, um an der Wand haftende Aktivität abzulösen. Filtrat, Rückstand und Spüllösung wurden analysiert. In Tabelle 2 ist die Verteilung der Aktivität in Filtrat, im abfiltrierten Rückstand und der Spüllösung (an der Gefäßwand adsorbierte Aktivität) aufgeführt und in Abbildung 2 grafisch dargestellt.

Tabelle 2: Aktivitätsverteilung in Filtrat, Rückstand und Spüllösung (an der Gefäßwand anhaftende Aktivität) in synthetischer Grundwasserlösung bei pH-Wert 5,0, Standzeit ca. 12 Wochen (Versuch A)

Nuklid	Filtrat	Rückstand	Spüllösung
Ni-63	90 %	8,5 %	1,5 %
Se-75	51 %	47 %	< 1,3 %
I-129	96 %	3,7 %	< 0,1 %
Cs-134	97 %	2,6 %	0,2 %
Ra-226	58 %	41 %	< 1,2 %
Np-237	86 %	13 %	0,6 %
U-238	64 %	35 %	0,8 %
Pu-238	18 %	72 %	10,4 %
Am-241	28 %	71 %	1,0 %

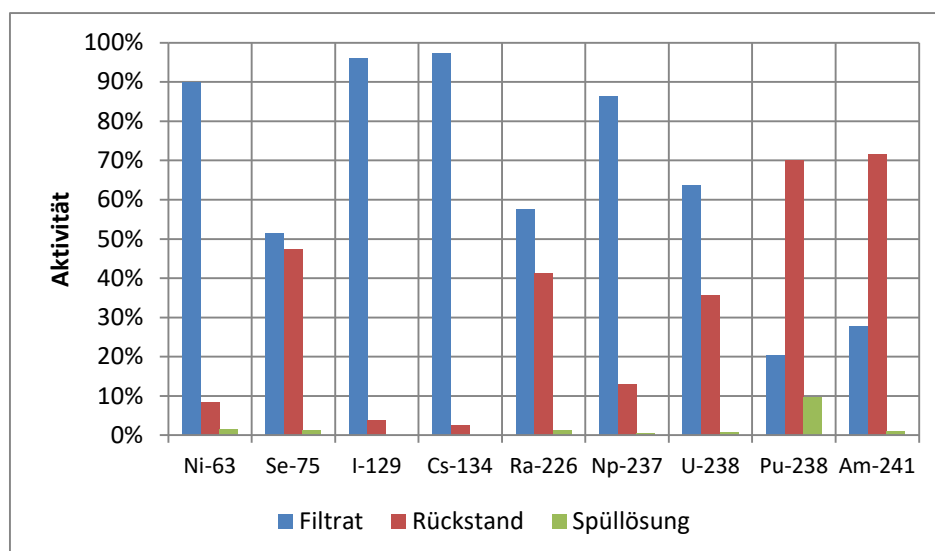


Abbildung 2: Aktivitätsverteilung in Filtrat, Rückstand und Spüllösung (an der Gefäßwand anhaftende Aktivität) in synthetischer Grundwasserlösung bei pH-Wert 5,0, Standzeit ca. 12 Wochen (Versuch A)

Es ist zu erkennen, dass bei I-129 und Cs-134 ein Aktivitätsverlust durch Ausfällung oder Wandadsorption praktisch nicht auftritt (< 5 %). Bei Ni-63 und Np-237 ist der Verlust ebenfalls klein (ca. 10 %). Bei den Nukliden Se-75, Ra-226 und U-238 finden sich bereits etwa 30 – 50 % der Aktivität im Rückstand. Dies war aus den Vorversuchen für Se-75 und U-238 so nicht zu erwarten. Bei den Transuranen Pu-238 und Am-241 kommt es zu massiven Verlusten (70 – 80 %), wobei die Aktivität vornehmlich im abfiltrierten Rückstand sitzt, bei Pu-238 jedoch auch merklich an der Gefäßwand adsorbiert wird. Vergleicht man die hier erhaltenen Ergebnisse mit denen des kürzeren Vorversuchs so zeigt sich, dass die Aktivitätsverluste für einige Nuklide mit der Zeit deutlich zunehmen.

### 2.3.2 Versuch B

In einer seit einigen Wochen in Gebrauch befindlichen Vorratsflasche mit synthetischer Grundwasserlösung aus dem Berieselungsversuch waren nach mehrfachem wöchentlichem Nachfüllen deutlich Ausfällungen zu sehen. Die Lösung wurde daraufhin nicht weiter für den Berieselungsversuch verwendet und eine frische Lösung hergestellt. Die verworfene Lösung wurde wie in Versuch A filtriert und die Flasche, in der die Lösung aufbewahrt wurde, wurde mit Säure gespült. Die drei Fraktionen (Filtrat, Rückstand, Spüllösung) wurden analysiert.

In Tabelle 3 ist die Verteilung der Aktivität in Filtrat, im abfiltrierten Rückstand und der Spüllösung (an der Gefäßwand adsorbierte Aktivität) aufgeführt und in Abbildung 3 grafisch dargestellt.

Tabelle 3: Aktivitätsverteilung in Filtrat, Rückstand und Spüllösung (an der Gefäßwand anhaftende Aktivität) in mehrfach nachgefüllter synthetischer Grundwasserlösung bei pH-Wert 5,0 (Versuch B)

Nuklid	Filtrat	Rückstand	Spüllösung
Ni-63	74 %	18 %	7,2 %
Se-75	12 %	83 %	5,5 %
I-129	80 %	19 %	1,4 %
Cs-134	94 %	4,8 %	1,0 %
Ra-226	45 %	51 %	3,6 %
Np-237	80 %	19 %	1,3 %
U-238	28 %	69 %	3,0 %
Pu-238	3,0 %	92 %	4,9 %
Am-241	3,2 %	92 %	5,0 %

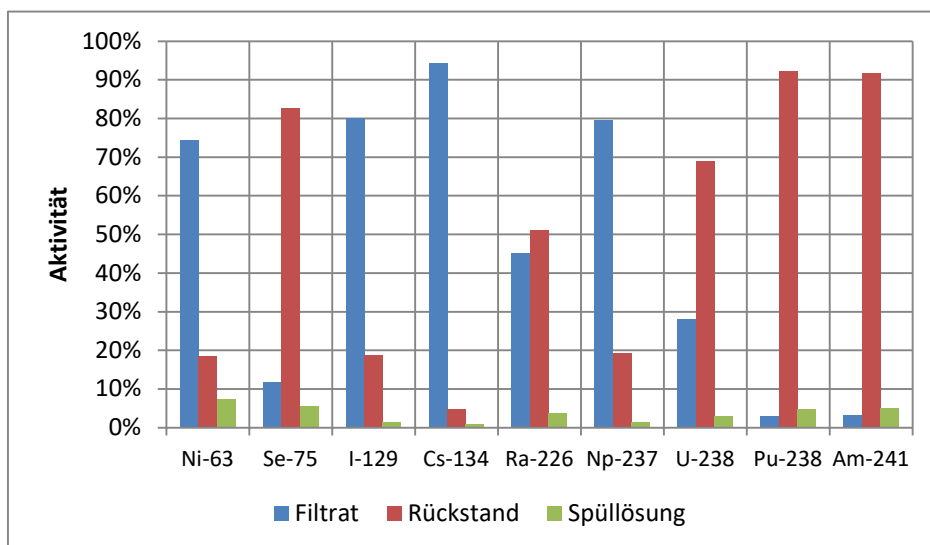


Abbildung 3: Aktivitätsverteilung in Filtrat, Rückstand und Spüllösung (an der Gefäßwand anhaftende Aktivität) in mehrfach nachgefüllter synthetischer Grundwasserlösung bei pH-Wert 5,0 (Versuch B)

Wie in Versuch A sind auch hier einige Nuklide kaum oder nur gering von Ausfällungen betroffen (Ni-63, I-129, Cs-134, Np-237). Bei den übrigen Nukliden ist der Anteil der Aktivität im Rückstand teilweise sehr hoch (Reihenfolge Ra-226 < U-238 < Se-75 < Am-241 = Pu-238). Dieser Befund ist darauf zurückzuführen, dass sich beim Nachfüllen von frischer dotierter Lösung im Laufe der Zeit immer neue Aktivitätsausfällungen entstehen, die sich in der Vorratsflasche anreichern. Wenn durch zufällige Effekte mal mehr und mal weniger Anteile des stärker aktiven Rückstandes in die Säule transportiert wird, kann dies möglicherweise Auswirkungen auf die Ergebnisse des Experiments haben.

### 2.3.3 Versuch C

Die gereinigte Vorratsflasche vom vorigen Versuch (Versuch B) wurde bis zum Versuchsende des Berieselungsversuchs verwendet, wobei verbrauchte Grundwasserlösung wöchentlich nachgefüllt wurde. Die Betriebsdauer war dabei deutlich geringer als im vorigen Versuch. Nach Abschluss des Versuchs wurden aus der nicht verbrauchten Restlösung Filtrat, Rückstand und Spüllösung wie zuvor gewonnen und analysiert.

In Tabelle 4 ist die Verteilung der Aktivität in Filtrat, im abfiltrierten Rückstand und der Spüllösung (an der Gefäßwand adsorbierte Aktivität) aufgeführt und in Abbildung 4 grafisch dargestellt.

Tabelle 4: Aktivitätsverteilung in Filtrat, Rückstand und Spüllösung (an der Gefäßwand anhaftende Aktivität) in mehrfach nachgefüllter synthetischer Grundwasserlösung bei pH-Wert 5,0 (Versuch C)

Nuklid	Filtrat	Rückstand	Spüllösung
Ni-63	80 %	4,8 %	15 %
Se-75	33 %	31 %	36 %
I-129	95 %	3,3 %	1,6 %
Cs-134	98 %	1,3 %	1,2 %
Ra-226	54 %	21 %	25 %
Np-237	88 %	6,4 %	5,4 %
U-238	67 %	15 %	18 %
Pu-238	10 %	37 %	53 %
Am-241	22 %	44 %	34 %



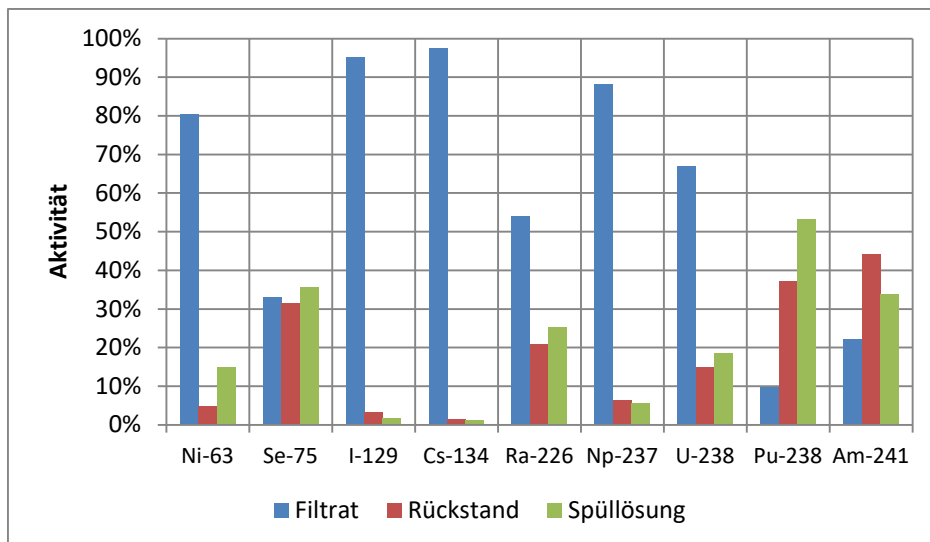


Abbildung 4: Aktivitätsverteilung in Filtrat, Rückstand und Spüllösung (an der Gefäßwand anhaftende Aktivität) in mehrfach nachgefüllter synthetischer Grundwasserlösung bei pH-Wert 5,0 (Versuch C)

Auch bei Versuch C sind die grundsätzlichen Befunde gleich: die Verluste sind bei den Nukliden Cs-134, I-129, Ni-63 und Np-237 sehr gering bis gering. Bei übrigen Nukliden sind die Verluste stärker, am deutlichsten sind die Effekte wieder bei den Transuranen Pu-238 und Am-241 ausgeprägt. Auffällig ist, dass bei diesem Versuch die Aktivität in der Spüllösung (an den Gefäßwänden adsorbierte Aktivität) deutlich stärker zu Tage tritt als bei den vorigen Versuchen. Dieser Effekt wurde am deutlichsten bei Pu-238 beobachtet. Auch in diesem Versuch ist von einer mit der Zeit stattfindenden teilweisen Aufkonzentrierung einiger Nuklide in der Vorratsflasche auszugehen.

### 3 Schlussfolgerungen

Aus den Versuchen können folgende Schlussfolgerungen für die dotierte synthetische Grundwasserlösung gezogen werden:

- Bei den Radionukliden I-129 und Cs-134 kommt es praktisch nicht zu Verlusten durch Ausfällung bzw. Wandadsorption.
- Bei Ni-63 und Np-237 sind die Verluste noch gering.
- Se-75, U-238 und Ra-226 werden mäßig stark aus der Lösung entfernt.
- Für Pu-238 und Am-241 sind die Verluste am stärksten.

Die Radioaktivitätsverluste verstärken sich mit der Zeit. Es kommt bei mehrmaligem Nachfüllen der dotierten synthetischen Grundwasserlösung zu einer Anreicherung von

Aktivität in der Vorratsflasche. Die Zunahme sichtbarer Ausfällungen der Fulvinsäure ist ein wichtiger Indikator für Aktivitätsverluste.

Möglicherweise wäre eine regelmäßige Erneuerung der Grundwasserlösung an Stelle eines einfachen Nachfüllens günstiger für die Durchführung der Säulenversuche und die Interpretation der Ergebnisse.

#### **4 Literatur**

Banik, N. L.; Buda, R. A.; Bürger, S.; Kratz, J. V.; Trautmann, N.: Sorption of tetravalent plutonium and humic substances onto kaolinite, *Radiochim. Acta* 95, 569 – 575, 2007

Buda, R. A.: Speciation of Pu(III) in the Environmental System Humic Substances-Groundwater-Kaolinite. Dissertation Universität Mainz, 2006

Křepelová, A.: Influence of Humic Acid on the Sorption of Uranium(VI) and Americium(III) onto Kaolinite. Dissertation TU Dresden, 2007

Richter, C.: Sorption of environmentally relevant radionuclides (U(VI), Np(V)) and lanthanides (Nd(III)) on feldspar and mica. Dissertation TU Dresden, 2015